

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5624206号
(P5624206)

(45) 発行日 平成26年11月12日 (2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日 (2014.10.3)

(51) Int. Cl. F I
 C O 9 J 201/00 (2006.01) C O 9 J 201/00
 C O 9 J 4/00 (2006.01) C O 9 J 4/00
 C O 9 J 11/06 (2006.01) C O 9 J 11/06
 C O 9 J 133/00 (2006.01) C O 9 J 133/00
 C O 9 J 175/04 (2006.01) C O 9 J 175/04

請求項の数 23 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-501931 (P2013-501931)
 (86) (22) 出願日 平成23年3月31日 (2011.3.31)
 (65) 公表番号 特表2013-527860 (P2013-527860A)
 (43) 公表日 平成25年7月4日 (2013.7.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2011/000495
 (87) 国際公開番号 W02011/121303
 (87) 国際公開日 平成23年10月6日 (2011.10.6)
 審査請求日 平成25年10月9日 (2013.10.9)
 (31) 優先権主張番号 10003556.7
 (32) 優先日 平成22年3月31日 (2010.3.31)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 511074833
 ルミナ アドヒージブ アーバー
 スウェーデン国 エスー412 65 ヨ
 ーテポリ バルベリウエイ 2A
 (74) 代理人 100095267
 弁理士 小島 高城郎
 (74) 代理人 100124176
 弁理士 河合 典子
 (74) 代理人 100146950
 弁理士 南 俊宏
 (72) 発明者 ツウニウス、マット
 スウェーデン国、エスー412 65 ヨ
 ーテポリ、バルベリウエイ 2A、ルミナ
 アドヒージブ アーバー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 転換可能接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

乾燥後に第1の状態となり、紫外光又は可視光への曝露に応じて前記第1の状態から第2の状態に転換可能な組成物であって前記第1の状態から前記第2の状態への転換後に該組成物の引き剥がし強度の低下を生じる転換可能感圧性接着剤組成物において、

前記組成物の重量に基づいた重量割合にて、

ポリアクリレート、ポリウレタン及びポリシリコンからなる群から選択される20%～98%のベース接着剤ポリマーの成分と、

不飽和化合物でありかつ前記組成物を転換させるためにフリーラジカル重合によりそれ自身が架橋して硬化可能である、前記ベース接着剤ポリマーに対して結合していない2%～80%の硬化性分子と、

紫外光又は可視光への曝露に応じて前記硬化性分子のフリーラジカル重合を開始させる0.05%～10%の光開始剤と、を含む混合物を備え、

前記ベース接着剤ポリマーの重量割合は、その乾燥重量に基づいて算出され、

前記組成物は、転換前の凝集力をFINAT試験法No.18によって計測される5N/12.7×12.7mm～100N/12.7×12.7mmの動的剪断力に対応する凝集力とするべく、前記ベース接着剤ポリマーを乾燥中に内部架橋させるために、フリーラジカル重合以外の機構により硬化可能な内部架橋剤を含み、かつ、

前記接着剤ポリマーは、前記内部架橋剤と反応できる官能基を有するとともに、前記組成物の転換のための内部結合した硬化性基をもたないことを特徴とする、

10

20

転換可能感圧性接着剤組成物。

【請求項 2】

前記組成物の重量に基づいた重量割合にて、

40%～98%のベース接着剤ポリマーと、

2%～60%の硬化性分子と、

0.5%～5%の光開始剤と、を含む混合物を備えた

請求項 1 に記載の転換可能感圧性接着剤組成物。

【請求項 3】

前記組成物の重量に基づいた重量割合にて、

60%～95%のベース接着剤ポリマーと、

5%～40%の硬化性分子と、

0.5%～5%の光開始剤と、を含む混合物を備えた

請求項 1 又は 2 に記載の転換可能感圧性接着剤組成物。

【請求項 4】

前記組成物の重量に基づいた重量割合にて、

70%～85%のベース接着剤ポリマーと、

15%～30%の硬化性分子と、

1%～3%の光開始剤と、を含む混合物を備えた

請求項 1～3 のいずれかに記載の転換可能感圧性接着剤組成物。

【請求項 5】

前記ベース接着剤ポリマーの湿潤重量に基づいた重量割合にて 0.1～6%の内部架橋剤を含む請求項 1～4 のいずれかに記載の転換可能感圧性接着剤組成物。

【請求項 6】

前記ベース接着剤ポリマーは、混合物である、請求項 1～5 のいずれかに記載の転換可能感圧性接着剤組成物。

【請求項 7】

前記ベース接着剤ポリマーは、ポリアクリレートである請求項 1～6 のいずれかに記載の転換可能感圧性接着剤組成物。

【請求項 8】

前記硬化性分子は、1 個より多い不飽和サイトを有する、請求項 1～7 のいずれかに記載の転換可能感圧性接着剤組成物。

【請求項 9】

前記硬化性分子は、3 又はそれ以上の複数の官能基を有する、請求項 8 に記載の転換可能感圧性接着剤組成物。

【請求項 10】

前記硬化性分子が、アルコール、グリコール、ペンタエリトリール、トリメチルプロパン、グリセロール、脂肪族エポキシド、ビスフェノール A を含む芳香族エポキシド、脂肪族ウレタン、シリコーン、ポリエステル及びポリエーテルのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル、及びそれらのエポキシレート種又はプロポキシレート種、並びにそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1～9 のいずれかに記載の転換可能感圧性接着剤組成物。

【請求項 11】

前記光開始剤は、チタノセン光開始剤；チオニン／トリエタノールアミンを含む染料／助開始剤系；染料／ホウ酸塩系；染料／パーオキサイド系及び、カンフルーキノン／第三級アミンを含む 1, 2-ジケトン／助開始剤系からなる群から選択される、請求項 1～10 のいずれかに記載の転換可能感圧性接着剤組成物。

【請求項 12】

前記光開始剤は可視光に対して反応する、請求項 1～11 のいずれかに記載の転換可能感圧性接着剤組成物。

【請求項 13】

転換後の引き剥がし力の低下が30%～98%である、請求項1～12のいずれかに記載の転換可能感圧性接着剤組成物。

【請求項14】

転換後の引き剥がし力の低下が50%～95%である、請求項13に記載の転換可能感圧性接着剤組成物。

【請求項15】

請求項1～14のいずれかに記載の転換可能感圧性接着剤組成物の製造方法であって、前記ベース接着剤ポリマーの成分と、前記硬化性分子と、前記光開始剤と、前記内部架橋剤を暗条件又は赤色光条件下で30～60分間、10℃～40℃の温度にて攪拌するステップを有する、転換可能感圧性接着剤組成物の製造方法。

10

【請求項16】

前記攪拌温度が室温である、請求項15に記載の転換可能感圧性接着剤組成物の製造方法。

【請求項17】

80℃～150℃で乾燥するステップを有する、請求項15又は16に記載の転換可能感圧性接着剤組成物の製造方法。

【請求項18】

前記組成物の溶液を、剥離手段の上に拡げるステップと、それを乾燥させるステップと、を有する請求項15又は16に記載の転換可能感圧性接着剤組成物の製造方法。

【請求項19】

20

請求項1～14のいずれかに記載の転換可能感圧性接着剤組成物を、接着性ドレッシング材のバックング層にコーティングすることを含む接着性ドレッシング材の製造方法。

【請求項20】

請求項1～14のいずれかに記載の転換可能感圧性接着剤組成物を、少なくとも1つの表面にコーティングされたバックング層を備えた接着剤製品。

【請求項21】

前記バックング層は、光遮蔽層と、透明又は半透明層と、を有する請求項20に記載の接着剤製品。

【請求項22】

前記バックング層は、除去可能な光遮蔽層と、前記接着剤組成物の層と前記光遮蔽層との透明又半透明層と、を有する請求項21に記載の接着剤製品。

30

【請求項23】

医療用接着性ドレッシング材である、請求項20～22のいずれかに記載の接着剤製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は接着剤に関し、特に、粘着状態から非粘着状態又は低粘着状態へ「転換可能」である感圧性接着剤に関し、その転換した接着剤は、転換前の引き剥がし強度に比べて引き剥がし強度が低下している。さらに本発明は、転換可能接着剤を製造する方法及び転換可能接着剤を備えた製品に関する。

40

【背景技術】

【0002】

特に、本発明は、脆弱な表面に対する強力な接着が必要とされる状況における有利性を実現する。その後、その脆弱な表面を開放することが必要となったとき、接着剤が低粘着状態に転換可能であり、脆弱な表面を傷つけることなく取り除くことができる。

【0003】

所与の接着剤製品、例えば接着性の外科用又は医療用のドレッシング材及び包帯等は、通常、感圧性接着剤の層を備えている。しかしながら、汎用的な接着性ドレッシング材及び／又は包帯を患者の皮膚から取り除くとき、患者に対して局所的な外傷や痛みを与えてしまうことがしばしばある。このことは特に、接着性ドレッシング材を身体の一部に

50

繰り返し長期間に亘って適用することを必要とする、例えばストーマ等の長期病状を有する患者に当てはまる。さらに、脆弱な皮膚をもつ患者、特に老人や子供にも当てはまる。

【0004】

従って、接着性ドレッシング材において、例えば、接着剤の引き剥がし強度を低下させることができ、よってドレッシング材の除去の際に汎用的な接着剤を用いたドレッシング材に比べて患者の皮膚に与える局所的な外傷を低減するようなものの必要性が認識されている。さらに、引き剥がし強度の低下が、例えば数秒から数分といった比較的短時間のうちに、制御された方法で得られることの必要性も認識されている。

【0005】

簡便とするために、「転換可能」という用語は、粘着状態から非粘着状態又はより正確には低粘着状態へ変化することができる接着剤を称するために用いることとする。「低粘着」という表現が相対的な語であることを踏まえ、ここでは、その接着剤がその粘着状態から転換した後には到達する最小の粘着性の状態を意味するものとして定義することとする。引き剥がし強度の低下は、大きい場合で99%、小さい場合で30%となる場合がある。通常、引き剥がし強度の低下は、70%と90%の間である。

10

【0006】

公知の転換可能接着剤の例は、特許文献1、特許文献2、特許文献3及び特許文献4に見ることができ、それらは、水との接触によってより低い粘着性となる、すなわち転換可能接着剤を開示している。しかしながら、このような接着剤は、創傷用ドレッシング材に用いられかつ患者の外傷が乾燥を維持する必要がある場合には不適切である。

20

【0007】

紫外線転換可能接着剤は、特許文献5、特許文献6、特許文献7、特許文献8及び特許文献9に開示されている。これらの文献に開示された接着剤は、高い線量の紫外線照射を必要とする上、皮膚接触を必要とする医療用途に用いる場合に危険とみなされる光開始剤とともに用いる必要がある。患者を多量の紫外線照射に曝すことは望ましくないため、これらの特許文献は、低線量の紫外線照射又はより好適には可視光照射に曝すことによる引き剥がし強度の低下を生じ得る転換可能接着剤に対する要望を満足しない。

【0008】

特許文献10、特許文献11及び特許文献12は、特に可視光に曝されたときに転換可能な、すなわち可視光転換可能であるか又は低線量の紫外光に対して転換可能である接着剤を開示している。これらの文献に記載された可視光転換可能又は低線量紫外光転換可能の接着剤は、一般的に、アルキルアクリレート、アクリル酸、及び／又は、結合された硬化性部分により"修飾された"すなわち官能基化されたフリーラジカル重合可能なビニル部分の共重合体をベースとするアクリル系接着剤を有する。いわば、接着剤の骨格が、硬化性部分と化学的に結合することにより1つの化学結合を形成する。内部結合した硬化性部分の典型的なものは、アントラセン、シンナマート、マレイミド、クマリン、アクリレート及び／又はメタクリレートである。

30

【0009】

特許文献13は、365nmにおける少なくとも1, 000 mol⁻¹・cm⁻¹のモル吸光係数と長波長側で少なくとも420nmの最大吸収波長をもつ光開始剤と、光伝送ベースフィルム上に配置された組成物層をもつ接着シートと、を有する紫外線硬化性感圧性接着剤組成物を開示している。感圧性接着剤シートは、低線量又は短時間であっても紫外線に曝すことにより硬化可能である。このことは、半導体ウェハの処理、固定又は表面保護のためのシートとしての省エネルギーと生産性の向上に寄与する。

40

【0010】

特許文献14は、例えば紫外線照射又は電子ビーム等のイオン照射などの照射により硬化可能な接着剤を有する接着テープであって、照射伝搬基板上に形成された照射硬化性接着層を備えた接着テープを開示している。照射硬化性接着層は、アクリル系接着剤と、炭素-炭素二重結合をもつ化合物と、シリコンアクリレート化合物とから構成されている。照射硬化性テープは、ダイレクトピックアップシステムを採用する半導体ウェハ、セラ

50

ミクス及びガラスの製造のための処理ステップに用いることができる。

【0011】

特許文献15は、側鎖にエネルギービーム重合可能基をもつ少なくとも2つのエネルギービーム硬化性共重合体を含むエネルギービーム硬化性感圧性接着剤組成物を開示する。この接着剤組成物は、エネルギービームによる照射前に十分な接着強度を有し、照射によって、引き剥がし後に被着物上に残る接着剤残渣の量が極めて少量となるような程度まで硬化可能である。この組成物は、膨張ステップにおける優れた膨張性とピックアップ時における優れた認識性を確保する。さらに、この組成物は、膨張ステップの実行にも拘わらず、結合ステップにおけるピックアップ強度が極めて低いことから、作業効率が高い。

【0012】

特許文献16は、アクリル系共重合体(A)、エネルギービーム重合可能ウレタンアクリレートオリゴマー(B)、及び各分子中に1つのアクリロイル基又はメタクリロイル基をもつエネルギービーム重合可能化合物(C)を含む感圧性接着剤組成物を開示している。この組成物はさらに、必要に応じて、可塑剤(D)、架橋剤(E)及び／又は光重合開始剤(F)を含むことが好適である。感圧性接着剤組成物は、エネルギービーム照射前の十分な感圧性接着力及び初期粘着力を有し、かつ、その接着強度は、照射後にはその弾性を維持しつつ急激に低下する。感圧性接着剤組成物は、ダイシングに続く膨張ステップにおける優れたチップ配向性を確保するとされている。

【0013】

特許文献17は、重量割合にて、約0.1%～約15%の光開始剤と、約10%～約80%の側鎖アクリレート官能基をもつポリウレタン樹脂と、0～約70%までのアクリレートモノマーと、約0.1%～約25%のアクリル化ポリブタジエン成分と、0～約50%の粘着剤と、を含む紫外線硬化性感圧性接着剤組成物を開示する。このような組成物は、重合機構を極めて低い T_g のビニル基終端ゴムにカプリングすることにより、 T_g の高いオリゴマー又はポリマーの効率的な架橋を可能とする。しかしながら、この文献に開示された組成物は、組成物中の硬化性種の官能基が粘着状態から非粘着状態への転換をもたらす十分な架橋を生じないようになっているために、転換可能ではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】 米国特許第5,032,637号明細書

【特許文献2】 米国特許第5,352,516号明細書

【特許文献3】 米国特許第4,331,576号明細書

【特許文献4】 米国特許第5,182,323号明細書

【特許文献5】 米国特許第4,286,047号明細書

【特許文献6】 米国特許第4,968,559号明細書

【特許文献7】 米国特許第5,118,567号明細書

【特許文献8】 米国特許第5,187,007号明細書

【特許文献9】 特許第3043988号明細書

【特許文献10】 欧州特許第0863775号明細書

【特許文献11】 米国特許第6,184,264号明細書

【特許文献12】 米国特許第6,610,762号明細書

【特許文献13】 米国特許出願公開第2004/0019127号公報

【特許文献14】 米国特許第4,999,242号明細書

【特許文献15】 米国特許第5,942,578号明細書

【特許文献16】 米国特許第5,955,512号明細書

【特許文献17】 米国特許第5,747,551号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

内部結合した硬化性基により官能基化された接着剤の使用に関連する1つの問題は、合成の困難さである。幾つかの従来技術で官能基化された接着剤の重合は、次のことを行うために多数の溶媒を使用する必要がある。

(a) 医療用接着剤として使用されるべき、十分に高分子量かつ低モノマー濃度であるポリマーを製造すること。

(b) 官能基化する部分とポリマー主鎖との間の反応を行わせること。

【0016】

多数の溶媒を必要とし、それ故に溶媒交換ステップを必要とする接着剤製造プロセスは、複雑で、時間がかかりかつ高価となる。さらに、廃溶媒の廃棄に関する環境問題もある。

10

【0017】

内部結合していない硬化性基により官能化された接着剤に関連する別の問題は、硬化性分子が接着剤ポリマーに混合されたときに生じる凝集力の低下である。基本ポリマー主鎖が、目的とする用途において許容される凝集力を有している場合、非結合硬化性分子の添加が凝集力を低下させる結果、転換可能接着剤組成物を適用された製品が冷クリープにより動く可能性があり、所定の位置に固定されないこととなる。このことは特に、創傷用ドレッシング材において不適切であり、特に患者の柔軟性のある身体の部分に適用されるとき、クリープのために、接着剤がパッキング層なしに皮膚上に露出されることとなり、その結果、皮膚上に汚れた残渣が数日間残されることになる。

20

【0018】

[粘着性と剪断保持性のバランス]

感圧性接着剤(PSA)に使用される接着剤は、粘弾性材料であり、粘性と弾性の双方を有することを意味する。高粘着性(高引き剥がし性)PSAは、その粘性により支配されており、流動して、これが適用される表面上の凹部をよく濡らしかつ充填する。このことは、このPSAが高い引き剥がし抵抗値を呈するのみでなく、長期間に亘る剪断力が負荷されたときに流れることを意味する。一方、弾性が支配的であるPSAは、経時的に剪断力によく耐え得るが、これが適用された表面上でよく流れずかつ表面を濡らさないために、引き剥がしに対する抵抗力は低くなる。このことは、PSAの形成時に、意図された製品仕様を満足する上で、粘着性とそれに対応する剪断保持性のバランスが重要であることを意味する。PSAの粘着性と剪断保持性のバランスは、ポリマー鎖の長さ、分子内力、分子内絡み合い等に依存するので、異なるPSAは、異なる粘着性-剪断保持性の挙動を示すこととなる。例えば、水系アクリル系接着剤は、一般的に、溶媒系アクリル系接着剤よりも粘着性-剪断保持性バランスが劣っている。異なるPSA含有製品は、その意図された用途により異なる要求、例えば適用時間すなわち抵抗時間、大きさ、印加される剪断力及び引き剥がし力等、を有するので、粘着性-剪断保持性のバランスを制御することは極めて重要である。

30

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明は、公知の転換可能感圧性接着剤システムにおける上述した欠点に鑑み、上述した粘着性-剪断保持性のバランスを考慮してなされたものである。本発明は、以下の利点を提供する。

40

【0020】

(1) 混合物の成分を変更することにより、又は、混合物の成分濃度を変更することにより、新規接着剤ポリマーを合成するよりも、より容易かつより速やかに、転換割合%、転換時間、引き剥がし強度、凝集力、等の性能の調整が行われる。

(2) 混合物に基づいた転換可能PSAの製造時間が数時間であり、一方、従来技術に記載した転換可能接着剤ポリマー化合物を合成する製造時間は数日間である。

(3) 内部結合の硬化性基をもつ転換可能接着剤化合物で得られる硬化性基に比べ、混合物に基づいた転換可能PSAにおいてはより多くの硬化性基を用いることにより、転換時間が数分から数秒に低下する一方で、粘着性の大幅な低下が得られる。

50

(4) 硬化性基の濃度をより高くすることにより、最も高価な成分である光開始剤の濃度を、従来技術の転換可能接着剤で必要な光開始剤の量に比べて著しく低減できる。

(5) 本発明による転換可能PSAは、比較的低価格の市販の成分材料を用いて調製することができる。転換可能PSAの最終コストは、内部結合硬化性基と合成された転換可能接着剤ポリマー化合物に比べて格段に低い。

(6) 混合物に基づいた転換可能PSAの製造の危険性は、内部結合硬化性基と合成された転換可能接着剤ポリマー化合物に基づいたものに比べて遙かに少ない。なぜなら、混合は、いかなる化学反応も起こらない周囲温度の下で行われるからである。このことは、製造容器内のゲル化や発熱反応の暴走のリスクを最低限とする。

【0021】

本発明の一実施形態は、多数の溶媒を使用すること無く製造することができる改良された転換可能接着剤形態を提供する。本発明の一実施形態は、公知の転換可能接着剤システムに比べて比較的短時間で粘着状態から非粘着状態への変化を行う改良された転換可能接着剤システムを提供する。本発明の一実施形態は、可視光に曝すことによってかつ紫外光照射に曝す必要なく粘着状態から非粘着状態への変化を行う改良された転換可能接着剤システムを提供する。

【0022】

第1の状態において、本発明は、乾燥後に第1の状態となり、紫外光又は可視光への曝露に応じて前記第1の状態から第2の状態に転換可能な組成物であって前記第1の状態から前記第2の状態への転換後に該組成物の引き剥がし強度の低下を生じる転換可能感圧性接着剤組成物において、前記組成物の重量に基づいた重量割合にて、ポリアクリレート、ポリウレタン及びポリシリコンからなる群から選択される20%～98%のベース接着剤ポリマーの成分と、不飽和化合物でありかつ前記組成物を転換させるためにフリーラジカル重合によりそれ自身が架橋して硬化可能である、前記ベース接着剤ポリマーに対して結合していない2%～80%の硬化性分子と、紫外光又は可視光への曝露に応じて前記硬化性分子のフリーラジカル重合を開始させる0.05%～10%の光開始剤と、を含む混合物を備え、前記ベース接着剤ポリマーの重量割合は、その乾燥重量に基づいて算出され、前記組成物は、転換前の凝集力をFINAT試験法No.18によって計測される5N/12.7×12.7mm～100N/12.7×12.7mmの動的剪断力に対応する凝集力とするべく、前記ベース接着剤ポリマーを乾燥中に内部架橋させるために、フリーラジカル重合以外の機構により硬化可能な内部架橋剤を含み、かつ、前記接着剤ポリマーは、前記内部架橋剤と反応できる官能基を有するとともに、前記組成物の転換のための内部結合した硬化性基をもたない。凝集力は、転換可能PSAが目的とする用途によっては30N/12.7×12.7mmより顕著に大きい場合がある。好適には、ベース接着剤ポリマーと硬化性分子は乾燥時に互いに可溶であるが、乾燥時に接着剤と硬化性分子が互いに非可溶であるか又は部分的にのみ可溶である場合であって硬化性分子が接着剤中に均一に分散している場合にもなお良好な結果が得られる。

【0023】

組成物の凝集力は、接着剤ポリマー主鎖の凝集力を制御することにより決定され、そしてこれは、主鎖を部分的に架橋させることにより行われる。

【0024】

例えばN-メチロールアクリルアミド、N-(イソブトキシメチレン)アクリルアミド、メチルアクリルアミドグリコレートメチルエーテル(全て0.5～5%)のモノマー、又は、例えばZr、Al若しくはFe(ポリマー重量の2%まで)のアセチルアセトネートである金属キレートと、ポリマー主鎖に組み込むことにより、架橋が得られる。ポリマー主鎖は、基板上に拡げた後、乾燥させる間に架橋する。

【0025】

Al及びTiのアセチルアセトネート並びに類似の化合物もまた、重合ステップの後にポリマー重量の0.1%～2%の間の濃度で添加され、乾燥ステップの間にポリマー主鎖中のカルボキシル基を利用することにより内部架橋剤として用いることができる。

10

20

30

40

50

【0026】

トルエンジイソシアネート (TDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (TMDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、又はイソホロンジイソシアネート (IPDI) 等の多官能性イソシアネートは、ポリマー重量の約1%までの濃度で添加されることで、異なるポリマー主鎖の水酸基又はカルボキシル基を化学的に内部架橋させるために用いることができる。

【0027】

さらに、ポリマー主鎖中のカルボキシル基と、(6%まで) 添加された例えばヘキサメトキシメチルメラミン、メトキシメチルメチロールメラミン、メトキシメチルエトキシメチルベンゾグアナミン、テトラブトキシメチルグリコルリル、ブトキシメチルメチロール

10

【0028】

尿素である、メラミン、ベンゾグアナミン、グリコルリル、尿素誘導体等のアミノ樹脂との間で内部架橋が得られる。

【0029】

さらに、所望するバランスを得るために、高い凝集力をもつ1又は複数のポリマーを、低い凝集力をもつ1又は複数のポリマーと混合することも可能である。

【0030】

さらに、架橋は、効果的な転換のために重要である。従って、接着剤組成物の凝集力を制御するために行われるタイプの架橋と、転換を生じさせるタイプの架橋とを区別することが必要である。前者の場合、接着剤の凝集力を制御するための架橋は、内部架橋剤、すなわち接着剤ポリマー主鎖材料とともに供給されるかその一部を形成する架橋剤を用いて実現される。後者の場合、転換のための架橋は、可視光又は紫外光により誘導される硬化性分子の硬化により実現され、ベース接着剤ポリマー主鎖の絡み合う3次元ポリマーネットワークを形成することにより、その可動性及び自由体積を低減させる。好適には、混合物中に存在するベース接着剤ポリマーの量は、重量にて20%~98%、より好適には重量にて40%~90%、最も好適には重量にて50%~70%である。好適には、混合物中の硬化性分子の割合は、重量にて2%~80%の範囲、より好適には重量にて10%~60%の範囲、最も好適には重量にて30%~50%の範囲である。好適には、混合物中

20

30

【0031】

ベース接着剤ポリマーについての重量割合は、その乾燥重量により表されており、市販されているバルク接着剤中に通常存在するであろう溶媒は除外されている。

【0032】

所与の例においては、ベース接着剤ポリマーの重量割合が、次の下限点(この点を含む)の1つから、次の上限点(この点を含む)の1つまでである。下限点は、20%、30%、40%、50%、60%及び70%である。上限点は98%、95%、90%、及び85%である。所与の例においては、硬化性分子の重量割合が、次の下限点(この点を含む)の1つから、次の上限点(この点を含む)の1つまでである。下限点は、2%、5%、10%及び15%であり、上限点は80%、70%、60%、50%、40%及び30%である。所与の例においては、光開始剤の重量割合が、次の下限点(この点を含む)の1つから、次の上限点(この点を含む)の1つまでである。下限点は、0.05%、0.1%、0.2%、0.5%及び1.0%である。上限点は、10%、5%、4%及び3%である。

40

【0033】

付随的組成成分としては、1又は複数の安定剤、粘着剤、光散乱粒子、殺菌剤、着色剤

50

、湿潤剤等がある。

【0034】

接着剤成分は、コアすなわち核から延びるポリマー鎖をもつ親水コロイドでもよく、そして接着剤と硬化性分子が乾燥時に互いに可溶であるという場合は、硬化性分子とポリマー鎖が互いに可溶であるという意味と理解すべきである。親水性コロイドをベースとするドレッシング材は、皮膚及び外傷の治療に用いられる。最初に皮膚に当てられたとき、乾燥した親水コロイドは、皮膚に対して僅かだけ接着性があるが、皮膚から速やかに吸水し、より粘着性となる。

【0035】

本発明の転換可能接着剤組成物の調製方法は、極めてシンプルである。接着剤成分、硬化性分子（モノマー及び／又はオリゴマー）及び光開始剤が混合され、好適には暗条件又は赤色光条件下で約30～60分間、最も簡便には室温にて一緒に攪拌される。混合物はさらに、内部架橋剤を含む。内部架橋剤は、ベース接着剤の一部として含まれてもよく、例えば、内部架橋剤をもつベース接着剤を常備品として供給する商用品製造業者から得られる。これに替えて、内部架橋剤が、ベース接着剤とは別個の成分として供給されてもよい。内部架橋剤は、混合物に対して溶液として添加されてもよい。接着剤成分は、通常、溶液（通常、重量で40%～60%の固形分）で供給される。接着剤の溶媒は、内部架橋剤を溶解するための適切な溶媒であってもよい。硬化性分子は、通常、無溶媒であるが、高粘度の幾つかの硬化性分子は、溶媒中で搬送してもよく、その溶媒は内部架橋剤を安定させる作用もある。光開始剤は、通常固体であり、このシステムにおいて溶解及び／又は分散させることが最も困難な成分である。

【0036】

全体の混合に続いて、得られた組成物を、乾かないうちに例えば通常約60 µmの所定の厚さの剥離ライナー上に広げ、その後、室温にて約10分間放置する。剥離ライナーは、表面にシリコン化合物が化学的に結合した、ポリエチレンコーティングされた紙でもよい。その後、広げられた接着剤は、さらに約80～150℃で3～10分間乾燥させられる。必要であれば、これより僅かに高温かつこれより長い乾燥時間としてもよい。乾燥後、広げられた接着剤の厚さは、通常、約30 µmとなる。

【0037】

乾燥した接着剤は、その後、引き剥がし強度及び転換の評価のために担体フィルム上に移される。

【0038】

これに替えて、乾燥した接着剤は、例えば、任意に孔あきでもよいポリエチレン若しくはポリウレタンフィルムの網、又は、織布又は不織布である布の材料に移されてもよい。

【0039】

医療用ドレッシング材又は類似の用途のために、接着剤組成物は、形状付けされた本体、薄い壁又はコーティングを形成することができるポリマーから選択してもよい。適切なポリマーは、生物学的に薬学的に適合性があり、低アレルギー性であり、ドレッシング材が接触する体液又は体組織に可溶かつ親和性がある。

【0040】

接着剤ポリマー層を担持する光透過材料の例は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／エチルアクリレート共重合体、エチレン／ビニルアセテート共重合体、シリコンエラストマー、特に医療用のポリジメチルシロキサン、ネオプレンゴム、ポリイソブチレン、ポリアクリレート、ポリ塩化エチレン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、架橋ポリメタクリレートポリマー（ヒドロゲル）、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、ブチルゴム、エピクロロヒドリンゴム、エチレンビニルアルコール共重合体、エチレンビニルオキシエタノール共重合体；例えばポリシロキサンーポリカーボネート共重合体、ポリシロキサンポリエチレンオキサイド共重合体、ポリシロキサンーポリメタクリレート共重合体、ポリシロキサンーアルキレン共重合体（例えばポリシロキサンーエチレン共重合体）、ポリシロキ

サン-アルキレンシラン共重合体（例えばポリシロキサン-エチレンシラン共重合体）等のシリコン共重合体；例えばメチル若しくはエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、及びセルロースエステル等のセルロースポリマー；ポリカーボネート；ポリテトラフルオロエチレン；等を含む。

【0041】

接着剤は、水溶性でもよいが、ほとんどの場合はエチルアセテート、ヘキサン、トルエン、アセトン等の有機溶媒に可溶であり、よって有機溶媒の溶液として市販される。好適な接着剤はポリアクリレート、ポリウレタン及びポリシリコンである。特に好適なものはポリアクリレートである。ポリアクリレートという用語は、アクリレート、メタクリレート及びアクリレート共重合体の接着剤を意味する。実際、アクリレート共重合体の接着剤は、最も好適であり、例えばアルキルアクリレート共重合体である。ポリアクリレートに最も一般的に用いられるモノマーは、ブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート及びアクリル酸である。それらは単体又は混合物で用いられ、混合物におけるそれらの相対割合は、実現されるべき透水性、粘弾性特性、 T_g 等により選択される。

10

【0042】

架橋は、例えばN-メチロールアクリルアミド、N-(イソブトキシメチレン)アクリルアミド、メチルアクリルアミドグリコレートメチルエーテル（全て0.5～5%）のモノマー、又は、例えばZr、Al若しくはFe（ポリマー重量の2%まで）のアセチルアセトネートである金属キレートと、ポリマー主鎖に組み込むことにより、架橋が得られる。ポリマー主鎖は、基板上に拵げた後、乾燥させる間に架橋する。

20

【0043】

Al及びTiのアセチルアセトネート及び類似の化合物は、重合ステップの後に、ポリマー重量の0.1～3%の濃度で添加することもでき、乾燥ステップ中にポリマー主鎖のカルボキシル基を利用した内部架橋剤として用いられる。

【0044】

TMDI、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多官能基イソシアネートは、ポリマー重量の5%までの濃度、例えば1%で添加され、異なるポリマー鎖のヒドロキシル基又はカルボキシル基を化学的に内部架橋させるために用いられることができる。

【0045】

内部架橋は、ポリマー主鎖中のカルボキシル基と、（6%まで）添加された例えばヘキサメトキシメチルメラミン、メトキシメチルメチロールメラミン、メトキシメチルエトキシメチルベンゾグアナミン、テトラブトキシメチルグリコリル、ブトキシメチルメチロール尿素である、メラミン、ベンゾグアナミン、グリコリル、尿素誘導体等のアミノ樹脂との間で得ることもできる。

30

【0046】

上述した架橋はさらに、ポリカルボジイミド又は多官能性プロピレンイミンを用いて得ることができる。

【0047】

組成物の接着剤成分として用いられる主鎖の接着剤ポリマーは、内部架橋剤と化学的又は物理化学的に反応できる官能基を含まなければならない。これはさらに、（内部結合しない）硬化性分子と混合される。内部架橋の機構は、フリーラジカル機構であってはならない。なぜなら、それは転換のための架橋を生じさせるために用いられる機構だからである。

40

【0048】

好適には、硬化性分子及び接着剤は、乾燥状態で、すなわち溶媒なしで互いに可溶である。これに替えて、接着剤と硬化性分子が乾燥状態で互いに可溶でない又は部分的にのみ可溶である場合は、組成物中に均一に分散している。通常、接着剤（すなわち接着剤の混合物が用いられる場合のベース接着剤）は、ポリアクリレート、ポリウレタン及びシリコン接着剤から選択される。

50

【0049】

最も広い意味では、いかなる汎用的な既知の不飽和化合物も、硬化性分子として使用可能であり、好適例では単体又は混合物で用いられるが、硬化性分子は、アルコール、グリコール、ペンタエリトリール、トリメチルプロパン、グリセロール、脂肪族エポキシド、ビスフェノールAエポキシドを含む芳香族エポキシド、脂肪族ウレタン、シリコーン、ポリエスエル及びポリエーテルのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル、並びにこれらのエトキシレート種又はプロポキシレート種等である。

【0050】

硬化性分子は、1より多い、すなわち単官能基よりも多い不飽和サイトを有する。3又はそれ以上の、好適には4より多い多官能基は特に効果的である。なぜなら、このタイプの硬化性分子は、後述するように転換の重要な特徴である高度に架橋した3次元ポリマーネットワークを形成することができるからである。さらに、多官能基を有する多くの硬化性分子は、通常、妥当な価格で入手可能である。

10

【0051】

ラジカル開始剤は、望ましい条件下でラジカル種を生成可能ないかなる種でもよいが、好適例は、硬化性分子中でラジカル重合反応を促進するために、例えば可視光などの穏やかな条件下でラジカル反応を開始できる光開始剤である。結果的に、光開始剤が可視光への暴露により活性化させられると、硬化性分子が他の硬化性分子と化学結合を形成することにより、ポリマー架橋を生成する。このような架橋の効果は、接着剤ポリマー鎖を絡み合わせる3次元ポリマーネットワークを構築することであり、それによりそれらの可動性と自由体積を低減する。これに替えて光開始剤は、長波長紫外線の穏やかな条件下でラジカル種を生成してもよい。

20

【0052】

多官能基を有する硬化性分子は、高度に架橋した3次元ポリマーネットワークを容易に構築できるので、良好な転換特性を呈する。接着剤の接着強度が低下し、粘着性が少なくなることにより、それが付着している表面からより容易に引き剥がすことが可能となる。

【0053】

接着剤混合物は、好適にはさらに、保存中の硬化性分子の自発的架橋を防止するために添加された安定剤を含む。このような安定剤の例は、4-メトキシフェノール（ヒドロキノンモノメチルエーテルと称されることもある）及び2, 4-ジ-tert-ブチル-メトキシフェノール、又は1-ピペリジニロキシ-4, 4'-[(1, 10-ジオキソ-1, 10-デカンジイル)ビス(オキシ)]ビス[2, 2, 6, 6-テトラメチル]及びペンタエリトリールテトラキス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)等のヒドロキノンである。

30

【0054】

接着剤混合物はさらに、光増感剤を含んでもよい。増感種はしばしば、開始剤とは異なるスペクトル部分のエネルギーを吸収するので、増感剤を混合物に含めることにより、光源のより効果的な利用を実現可能である。多くの光開始剤は、複雑な有機分子であり、スペクトルの可視部分を吸収する。

【0055】

接着剤混合物はさらに、接着剤混合物の照射効果を増大させるために光散乱粒子を含んでもよい。好適には、光散乱粒子は、10 nm又はそれより大きい、通常1 µmまで程度の粉体サイズをもつシリカ粉、アルミナ粉、シリカ-アルミナ粉又はマイカ粉等の無機化合物である。

40

【0056】

全ての汎用的な公知のフリーラジカル開始剤を用いることができる。特に好適には、可視光照射に反応するそれらの開始剤であるが、用途に応じ、本発明の組成物において、より短い波長光の下で反応する開始剤を用いることが可能である。従って、挙げられるフリーラジカル開始剤として、チタノセン光開始剤；例えばチオニン／トリエタノールアミン等の染料／助開始剤系；染料／ホウ酸塩系；染料／パーオキサイド系及び、カンフルー

50

キノン／第三級アミン等の1，2-ジケトン／助開始剤系がある。

【0057】

可視光開始剤の例（紫外及び可視の双方のスペクトルの光を吸収するのでIrgacure 784を含む）は、ベンジルジメチルケタル；フェナントレンキノン；チタノセン（一例としてIrgacure 784）；ビス(2，4，6-トリメチルーベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシドである。

【0058】

紫外光開始剤の例は、ベンゾイン及び、ベンゾインのエチル、イソプロピル又はイソブチルエーテル；ベンゾフェノン及び、ヒドロキシベンゾフェノン又はメチルベンゾフェノン；2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-ワン；アセトフェノン及び4'-フェノキシアセトフェノン；ベンゾイル-ビフェニル；ベンジル；アニソイン、及び、Irgacure 651(ベンジルジメチルケタル)又はIrgacure 907(2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-ワン)等のIrgacure；又は、Uvatone 8302(2，2-ジエトキシ-1，2-ジフェニルエタノン)等のUvatoneである。

【0059】

幾つかの光開始剤は、皮膚の近傍での使用には医療規制当局に認可されないであろうホスフィン化合物を含む。しかしながら、ホスフィン含有光開始剤は、他の非医療用途に使用することが可能である。

【0060】

医療用途用の好適なフリーラジカル光開始剤は、Ciba Geigy社によりIrgacure 784（登録商標）として英国で販売されている、ビス(エータ5-シクロペンタジエニル)-ビス(2，6-ジフルオロ-3-[ピロール-1-イル]-フェニル)チタン等のチタノセン開始剤である。

【0061】

本発明は、接着性ドレッシング材での使用に限定されない。他の技術的用途の例は以下の3つの表のものを含む。

【0062】

10

20

【表 1】

用途	形態	説明
ラベル、ポスター 又は通知	図3又は図1に 示された2層又は 3層の設計	本発明による接着剤を備えたラベルは、製品タグ、価格タグ、車両の塗装の上に貼られる広告ポスターに用いることができる。強固な固定され、表面に接着剤残渣を全く残さずに容易に除去されることとなる。または、2層フィルムの場合、残った接着剤を転換した後に容易に除去可能な残渣となる。
保護フィルム	図3又は図1に 示された2層又は 3層の設計	商品は、輸送、保管、取り扱い等の間に傷がつくことがあり、本発明による接着剤を保護フィルムと組み合わせて使用することにより、商品を傷や同様の表面損傷から保護することとなる。フィルムを除去するとき、強い引き剥がし力は不要であり、3層フィルムの場合、商品上に接着剤残渣が残らず、または、2層フィルムの場合、残った接着剤を転換した後に容易に除去可能な残渣となる

10

20

【 0 0 6 3 】

【表 2】

用途	形態	説明
製造中又は輸送中の傷つきやすい部品の固定	図1に示された3層の構造	非常に壊れやすくかつ／又は傷つきやすい表面を有する製品及び／若しくは製造部品を、輸送工程又は製造工程において正確な位置と固定を確保するために、本発明による接着剤を用いて基板に接着することができる。工程後、必要なときに、強い引き剥がし力なしでかつ表面に残渣を残さずに、製品から接着剤を離すことができる。
店舗の床又は壁のマーカールABEL	図3に示された2層の構造	本発明による接着剤を店舗床の異なる形状のマーカールABELに用いて、床又は壁に対する非常に強い固定が可能である。マーカールABELが除去されるとき、接着剤残渣が表面に残るかもしれないが、それは転換した後に極めて容易に擦り取られる。
壁紙	図1に示された3層の構造	本発明による接着剤を壁紙に用いて、壁に対する非常に強い固定が可能である。接着剤の転換後に壁紙が除去されるとき、壁の表面には、損傷も残渣もない。

10

20

【0064】

30

【表 3】

用途	形態	説明
マスクテープ又は固定テープ（壊れ難く又は傷つき難い製品の固定）	図3又は図1に示された2層又は3層の構造	本発明による接着剤を一時的な固定又はマスキングに用いて、表面に対する非常に強い固定が可能である。3層構造を用いた接着剤の転換後にテープを除去するとき、表面には残渣が残らず、2層フィルムの場合は、残った接着剤を転換した後に残渣を容易に除去可能である。
デボンドオンデマンド(DOD)用途。例えば、包装及び製品のサービス寿命の終了後に、それらを剥がすことによる包装の開封及び製品中の異なる材料のリサイクル	図3又は図1に示された2層又は3層の構造	本発明による接着剤を製品又は包装に異なる部品を強固に取り付けるために用いる。製品又は包装の解体が必要なとき、光遮蔽層を取り除き、接着剤を転換した後、異なる部品を容易に取り外すことができる。接着剤残渣が部品又は製品の表面に残った場合、それらは接着剤を転換した後、容易に除去できる。

10

20

【0065】

混合物中の硬化性分子はフリーラジカル反応を介して反応することが好ましいが、硬化性分子の反応は適切な光開始剤の使用により開始されることが最も望ましい。よって、使用される光の波長は、700nm未満でよく、例えば好適には400～700nmの間であり、特に550nm未満である。

30

【0066】

使用される光の線量は、転換可能接着剤組成物に依存して変化してもよい。可視光転換可能接着剤が用いられるとき、周囲光を用いることができ、よって線量は優勢な照明条件に従って変化することになる。紫外光が用いられるとき、線量は一般的に $0.4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1}$ より大きい。

【0067】

第2の態様において、本発明は、本発明の第1の態様の転換可能接着剤形態を組み込んだ器具又は製品を提供する。特に、器具は、救急用品、オストミー用具、静脈内(IV)テープ、その他の外科用テープ及び接着性ドレッシング材、皮膚を通して治療薬を投与するパッチ、皮膚縫合製品、創傷用ドレッシング材等の医療器具とすることができる。

40

【0068】

医用用途では、転換可能接着剤に用いられる硬化性分子が、500ダルトン(Da)より大きい、より好適には1000Daより大きい、最も好適には1500Daより大きい分子量を有する。このサイズの分子は、一般的に、皮膚を通して吸収され得ないと考えられており、故に危険性がより少ない。

【0069】

本発明の接着剤混合物は、好適には感圧性接着剤(PSA)であり、特に上述した接着医療用具の製造に有益である。これらの接着剤はまた、例えばマスキングテープ、ステンシル等の剥がせる接着剤を必要とする他の汎用製品の製造に有用である。

50

【0070】

本発明のさらに別の特徴によれば、接着性ドレッシング材が提供され、それは少なくとも一方の面上を、上記の接着剤で実質的にコーティングされたバック層を有する。この接着剤コーティングは、連続コーティングでも非連続コーティングでもよく、例えば、接着剤を所定のパターンで塗り広げてよい。非連続コーティングは、例えば、通気性の向上に役立ち、創傷用ドレッシング材及び外科用テープを"呼吸可能"とすることに役立つこともある。

【0071】

好適には、バック層が光遮蔽層と透過層すなわち透明層とを有する。光遮蔽層という用語は、特に、光開始剤が吸収する波長範囲に対して遮蔽性である層を意味する。特に好適には、光遮蔽層が、700nmより短い波長を遮蔽する。光遮蔽層及び光透過層が、類似の材料から形成されている場合、一對の加熱ローラのロール間隙にてそれらを互いに軽く押圧することにより互いにラミネートすることができる。別の例として、それらの互いの対向する面を、低引き剥がし強度の接着剤を用いて互いに接着してもよい。好適には、光遮蔽層がその表面に、透明層に対向する低引き剥がし強度の接着剤を有し、そして、低引き剥がし強度の接着剤は、これらの層が引き剥がされるとき、光遮蔽層に付着したまま留まる。光遮蔽層は、例えば二酸化チタン又はカーボンブラック等を含む引き剥がし可能な接着剤でもよい。このことは、最上層に採用される色の広い選択肢を可能とする。

10

【0072】

バック層の呼吸可能特性は、水の透過を遮断しないようなものでなければならない。そうでなければ、ドレッシング材の下で皮膚が極めて湿潤な状態となってしまう。このことは、組織下の健全な状態にとって有害であり、かつ／又は、ドレッシング材の接着性が早期に失われてしまうこともある。

20

【0073】

よって、上述した本発明の第2の態様によれば、本発明の接着剤を用いた接着性ドレッシング材は、患者の皮膚に対して適用される。ドレッシング材を除去又は交換したいとき、バック層の光遮蔽層の部分を除去することが可能である。その後、透明層の皮膚に対向した面上の接着剤は、周囲光又は、白熱灯、蛍光灯、LED等の人工的光源に曝されることができる。所定の時間後、接着剤の引き剥がし強度が低下し、透明層を患者の皮膚から除去することが可能となる。

30

【0074】

このように、上述したドレッシング材は、バック層と接着層とを有して提供され、その場合、バック層は、除去可能な光遮蔽層と、光遮蔽層と接着層の間の透明層とを備え、その場合、接着層は上述した転換可能接着剤を有する。

【0075】

汎用的な公知の遮蔽材料及び透明材料は、本発明のドレッシング材のバック層に用いることができる。好適なドレッシング材は、フィルムバック層を備えたものであり、すなわち光遮蔽層と透明層の双方がフィルムを具備するが、例えば布の層のような他のバック層を用いてもよい。

【0076】

この場合の「フィルム」という用語は、材料の薄いシート又はウェブを意味する。通常、熱可塑性ポリマーとできる。所与の状況においては、金属箔を光遮蔽層に用いることができ、例えば水分の移動や拡散が重要でない場合である。

40

【0077】

本発明のドレッシング材は、汎用的な接着剤に替えて発明に係るPSAを使用すること及び転換可能PSAを光に暴露させない必要があることを除いて、汎用的方法を用いて製造可能である。バック層の光遮蔽層は、透明層に接着剤により接合されてもよく、又は、透明層に対してラミネートされてもよい。透明層から光遮蔽層を除去するために必要な引き剥がし力は、転換可能PSAがその粘着状態にあるときの引き剥がし強度よりも小さくなくてはならない。そうでなければ、転換可能PSAがその非粘着状態又は低粘着

50

状態に転換する前に、ドレッシング材を損傷することなしに光遮蔽層を選択的に除去することが困難となってしまう。

【0078】

本発明のドレッシング材は、特に、創傷の治療に有用である。よって、本発明のさらに別の特徴において本発明は、患者の創傷に対して上述したドレッシング材を適用することを含む、患者に対する創傷の治療方法を提供する。この方法はさらに、ドレッシング材の光遮蔽層を除去することによるドレッシング材の除去と、接着剤を非粘着性とするために透明層又は半透明層を通して接着剤に照射することを含む。

【0079】

種々の医療用薬剤を、本発明の接着性組成物中に含有させてもよい。医療用薬剤は、薬理学的な活性のある薬剤を意味し、キシロカイン等の局所麻酔薬、硝酸銀等の静菌性薬剤；銀スルファジアジン及びクロルヘキシジン塩の好適形態をもつ抗菌剤；抗生物質；局所的なステロイド、酵素；組織活性化剤；凝血剤及び抗凝血剤並びに抗菌剤を含む。軟化薬等の他の薬剤を追加してもよい。このような薬剤の効果は、本発明のドレッシング材を用いた治療方法に寄与することができる。

本発明は、ここで、例としてのみの図面を参照して説明される。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1】図1は、本発明による転換可能接着剤を用いた接着テープの断面図である。

【図2】図2は、本発明のドレッシング材の断面図である。

【図3】図3は、本発明の転換可能接着剤を用いた単純な接着ラベルの概略断面図である。

【図4】図4は、例6により形成された種々の転換可能PSAにおける異なる量の架橋剤による引き剥がし力の変化を示すグラフである。

【図5】図5は、例6により形成された種々の転換可能PSAにおける異なる量の架橋剤による動的剪断力の変化を示すグラフである。

【図6】図6は、例7により形成された種々の転換可能PSAにおける異なる量の架橋剤による引き剥がし力の変化を示すグラフである。

【図7】図7は、例7により形成された種々の転換可能PSAにおける異なる量の架橋剤による動的剪断力の変化を示すグラフである。

【図8】図8は、例8により形成された種々の転換可能PSAにおける異なる量の架橋剤による引き剥がし力の変化を示すグラフである。

【図9】図9は、例8により形成された種々の転換可能PSAにおける異なる量の架橋剤による動的剪断力の変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0081】

図1を参照すると、接着テープは、符号1で示されている。この接着テープは、バックニング層2と接着層3とを有する。バックニング層2は、光遮蔽層4と、光遮蔽層4と接着層3の間の透明層5と、を有する。この接着テープは、任意に、適宜の担体層及び保護層を設けてもよい。

【0082】

このような接着テープは、医療用の外科用テープの形態とすることができる。使用においては、接着層3が粘着状態のときに接着テープ1が患者の皮膚に接着させられる。接着テープ1を患者の皮膚から剥がしたいとき、光遮蔽層4を除去して透明層5を露出させることにより、接着層3を可視光に曝す。可視光は、光開始剤に対し、接着剤混合物中に含まれる硬化性分子を介して感圧接着剤のフリーラジカル架橋を開始させる。この結果、接着剤はその粘着性と引き剥がし強度を失う。接着剤が粘着状態から非粘着状態に完全に転換するために要する時間は、例えば、数秒から数分の間で変動する。その後、接着テープは、患者にとっての痛みを少なくして、患者の皮膚から除去することができる。

【0083】

図2を参照すると、この図は、患者に対して使用する際の、本発明の医療用ドレッシング材の概略断面図である。

【0084】

医療用ドレッシング材10は、患者の皮膚20に付着して示されている。ドレッシング材10は、保護のバック層40の下に配置された、創傷に対向する吸収層30を有する。反対に位置するエッジ50、60にて、バック層40には接着剤70が設けられ、接着剤70は、可視光及び／又は紫外光の影響下で架橋することができる官能基を有する。

【0085】

バック層40は、弱い接着剤90によりバック層40に対して取り外し可能に固定された被覆80を設けられている。ここでは図示しないが、別の構成においては、被覆80は、バック層40にラミネートしてもよい。除去を容易とするために、被覆80は、そのエッジ100、110においてバック層40に重なる。

【0086】

ドレッシング材を患者の皮膚から取り除きたいとき、被覆80をそのエッジ100、110で掴んでバック層40から引き剥がし、接着剤70を紫外光又は可視光の照射に曝す。この照射は、硬化性分子の硬化反応を進行させるフリーラジカルを生成するように作用する。所与の時間（使用される接着剤に依存）経過後、接着剤は、患者に痛みを与えることなくドレッシング材を除去できる程度までその粘着性を失う。

【0087】

被覆80の除去自体が患者に苦痛を与えないように、被覆80をバック層40に接着させる接着剤90の引き剥がし強度が、ドレッシング材10を患者の皮膚に接着させる接着剤70の引き剥がし強度よりも小さいようにすべきである。

【0088】

接着剤70は、可視光及び／又は紫外光に曝されると粘着性を失うので、ドレッシング材10が患者に適用される実質的な時間の間は接着剤70が光に曝されないことが望ましい。よって、必要な時にドレッシング材をすぐに使用できるように、最初は、紫外光及び可視光に対して好適には不透明で接着剤から容易に剥離できる剥離紙(図示せず)を接着剤70の表面に設けてもよい。

【0089】

医療用途に用いられる接着剤混合物の組成の別の要請は、粘着状態から非粘着状態への接着剤の転換を生じさせることなく滅菌を行うことができることである。高温蒸気滅菌による高温滅菌は、熱に弱い医療製品及び／又は台所用品には適切ではない。その代わりに、オキシラン滅菌を用いることができる。

【0090】

多くの用途においては、剥離フィルム又は剥離紙の層が、転換可能PSA層の上に設けられ、そして転換可能PSAがその適用箇所に付着される直前に取り除かれる。剥離層は、保管中に転換可能PSAの転換を避けるために光遮蔽性であることが必要である。例として、剥離層は、黒色のシリコン処理したPETフィルム、又は、アルミ箔をラミネートしたPETフィルムでもよい。

【0091】

図3を参照すると、図3は、本発明を例えば除去可能な製品ラベル等の単純な2層素子に対してどのように適用可能かを示す概略断面図である。

【0092】

このラベルは、符号210により一般的に示され、本発明による転換可能接着剤からなる接着層213と、接着層を覆いかつ接着層への光の到達を防ぐ光遮蔽層214（フィルムの形態でもよい）と、を有する。この例では、光遮蔽層はさらに、引き剥がしタブ215を設けられ、これによりラベルをその適用された製品表面から容易に取り除ける。

【0093】

除去可能な製品ラベルの場合、光遮蔽層を除去するために必要な引き剥がし力が、粘着

10

20

30

40

50

状態にある接着剤を製品から除去するために必要な引き剥がし力よりも小さくすることは、重要ではない。実際に、場合によっては接着層が光遮蔽層とともに除去されるならば好ましいかもしれない。製品上に残る接着剤の残渣は、その後、光に曝されることにより、非粘着状態に転換することができる。非粘着性の接着剤残渣は、擦るか洗うことにより製品表面から容易に除去することができる。

【0094】

光遮蔽層 214 は、その表面上にデザイン／標識を有してもよい。所与の例においては、デザイン／標識は、遮蔽効果をもたらすことができ、よって光遮蔽層 214 と接着層 213 の間の界面に配置することができる。それにより損傷から保護される。

【0095】

上述した通り、分子内硬化性基をもつ転換可能接着剤に関する問題の 1 つは、それらが困難な合成を必要とすることである。さらに、それらはしばしば、1 分を超える転換時間を必要とする。特に、内部で官能基化された転換可能接着剤のアクリレートの重合は、第 1 に、十分に高分子量でかつ医療用接着剤として適切な低モノマー濃度のポリマーを生成するために、そして第 2 に、官能基化する部分をポリマー主鎖と反応させるために、多数の溶媒の使用を必要とする。

【0096】

多数の溶媒を必要とし、故に溶媒交換ステップを必要とする接着剤製造プロセスは、複雑で、時間がかかりかつ高価となる。

【0097】

対照的に、本発明の転換可能接着剤は、容易に入手可能な接着剤と、アクリレート官能基を含む硬化性モノマー又はオリゴマーとの混合物から調製することができる。それらは、照射により、オリゴマー又はモノマー間の化学結合を形成し、よってポリマー架橋を生成する。このような架橋の効果は、接着剤ポリマー鎖により連結する 3 次元ポリマーネットワークを構築することであり、それにより、それらの運動性と自由体積を低減する。この変化は、極めて速やかに生じて、PSA を低粘着状態とする。接着剤を引き剥がすために必要な力が、格段に、少なくとも照射後に 60%～90% は低減することが判明した。

【0098】

単独で又は混合物で用いられる適切な硬化性モノマー及びオリゴマーの例は、アルコール、グリコール、ペンタエリトリール、トリメチルプロパン、グリセロール、ビスフェノール A エポキシド、脂肪族エポキシド、芳香族エポキシド、脂肪族ウレタン、芳香族ウレタン、シリコン、ポリエステル及びポリエーテルのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル並びにこれらのエトキシレート種又はプロポキシレート種である。

【0099】

ここで、例を参照して本発明をさらに説明する。以下の例においては、組成成分は次の順に記載されている。

- 1 ベース接着剤（1 又は複数）
- 2 硬化性分子
- 3 光開始剤

さらに、含有させる場合は、

- 4 保管中の早期転換を防止するための安定剤
- 5 溶液中の内部架橋剤の安定剤
- 6 内部架橋剤

【0100】

<実施例 1>

	成分	量 (g)
1 a	Aroset 1450 Z 40	100.60
1 b	Aroset 1450 Z 40*	0.00
	* 内部架橋剤無し	
2	CN 925	33.10

10

20

30

40

50

3	Irgacure 784	0.52
4	Irganox 1010	0.10

【0 1 0 1】

<実施例 2>

	成分	量 (g)
1 a	Aroset 1450 Z 40	26.24
1 b	Aroset 1450 Z 40*	15.82
	* 内部架橋剤無し	
2	CN 925	10.43
3	Irgacure 784	0.30
4	Irganox 1010	0.03

10

【0 1 0 2】

<実施例 3>

	成分	量 (g)
1 a	Aroset 1450 Z 40	23.14
1 b	Aroset 1450 Z 40*	21.87
	* 内部架橋剤無し	
2	Omnilane P9200Z	14.61
3	Irgacure 784	0.32
4	Irganox	0.05

20

【0 1 0 3】

<比較例 4>

	成分	量 (g)
1 a	Aroset 1450 Z 40	20.00
1 b	Aroset 1450 Z 40*	20.00
	* 内部架橋剤無し	
2	CN 925	12.10
3	Irgacure 784	0.22
4	Irganox	0.03

30

【0 1 0 4】

<比較例 5>

	成分	量 (g)
1 a	Aroset 1450 Z 40	0.00
1 b	Aroset 1450 Z 40*	37.60
	* 内部架橋剤無し	
2	CN 925	5.40
3	Irgacure 784	0.51
4	Irganox	0.03

【0 1 0 5】

<実施例 6>

	成分	量 (g)
1 a	GMS 1753u	73.6
2	CN 925	20.8
3	Irgacure 784	0.41
4	Irganox 1010	0.05
5	メタノール	5.1

40

【0 1 0 6】

実施例 6 のマスターバッチに対し、引き剥がし試験及び剪断試験のための調製において、ポリ(メラミン-コーホルムアルデヒド)のメチル化溶液(成分 6)が、全部で 5 種のサンプルとして、0、0.31、0.48、0.62 及び 0.77 重量%の最終濃度で追加

50

された。結果は、テーブル 3 及びテーブル 4 に記載され、図 4 及び図 5 に示されている。

【0107】

<実施例 7>

	成分	量 (g)
1	Aroset 1910-TH-52	62.4
2	Ebecryl 870	22.8
3	Irgacure 784	0.4
4	Irganox 1010	0.1
5	イソプロパノール	14.2

【0108】

実施例 7 のマスターバッチに対し、引き剥がし試験及び剪断試験のための調製において、アルミニウムアセチルアセトネート（成分 6）が、全部で 6 種のサンプルとして、0、0.035、0.061、0.11、0.21 及び 0.77 重量%の最終濃度で追加された。結果は、テーブル 5 及びテーブル 6 に記載され、図 6 及び図 7 に示されている。

【0109】

<実施例 8>

	成分	量 (g)
1	Polytex SP8002	75.2
2	CN 925	23.5
3	Irgacure 784	1.2
4	Irganox 1010	0.1
5	無し	0

【0110】

実施例 8 のマスターバッチに対し、引き剥がし試験及び剪断試験のための調製において、トリレン 2,4-ジイソシアネート（成分 6）が、全部で 6 種のサンプルとして、0、0.016、0.025、0.039、0.054 及び 0.097 重量%の最終濃度で追加された。結果は、テーブル 7 及びテーブル 8 に記載され、図 8 及び図 9 に示されている。

【0111】

【表 4】

テーブル 1：供給者の一覧		
成分	説明	企業
Aroset 1450 Z 40	熱可塑性アクリル系溶液ポリマー、乾燥含有量40%	Ashland Inc.
CN 925	脂肪族ウレタンテトラアクリレート	Sartomer Co., Inc. (Cray Valley SA)
Omnilane P9200Z	3官能基ポリエステルアクリレート	IGM resins B.V. Netherlands
Irgacure 784	ビス(エータ5-シクロペンタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-[ピロール-1-イル]-フェニル)チタン	Ciba Specialty Chemicals
Irganox 1010	ペンタエリトリールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)	Ciba Specialty Chemicals
Hostaphane RNK 2600	23 my ポリエステルフィルム	三菱ポリエステル フィルム

【 0 1 1 2 】

【表 5】

SP 8002	アクリル系接着剤乾燥含有量45%	Avery Dennison
Aroset 1910-TH-52	0.1～0.5%のアクリル系接着剤、MSDSによる、架橋剤として乾燥含有量52%のアルミニウムペンタジオネート	Ashland Inc
GMS 1753u	アクリル系接着剤乾燥含有量42%	
ポリ(メラミン-ホルムアルデヒド)、メチル化物 [すなわち、ポリヘキサメトキシメチルメラミン] 1-ブタノール中の84重量%溶液	架橋剤	Sigma-Aldrich
アルミニウムアセチルアセトネート、 ReagentPlus、99%	架橋剤	Sigma-Aldrich
トリレン2,4-ジイソシアネート、95%	架橋剤	Sigma-Aldrich
Ebecryl 870	ポリエステルアクリレート	Cytec
Hostaphane RNK 2600	50my ポリエステルフィルム	三菱ポリエステルフィルム

10

20

【 0 1 1 3 】

< 調製の詳細 >

各例の全ての成分を密閉可能なガラス容器に入れ、約60分間、赤色光条件下で磁気スターラーを用いて均一溶液に混合した。得られた接着剤溶液を、スプレッターを用いて約60μmのコーティング厚さで剥離ライナーの上に広げ、10分間室温で放置して乾燥させた。

【 0 1 1 4 】

その後、接着剤コーティングをさらに110℃の換気ファン付加熱炉内で10分間乾燥させた。乾燥後、接着剤コーティングの厚さは約30μmであった。

【 0 1 1 5 】

最後に、引き剥がし試験のために、23μmHostaphane RNK 2600（ポリエステル）フィルムを、調製された接着剤の露出側に付着させた。動的剪断試験のために、50μmのHostaphane RNK 2600（ポリエステル）フィルムを用いた。試験中のフィルム伸張を避けるために、より厚いフィルムが必要であった。Irgacure 784を用いた全ての手順は、赤色光条件下で実行された。

40

【 0 1 1 6 】

< 引き剥がし強度測定 >

引き剥がし強度は、FINAT試験法FTM1に従ってLLOYD試験装置（L2000R）を用いて20分の滞在時間後に決定された。但し、高密度ポリエチレン（HDPE）プレートを基板として用いたことと、必要な全てのデータを1つの引き剥がし強度測定の時間枠内で収集するために100mm/分の引き剥がし速度を用いたことを除く。

50

【0117】

＜動的剪断強度測定＞

動的剪断強度は、FINAT試験法（Finat技術ハンドブック第6版2001）FTM18に従って上記と同じ装置を用いて得られた。

【0118】

接着剤の転換は、接着剤フィルム（HDPEプレートに付着）をPET担体フィルムバックリングを通して、広域スペクトルを有する500Wハロゲンランプからの約12000luxの強度の光に曝すことにより得られた。ここで、消費者向けの光源（光開始剤に対して調整されたスペクトルをもつLED）により得られる転換時間は、上述した広域スペクトルランプで得られる値よりも短くなることに留意すべきである。しかしながら、これらの試験において光開始剤に対して調整された光源を用いることは、比較のための転換時間の正確な測定を困難とするだろう。なぜなら、全ての転換時間が極めて短くなってしまふからである。異なるコーティングについての転換時間は、約1分間の連続引き剥がし強度試験中に、照射の開始時点と実質的に瞬間的な粘着の喪失が生じた時点との間の時間として測定された（すなわち接着剤は照射されている期間中に引き剥がされた）。引き剥がし強度及び転換時間は4回測定され、転換時間及び引き剥がし強度の平均値（転換前と転換後）が計算された。

10

【0119】

＜接着剤の転換＞

光に曝した後の引き剥がし強度の低下率を、次式で算出される転換%とし、以下のテーブル2に結果を示す。

20

$$(1 - P1 / P2) * 100 = \text{転換\%}$$

ここで、P1は、光に曝した後の引き剥がし強度であり、P2は、初期の引き剥がし強度である。

【0120】

以下の頁に、引き剥がし強度試験結果及び動的剪断強度試験結果のテーブルが示されている。

テーブル2は、実施例1～3及び比較例4及び5についての引き剥がし試験の結果のテーブルである。

【0121】

30

テーブル3は、異なる割合の架橋剤を含む実施例6により調製された種々の転換可能PSAの引き剥がし強度試験の結果のテーブルであり、引き剥がし力は転換の前後で測定された。これらの結果はまた、図4にも示されている。

【0122】

テーブル4は、異なる割合の架橋剤を含む実施例6により調製された転換可能PSAの動的剪断力試験の結果のテーブルである。これらの結果はまた、図5にも示されている。

【0123】

テーブル5は、異なる割合の架橋剤を含む実施例7により調製された種々の転換可能PSAの引き剥がし強度試験の結果のテーブルであり、引き剥がし力は転換の前後で測定された。これらの結果はまた、図6にも示されている。

40

【0124】

テーブル6は、異なる割合の架橋剤を含む実施例7により調製された転換可能PSAの動的剪断力試験の結果のテーブルである。これらの結果はまた、図7にも示されている。

【0125】

テーブル7は、異なる割合の架橋剤を含む実施例8により調製された種々の転換可能PSAの引き剥がし強度試験の結果のテーブルであり、引き剥がし力は転換の前後で測定された。これらの結果はまた、図8にも示されている。

【0126】

テーブル8は、異なる割合の架橋剤を含む実施例8により調製された転換可能PSAの動的剪断力試験の結果のテーブルである。これらの結果はまた、図9にも示されている。

50

【0127】

テーブル9は、異なる割合の架橋剤を含む実施例6～8のPSAの動的剪断試験及び引き剥がし試験から得られた平均値の概要テーブルである。

【0128】

【表6】

テーブル2: 引き剥がし強度試験の結果							
例番号	転換前の 引き剥がし力 (N/25mm)	転換前の 剪断値 (分)	転換後の 引き剥がし力 (N/25mm)	転換時間 (秒)	転換 %	破壊モード	
1	2.04	>2000	0.11	3.75	94.60	CP	
2	3.36	275	0.17	2.50	94.93	CP	
3	3.7	125	0.45	5.70	87.84	CP	
4	5.0	75	0.2	3.05	96.00	PCF	
5	15.5	16	0.45	2.15	97.10	CF	

破壊モードの説明

CP = クリーンパネル、すなわち、試験プレート上に残渣が残らない

PCF = 部分凝集破壊、すなわち、試験プレート上に接着剤の一部が残る

CF = 凝集破壊

【0129】

10

20

30

40

【表 7】

テーブル3: 実施例6の引き剥がし力試験の結果																			
架橋剤 (湿潤重量%)	転換前の引き剥がし力 (N/25 mm)				破壊 モード	転換後の引き剥がし力				(N/25 mm)				転換時間 (秒)				転換%	被覆重量 (g/m ²)
	S 1	S 2	S 3	S 4		Average	S 1	S 2	S 3	S 4	平均	S 1	S 2	S 3	S 4	平均			
0.00	6.1	7.6	7.0	7.4	7.02	PCF	0.11	0.11	0.11	0.12	0.11	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	98.4	39	
0.14	5.9	5.3	3.6	3.4	4.52	CP	0.23	0.13	0.17	0.16	0.17	3.3	3.3	3.3	3.0	3.2	96.2	36	
0.31	3.3	3.5	4.2	n/a	3.69	CP	0.18	0.15	0.12	0.37	0.15	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	95.9	37	
0.47	2.8	2.9	3.3	2.9	2.97	CP	0.19	0.16	0.17	0.20	0.18	3.0	3.0	3.0	2.8	2.9	93.9	36	
0.62	1.9	2.1	2.3	2.5	2.19	CP	0.12	0.15	0.13	0.10	0.13	3.3	3.0	3.0	3.0	3.1	94.3	34	
0.77	1.3	1.3	1.8	1.7	1.54	CP	0.15	0.13	0.12	0.16	0.14	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	90.9	37	

【 0 1 3 0 】

10

20

30

40

50

【表 8】

テーブル4：実施例6の動的剪断力試験の結果						
架橋剤 (湿潤 重量%)	動的剪断力 (N/161 mm ²)				破壊 モード	被覆重量 (g/m ²)
	S 1	S 2	S 3	S 4 平均		
0.000	4.91	4.82	4.82	4.96	CF	39
0.137	21.2	22.1	21.7	21.5	CF	36
0.311	31.2	34.3	33.7	32.9	CF	37
0.474	53.5	56.3	55.4	57.6	PCF	36
0.623	61.1	63.5	64.7	60.3	PCF	34
0.770	60.5	58.9	60.4	60.0	PCF	37

【0 1 3 1】

10

20

30

【表 9】

テーブル5: 実施例7の引き剥がし力試験の結果																		
架橋剤 (湿潤重量%)	転換前の引き剥がし力 (N/25 mm)				破壊 モード	転換後の引き剥がし力 (N/25 mm)				転換時間 (秒)				転換%	被覆重量 (g/m ²)			
	S 1	S 2	S 3	S 4		平均	S 1	S 2	S 3	S 4	平均	S 1	S 2			S 3	S 4	平均
0.00	7.3	6.1	7.5	6.7	6.97	CP	0.15	0.10	0.18	0.21	0.16	4.2	4.0	3.9	4.0	4.0	97.7	29
0.035	6.8	6.0	6.5	5.9	6.43	CP	0.17	0.20	0.25	0.20	0.21	4.0	4.0	4.0	4.5	4.1	96.8	31
0.061	6.5	7.1	5.9	5.0	6.50	CP	0.25	0.39	0.30	0.25	0.30	4.0	4.3	4.3	4.3	4.2	95.4	34
0.114	3.7	3.0	2.9	3.3	3.17	CP	0.21	0.20	0.19	0.18	0.20	4.5	4.0	3.8	4.0	4.1	93.8	31
0.212	1.9	2.1	2.3	2.3	2.11	CP	0.15	0.20	0.14	0.19	0.17	4.5	4.0	4.5	4.0	4.3	91.9	29
0.387	0.9	1.2	1.2		1.10	CP	0.21	0.17	0.16		0.18	5.5	5.0	4.8		5.1	83.6	33

【表 10】

テーブル6: 実施例7の動的剪断力試験の結果							
架橋剤 (湿潤重量 %)	動的剪断力 (N/161 mm ²)				破壊 モード	被覆重量 (g/m ²)	
	S 1	S 2	S 3	S 4			
0.000	38.8	39.5	39.6	35.5	38.3	CF	29
0.035	47.8	45.1	47.8	44.7	46.4	CF	31
0.061	53.0	52.7	50.4	45.9	50.5	PCF	34
0.114	49.2	55.9	55.0	55.0	53.8	CP	31
0.212	45.6	44.6	43.5	44.9	44.6	CP	29
0.387	45.3	38.8	37.7	37.6	39.8	CP	33

【0133】

10

20

30

【表 1 1】

テーブル7: 実施例8の引き剥がし力試験の結果																		
架橋剤 (湿潤重量%)	転換前の引き剥がし力 (N/25 mm)					破壊 モード	転換後の引き剥がし力 (N/25 mm)					転換時間 (秒)					転換%	被覆重量 (g/m ²)
	S 1	S 2	S 3	S 4	平均		S 1	S 2	S 3	S 4	平均	S 1	S 2	S 3	S 4	平均		
0.00	7.9	6.3	6.2	6.2	6.65	CF	0.60	0.95	0.33	0.43	0.58	15.2	14.0	10.5	12.4	13.0	91.3	34
0.016	12.0	12.9	(4.4 CP)	11.5 (6.5 CP)	12.13	CF	0.88	0.63	0.41	0.67	0.65	12.0	11.3	12.5	11.5	11.8	88.1	29
0.025	3.0	3.4	6.0	5.3	4.43	CP	0.50	0.46	0.65	0.39	0.50	13.0	14.0	13.0	12.5	13.1	88.7	35
0.039	2.9	4.1	3.7	3.5	3.55	CP	0.53	0.41	0.60	0.60	0.54	13.0	13.0	12.3	13.0	12.8	84.9	36
0.054	1.6	1.7	1.3	1.4	1.51	CP	0.50	0.37	0.40	0.38	0.41	14.5	15.0	15.0	15.5	15.0	72.7	34
0.097	1.0	0.9	1.0	1.0	0.96	CP	0.50	0.39	0.36	0.39	0.41	15.8	15.0	15.0	15.0	15.2	57.4	35

【0 1 3 4】

10

20

30

40

50

【表 1 2】

テーブル8: 実施例8の動的剪断力試験の結果								
架橋剤 (湿潤重量 %)	動的剪断力 (N/161 mm ²)					破壊 モード	被覆重量 (g/m ²)	
	S1	S2	S3	S4	平均			
0.000	7.2	2.2	2.2	2.1	2.2	CF	34	
0.016	15.8	15.8	16.5	15.1	15.8	CF	29	
0.025	18.9	19.3	19.8	18.5	19.2	CF	35	
0.039	32.4	35.5	35.6	35.7	35.6	CP	36	
0.054	30.0	22.5	29.5	31.1	27.7	CP	34	
0.097	34.0	31.4	38.5	35.2	35.1	CP	35	

【0 1 3 5】

10

20

30

【表 1 3】

テーブル9: 実施例6～8の剪断及び引き剥がし試験から得た平均値のまとめ								
実施例 番号	架橋剤 (%)	動的 剪断力 (N/161mm ²)	動的剪断 破壊 モード	転換前の 引き剥がし 力 (N/25 mm)	転換後の 引き剥がし 力 (N/25 mm)	転換時間 (秒)	転換%	引き剥がし 破壊 モード
6	0.00	4.88	CF	7.0	0.11	3.0	98.4	PCF
	0.14	21.6	CF	4.5	0.17	3.2	96.2	CP
	0.31	33.0	CF	3.7	0.15	3.0	95.9	CP
	0.47	55.7	PCF	3.0	0.18	2.9	93.9	CP
	0.62	62.4	PCF	2.2	0.13	3.1	94.3	CP
	0.77	60.0	PCF	1.5	0.14	3.0	90.9	CP
7	0.00	38.3	CF	7.0	0.16	4.0	97.7	CP
	0.04	46.4	CF	6.4	0.21	4.1	96.8	CP
	0.06	50.5	PCF	6.5	0.30	4.2	95.4	CP
	0.11	53.8	CP	3.2	0.20	4.1	93.8	CP
	0.21	44.6	CP	2.1	0.17	4.3	91.9	CP
	0.39	39.8	CP	1.1	0.18	5.1	83.6	CP
8	0.000	2.16	CF	6.7	0.58	13.0	91.3	CF
	0.016	15.8	CF	5.5	0.65	11.8	88.1	PCF
	0.025	19.1	CF	4.4	0.50	13.1	88.7	CP
	0.039	34.8	CP	3.6	0.54	12.8	84.9	CP
	0.054	28.3	CP	1.5	0.41	15.0	72.7	CP
	0.097	34.8	CP	1.0	0.42	15.0	56.1	CP

【0 1 3 6】

＜実施例 6 の 接 着 剤＞

図 4 を参照すると、内部架橋剤の量が増すと引き剥がし力が低下している。これは、架橋が接着剤をより固くして、より流れ難くなりその付着された面を濡らさなくなるからである。同時に、転換後の引き剥がし力の値は、内部架橋剤の濃度に実質的に関係しない。これは、転換中に生じる分子間架橋が、粘着性と剪断性のバランスを制御するために用いられた分子内架橋の寄与よりも全体的に上回るからである。

【0 1 3 7】

これに対して図 5 に示すように、動的剪断力は、内部架橋剤の濃度の増加とともに、あ

10

20

30

40

50

る点までは増しており、その後減少している。この初期の増加は、ポリマー鎖の架橋により向上した凝集力により説明される。この結果、接着剤を剪断するための力の増大を必要とする。しかしながら、この剪断力の増大は、最大値に到達する。接着鎖における最弱の点が、凝集力ではなくなる替わりに接着力に変わると、破壊モードが、凝集破壊（CF）から、試験プレート上に接着剤残渣が残らないいわゆる「クリーンパネル」（CP）に変わる。この点の後、より多くの架橋が接着剤をより流れ難くかつ試験表面を濡らし難くするために減少が生じる。これにより接着力を低下させる。ここで観察された減少の一部は、接着剤上のフィルムの伸びに帰することができる。フィルムが伸びる傾向があることも、剪断試験において引き剥がし試験に比べて厚いフィルムを用いる理由である。動的剪断力のグラフ中に転換後の値を含んでいない理由は、少なくとも架橋剤の濃度が低いものについては、この場合PSAが、最初に表面に適用されたときに良好な濡れと流動の特性による利点を有するとともに、転換後に非常に高い剪断強度による利点を有することになるからであり、その結果、担体フィルムを破壊してしまうからである。このことは、製品が大きな引き剥がし力には曝されないが、大きな剪断力及び／又は残留物の無い除去が重要であるような多くの用途を見出すことができる挙動である。

10

【0138】

＜実施例7の接着剤＞

図6及び図7を参照すると、実施例7についてのそれぞれ引き剥がし力及び剪断力のグラフである。基本的に実施例6と同じパターンであるが、剪断力の最大値が、架橋剤の試験された濃度範囲の中程に現れる点が異なる。

20

【0139】

＜実施例8の接着剤＞

図8及び図9を参照すると、実施例8の種々の接着剤についての引き剥がし力及び剪断力のグラフである。上述した実施例とほぼ同様であるが、非転換状態における引き剥がし強度の最大値が、架橋剤濃度0.016%のあたりに存在する点が異なる。テーブル7の0.016湿潤重量%における引き剥がし力値の列からも判るように、実際、CFとCPの間のバランスが、この濃度において非常に難しいため、幾つかのサンプルはCFを示し、他のサンプルはCPを示し、あるいは、引き剥がし中にCFとCPの間で移行さえしている。引き剥がし力曲線の最大値の理由は、上述した動的剪断力値における理由と同じである。破壊がCFからCPへ移行するとき、接着剤を試験表面から離すために必要な力は減少する。この減少が剪断力曲線における減少よりもより急激であることは、CF下で引っ張り試験中に接着剤を流動させ分離させることによるエネルギーロスが、剪断試験中よりも遙かに大きいことによる可能性が最も高い。なぜなら、それらは異なる速度で、すなわちそれぞれ100mm/分と5mm/分で生じるからである。さらに、引き剥がし力の値は平均値であるのに対し、剪断力の値は、剪断力曲線の最大値である。

30

【0140】

ここで、幾つかの用途においては、転換後に僅かな接着剤残渣のみを残す部分的な凝集破壊が、許容可能であることに留意されたい。

【0141】

ドレッシング材を繰り返し必要とし、もし非転換可能接着剤を用いれば皮膚損傷が深刻となるであろう慢性的創傷や永続的なストーマの治療に用いるための医療用ドレッシング材に用途を見い出せる接着剤組成物は、非転換状態で強い接着性を呈する接着剤である。転換後、その接着剤は、引き剥がし強度が著しく低下すべきである。この接着剤を用いた医療用ドレッシング材は、転換後に患者に対して不快感を与えたり脆弱な皮膚を損傷したりすることなく、容易に除去可能である。

40

【0142】

非常に繊細な材料に対して、例えば慎重な扱いを要する製造ライン作業において適切な接着剤は、製造プロセス中の所与のステップの製造ライン上に容易に部品を位置決めするために十分な初期の粘着性を有するものとする。光遮蔽層は、この部品を傷付けることなく低粘着性にて除去することが可能である。転換後、引き剥がし力はほとんど無視できる

50

値に低下すべきであり、処理された部品を製造ラインから容易に取り除くことができる。

【0143】

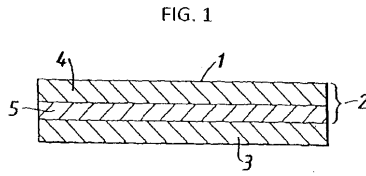
本発明は、接着性ドレッシング材における使用に限定されない。他の技術的用途の例として、除去可能ラベル；壊れやすい取り扱いの難しい部材の荷造り及び取り扱い；転換可能PSAテープに付着された1又は複数の部品が構造体に組み込まれ、照射後にテープを容易に除去できる製造ライン用途を含む。他の例は、車両ラベル、店舗床標示、壁紙、並びに、ポスター及び／又は通知の接着固定がある。

【符号の説明】

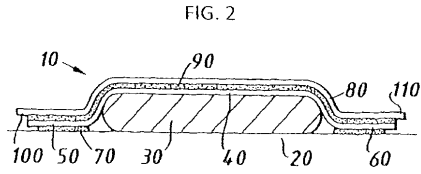
【0144】

- | | | |
|---------|------------|----|
| 1 | 接着テープ | 10 |
| 2 | バック層 | |
| 3 | 接着層 | |
| 4 | 光遮蔽層 | |
| 5 | 透明層 | |
| 10 | 医療用ドレッシング材 | |
| 20 | 患者の皮膚 | |
| 30 | 吸収層 | |
| 40 | バック層 | |
| 50、60 | エッジ | |
| 70 | 接着剤 | 20 |
| 80 | 被覆 | |
| 90 | 接着剤 | |
| 100、110 | エッジ | |
| 210 | ラベル | |
| 213 | 接着層 | |
| 214 | 光遮蔽層 | |
| 215 | 引き剥がしタブ | |

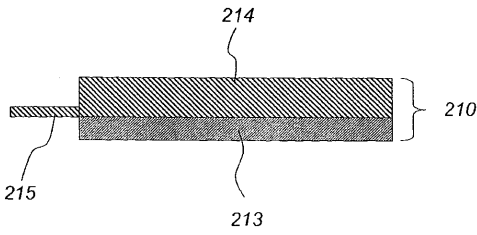
【図 1】



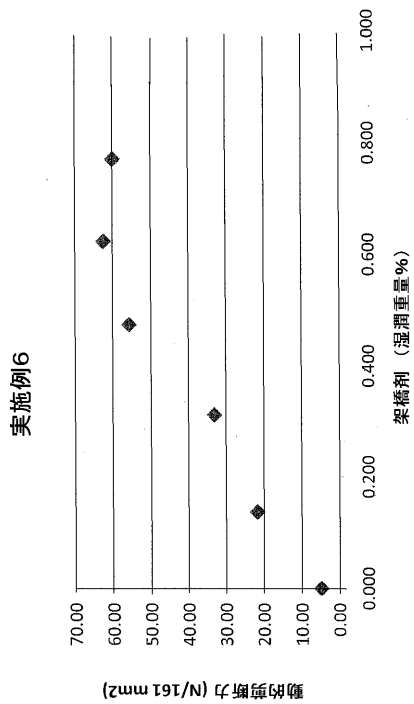
【図 2】



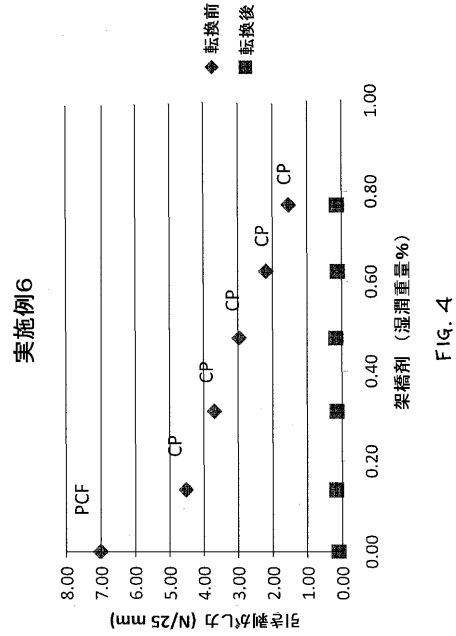
【図 3】



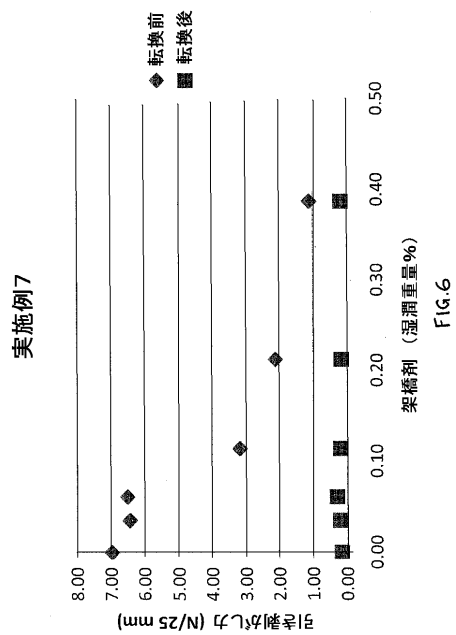
【図 5】



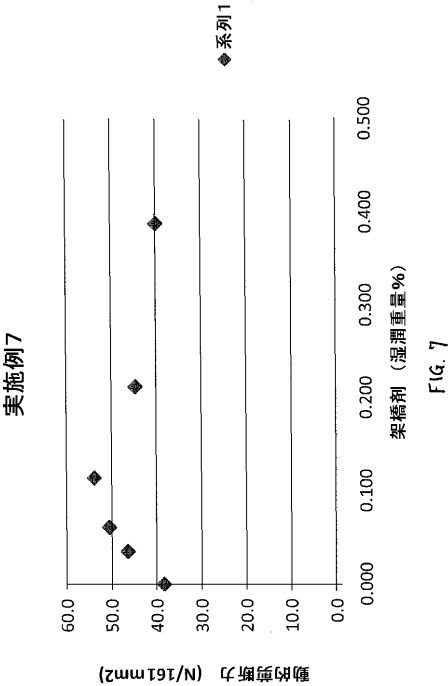
【図 4】



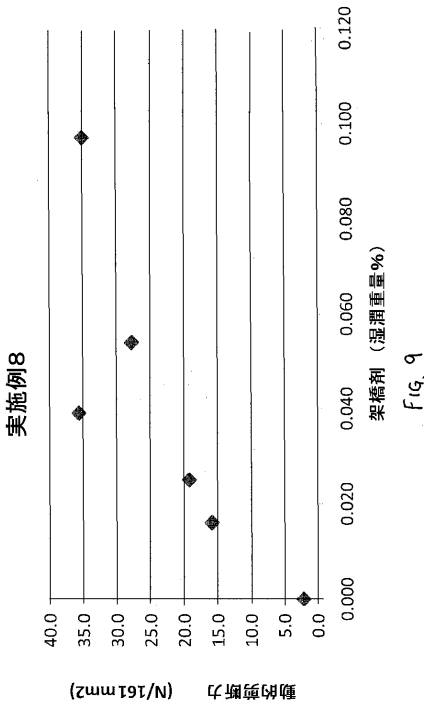
【図 6】



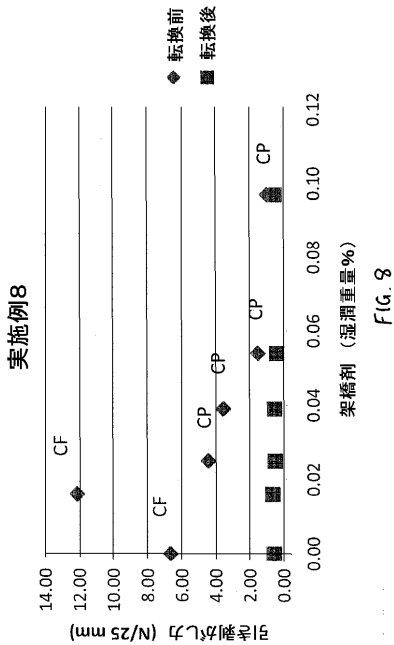
【図 7】



【図 6】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 J 183/04	(2006.01)	C 0 9 J 183/04	
C 0 9 J 4/02	(2006.01)	C 0 9 J 4/02	
C 0 9 J 7/02	(2006.01)	C 0 9 J 7/02	Z
A 6 1 L 15/58	(2006.01)	A 6 1 L 15/06	
A 6 1 F 13/02	(2006.01)	A 6 1 F 13/02	3 1 0 J

審査官 ▲吉▼澤 英一

(56)参考文献 特表2001-519444 (JP, A)
 特開2003-012711 (JP, A)
 米国特許出願公開第2006/0235149 (US, A1)
 特表平06-508168 (JP, A)
 特開2009-079204 (JP, A)
 特開2009-270116 (JP, A)
 特表2002-542331 (JP, A)
 特表2009-540052 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 9 J 1/00-201/00
 A 6 1 F 13/02
 A 6 1 L 15/58