

(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2016-519171

(P2016-519171A)

(43) 公表日 平成28年6月30日(2016.6.30)

(51) Int.Cl.

C08L	101/00	(2006.01)
C09J	171/02	(2006.01)
C09J	147/00	(2006.01)
C09J	11/08	(2006.01)
C09J	7/04	(2006.01)

F 1

C08L	101/00
C09J	171/02
C09J	147/00
C09J	11/08
C09J	7/04

テーマコード(参考)

4 C 08 1
4 J 00 2
4 J 00 4
4 J 04 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-501283 (P2016-501283)
(86) (22) 出願日	平成26年3月11日 (2014.3.11)
(85) 翻訳文提出日	平成27年11月10日 (2015.11.10)
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/023557
(87) 国際公開番号	W02014/159419
(87) 国際公開日	平成26年10月2日 (2014.10.2)
(31) 優先権主張番号	61/784,367
(32) 優先日	平成25年3月14日 (2013.3.14)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(71) 出願人	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133 -3427, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人	100107456 弁理士 池田 成人
(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(74) 代理人	100162352 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】上昇されたWVT Rを有するヒドロコロイド創傷包帯

(57) 【要約】

ヒドロコロイド組成物、創傷包帯、かかる組成物及びかかる創傷包帯の使用方法、並びにかかるヒドロコロイド組成物の形成方法であって、ここでヒドロコロイド組成物は、疎水性不飽和エラストマーポリマー、ヒドロコロイド吸収剤、及びポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーを含む。

【選択図】図1

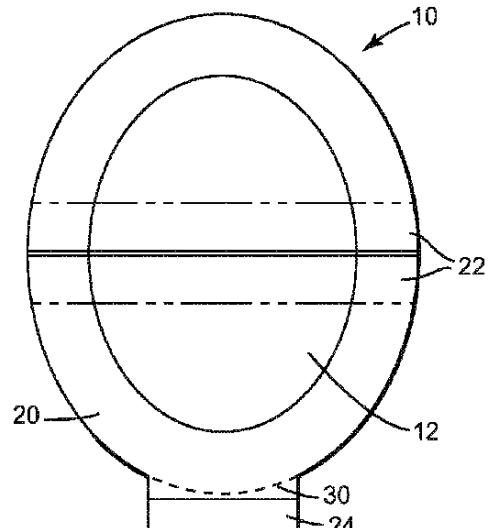


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

疎水性不飽和エラストマーポリマーと、
ヒドロコロイド吸収剤と、
ポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーと、を
含む、ヒドロコロイド組成物。

【請求項 2】

前記疎水性及び親水性ポリマーが架橋されて部分不飽和を含む架橋マトリックスを有する
組成物を提供する、請求項 1 に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 3】

接着剤の形態である、請求項 2 に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 4】

感圧性接着剤の形態である、請求項 3 に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 5】

粘着付与剤を更に含む、請求項 1 に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 6】

前記疎水性不飽和エラストマーポリマーが、前記組成物の総重量を基準に 20 ~ 50 重
量 % の量で存在する、請求項 1 に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 7】

前記親水性ポリマーが、前記組成物の総重量を基準に 0.5 ~ 20 重
量 % の量で存在す
る、請求項 1 に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 8】

前記ヒドロコロイド吸収剤が、前記組成物の総重量を基準に 5 ~ 60 重
量 % の量で存在す
る、請求項 1 に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 9】

前記ポリアルキレンエーテル基が親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物から誘導さ
れる、請求項 1 に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 10】

前記親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物が、エチレンオキシド単位、及び任意で
共重合されたプロピレンオキシド単位を含む、請求項 9 に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 11】

前記親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物が、前記親水性ポリアルキレンオキシド
含有化合物の総重量を基準に少なくとも 70 重
量 % のエチレンオキシド単位を含む、請求
項 10 に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 12】

前記ポリアルキレンエーテル基が、前記親水性ポリマーが誘導されるポリアルキレンオ
キシド含有化合物の総重量を基準に少なくとも 70 重
量 % のエチレンオキシド単位を含む
、請求項 1 に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 13】

前記親水性ポリマーが、前記親水性ポリマーの総重量を基準に 20 ~ 95 重
量 % の疎水
性ポリマー骨格、及び 5 ~ 80 重
量 % の前記疎水性ポリマー骨格に結合した親水性ポリア
ルキレンエーテル基を含む、請求項 1 に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 14】

前記親水性ポリマーが、任意で官能化された疎水性不飽和エラストマーポリマー及び親
水性ポリアルキレンオキシド含有化合物から誘導される、請求項 1 に記載のヒドロコロイ
ド組成物。

【請求項 15】

前記任意で官能化された疎水性不飽和エラストマーポリマーが、任意で官能化されたポ
リブタジエン、ポリイソブレン、任意でハロゲン化されたブチルゴム、及びこれらの組み
合わせから選択される、請求項 14 に記載のヒドロコロイド組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 16】

前記任意で官能化された疎水性不飽和エラストマーポリマー及び前記親水性ポリアルキレン含有複合酸化物が、7：3～3：7の重量比で反応される、請求項14に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 17】

前記疎水性不飽和エラストマーポリマーが、ポリブタジエン、ポリイソプレン、任意でハロゲン化されたブチルゴム、及びこれらの組み合わせから選択される、請求項1に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 18】

疎水性不飽和エラストマーホモポリマーと、

粘着付与剤と、

天然ヒドロコロイド、半合成ヒドロコロイド、合成ヒドロコロイド、及びこれらの組み合わせの群から選択されるヒドロコロイド吸収剤と、

ポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーと、を含み、

前記疎水性及び親水性ポリマーが5～200kGyのガンマ線によって架橋されて架橋マトリックスを有する接着剤組成物を提供する、請求項1に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 19】

前記ヒドロコロイド吸収剤が、ペクチン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、架橋カルボキシメチルセルロース、架橋ポリアクリル酸、及びこれらの組み合わせの群から選択される、請求項1に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 20】

可塑剤を更に含む、請求項1に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 21】

前記親水性ポリマーが、前記ヒドロコロイド組成物のWVT Rを、前記親水性ポリマーを含まない同じヒドロコロイド組成物と比較して上昇させる量で存在する、請求項1に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 22】

前記親水性ポリマーが、前記ヒドロコロイド組成物のWVT Rを、前記親水性ポリマーを含まない同じヒドロコロイド組成物と比較して少なくとも50%上昇させる量で存在する、請求項21に記載のヒドロコロイド組成物。

【請求項 23】

20～50重量%の疎水性不飽和エラストマーホモポリマーと、

5～60重量%のヒドロコロイド吸収剤と、

0.5～20重量%の、ポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーと、を含み、

前記ヒドロコロイド組成物が、感圧性接着剤の形態であり、

前記親水性ポリマーが、前記ヒドロコロイド組成物のWVT Rを、前記親水性ポリマーを含まない同じヒドロコロイド組成物と比較して上昇させる量で存在する、ヒドロコロイド組成物。

【請求項 24】

透湿性裏地の表面にコーティングされた、請求項1又は23に記載のヒドロコロイド組成物を含む、創傷包帯。

【請求項 25】

前記裏地が、前記ヒドロコロイド組成物でコーティングされた前記表面と反対側の前記裏地表面にコーティングされた剥離コーティングを更に含む、請求項24に記載の創傷包帯。

【請求項 26】

前記裏地が、ポリウレタン又は多孔質ポリエチレンの透明フィルムである、請求項24

10

20

30

40

50

に記載の創傷包帯。

【請求項 27】

前記裏地が、前記ヒドロコロイド組成物コーティングの全ての縁部で外周部を超えて延在し、かつ前記延在する裏地の表面の少なくとも一部分が第2の感圧性接着剤でコーティングされている、請求項24に記載の創傷包帯。

【請求項 28】

ヒドロコロイド組成物の形成方法であって、
疎水性不飽和エラストマーポリマーと、
ヒドロコロイド吸収剤と、
ポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーと、を
含む、混合物を調製する工程、並びに

前記混合物に、疎水性及び親水性ポリマーを架橋して部分不飽和を含む架橋マトリックスを有する組成物を形成するのに十分な放射線を照射する工程を含む、方法。

【請求項 29】

前記混合物に照射する工程が、前記混合物を5kGy～200kGyの線量の放射線に暴露する工程を含む、請求項28に記載の方法。

【請求項 30】

前記混合物が、
疎水性不飽和エラストマーホモポリマーと、
粘着付与剤と、

天然ヒドロコロイド、半合成ヒドロコロイド、合成ヒドロコロイド、及びこれらの組み合わせの群から選択されるヒドロコロイド吸収剤と、

ポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーと、を含む、請求項28に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、特に創傷包帯、オストミーケア、及びプロテーゼ適用の分野で多様な医療用途を有するヒドロコロイド組成物に関する。更に、本開示は、かかるヒドロコロイド組成物を含む創傷包帯、特に創傷包帯におけるかかる組成物の使用方法、及びかかるヒドロコロイド組成物の形成方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

ヒドロコロイド組成物、特に接着剤組成物、並びにこれらのヒドロコロイド組成物から形成された創傷包帯及びオストミー製品は、長年に渡り知られている。通常は、これらの組成物は、1つ又は複数の水溶性又は水膨潤性ヒドロコロイド（例えばペクチン、ゼラチン及びカルボキシメチルセルロースの乾燥粉末混合物）と組み合わされた、ポリマーマトリックス（例えば、ポリイソブチレンのようなゴム状のエラストマー）のブレンドを含む。

【0003】

創傷包帯又はオストミー封止材に含まれる場合、通常、接着剤組成物は不水溶性フィルムの少なくとも1つの表面上にコーティングされている。従来の多くのヒドロコロイド組成物に伴う主な問題点は、これらが創傷浸出物及び体液に暴露した際の崩壊し易さ（即ち、湿潤後の構造的一体性の欠如）である。組成物が、例えば瘻孔周辺の皮膚保護材として使用される場合は流体をいくらか吸収することが望ましいが、しかし過剰な膨潤は組成物の肌に対する防湿封止を失わせる。漏出が起こり、所望されるよりも高い頻度での封止材の交換が必要となる。したがって、疎水性ポリマーを用いたヒドロコロイド組成物が開発してきた。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0004】

しかしながら、より容易な水分若しくは流体のヒドロコロイド粒子自体への移送、又は材料を介した蒸気移動を実現するために、従来型の疎水性ヒドロコロイドよりも高い親水性のヒドロコロイド組成物が望まれる。したがって、改善された（即ち上昇された）透湿度（M V T R）（即ち水蒸気透過率（W V T R））を有するヒドロコロイド組成物を提供することが望ましい。

【0005】

本開示は、ヒドロコロイド組成物、創傷包帯、かかる組成物及びかかる創傷包帯の使用方法、並びにかかるヒドロコロイド組成物の形成方法を提供する。ヒドロコロイド組成物は好ましくは接着剤、特に感圧性接着剤である。

10

【0006】

かかるヒドロコロイド組成物、及びかかる組成物を組み込んだ製品は、水蒸気透過率（W V T R）（即ち透湿度即ちM V T R）が上昇された。上昇されたW V T Rを有するかかるヒドロコロイド組成物は、例えば、創傷（例えば切り傷、虫刺され、座瘡、又はヘルペス）に対する医療用途に用いられ得る。これはまた、オストミーケア、及びプロテーゼ適用における陰圧創傷閉鎖療法用ガスケットとしても用いられ得る。

【0007】

ヒドロコロイド組成物のW V T Rを上昇させるために用いられる成分は、ポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーである。本明細書では、かかるポリマーをW V T R修飾成分と呼ぶ場合がある。

20

【0008】

特定の実施形態では、本開示は、疎水性不飽和エラストマーポリマー、ヒドロコロイド吸収剤、及びポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーを含むヒドロコロイド組成物を提供する。かかる組成物は、通常は架橋されている。つまり、医療用途に有用な製品において、疎水性及び親水性ポリマーは架橋されて架橋マトリックスを有する組成物を提供する。架橋される時でも、通常は、ポリマーはなお部分的に不飽和である。

【0009】

特定の実施形態では、本開示は、接着剤、特に感圧性接着剤（P S A）形態のヒドロコロイド組成物を提供する。このような事例では、多くの場合、低分子量でT_gの高い樹脂ポリマー（粘着付与剤）又は低分子量でT_gの低いポリマー（可塑剤）を使用することで、T_g及び弾性率がP S Aに最適な範囲に調整される。

30

【0010】

特定の実施形態では、本開示のヒドロコロイド組成物は、疎水性不飽和エラストマーホモポリマー、粘着付与剤、天然ヒドロコロイド、半合成ヒドロコロイド、合成ヒドロコロイド、及びこれらの組み合わせの群から選択されるヒドロコロイド吸収剤、並びにポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーを含み、ここで疎水性及び親水性ポリマーは5～200kGyのガンマ線によって架橋され、架橋マトリックスを有する接着剤組成物を提供する。架橋される時でも、通常は、ポリマーはなお部分的に不飽和である。

40

【0011】

20～50重量%の疎水性不飽和エラストマーホモポリマー、5～60重量%のヒドロコロイド吸収剤、及び0.5～20重量%の、ポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーを含み、ここでヒドロコロイド組成物は感圧性接着剤の形態であり、ここで親水性ポリマーは、親水性ポリマーを含まない同じヒドロコロイド組成物と比較してヒドロコロイド組成物のW V T Rを上昇させる量で存在する。

【0012】

特定の実施形態では、本開示は、透湿性裏地の表面にコーティングされた本明細書に記載のヒドロコロイド組成物を含む創傷包帯を提供する。特定の実施形態では、裏地は、ヒドロコロイド組成物でコーティングされた表面と反対側の裏地表面にコーティングされた

50

剥離コーティングを更に含む。

【0013】

特定の実施形態では、本開示は、本明細書に記載のヒドロコロイド組成物を含むオストミーポーチを提供する。

【0014】

本開示は、本明細書に記載の組成物の使用方法及び製造方法などの方法を提供する。

【0015】

例えば、1実施形態では、本開示は、本明細書に開示されるヒドロコロイド組成物又は本明細書に開示される創傷包帯を創傷に適用する工程を含む、創傷の治療方法を提供する。

10

【0016】

別の実施形態では、本開示はヒドロコロイド組成物の形成方法を提供し、ここで方法は、疎水性不飽和エラストマーポリマー、ヒドロコロイド吸収剤、及びポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーを含む混合物を調製する工程と、疎水性及び親水性ポリマーを架橋して部分不飽和を含む架橋マトリックスを有する組成物を形成するのに十分な放射線を混合物に照射する工程と、を含む。

【0017】

別の実施形態では、本開示はヒドロコロイド組成物の形成方法を提供し、ここで方法は、第1の疎水性不飽和エラストマーポリマー、ヒドロコロイド吸収剤、第2の疎水性不飽和ポリマー、及び親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物を含む混合物を調製する工程と、混合物に、疎水性及び親水性ポリマーを架橋して部分不飽和を含む架橋マトリックスを有する組成物を形成するのに十分な放射線を照射する工程と、を含む。

20

【0018】

本開示は、ペンダントポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーを更に提供する。

【0019】

疎水性不飽和エラストマーポリマーは本開示のヒドロコロイド組成物の疎水性ベースポリマーとして用いられる。

【0020】

本文脈において、「疎水性」ポリマーは、室温下で実質的に非水溶性の有機ポリマー（例えば5重量%未満の水取り込み率を示す）、通常はオレフィンポリマーを指す。

30

【0021】

本文脈において、「不飽和」は、ポリマー骨格、及び／又は分岐側鎖中の不飽和炭素-炭素二重結合を指す。

【0022】

ポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーは、本開示のヒドロコロイド組成物のW V T R修飾成分として用いられる。

【0023】

本文脈において、「親水性」ポリマーは、室温下で実質的に水溶性又は水膨潤性の有機ポリマー（例えば10重量%超の水取り込み率を示す）を指す。

40

【0024】

本文脈において、「骨格」は、ポリマーの主鎖を指す。

【0025】

本文脈において、「不飽和」は、ポリマー骨格中の不飽和炭素-炭素二重結合を指す。

【0026】

本明細書における「透湿度」(M V T R)（「水蒸気透過率」(W V T R)とも称される）は、物質を通る水蒸気の通過率の尺度である。

【0027】

用語「含む」及びその変形は、これらの用語が現れる説明及び請求項において制限する意図を持たない。かかる用語は、記載の工程若しくは要素、又は工程若しくは要素の群を

50

包含することを意味するが、いかなる他の工程若しくは要素、又は工程若しくは要素の群を排除することを意味しないものと理解されよう。「からなる」とは、語句「からなる」に続くいかなるものも包含され、かつそれらに限定されることを意味する。したがって、用語「からなる」は、列記された要素が必要又は必須であって、その他の要素が存在し得ないことを示す。「から本質的になる」とは、語句に続いて列記された全ての要素を含み、かつ列記された要素に関して本開示で明記された活性又は作用に干渉又は寄与しない他の要素に限定されることを意味する。したがって、用語「から本質的になる」は、列記された要素は必要又は必須であるが、他の要素は任意選択的であって、記載された要素の活性又は作用に実質的に影響を及ぼすか否かに応じて存在しても又はしなくてもよいことを意味する。

10

【0028】

「好ましい」及び「好ましくは」の言葉は、特定の状況下で、特定の利益をもたらし得る本開示の実施形態のことを指す。しかしながら、同様又は他の環境下では、他の実施形態が好まれる可能性もある。更に、1つ又は複数の好ましい実施形態の説明は、他の実施形態が有用ではないことを示唆するものではなく、本開示の範囲から他の実施形態を除外することを目的としたものではない。

【0029】

本出願において、「a」、「an」、及び「the」といった語は、1つの実体のみを指すことを意図したものではなく、その説明のために具体的な例が用いられ得る一般的な部類を含む。「a」、「an」、及び「the」なる語は、「少なくとも1つ」なる語と互換可能に使用される。リストがその後に続く「～のうちの少なくとも1つ」及び「～のうちの少なくとも1つを含む」という語句は、リスト内の品目のうちの任意の1つ、及びリスト内の品目のうちの2つ以上の品目の任意の組み合わせを指す。

20

【0030】

本明細書で使用する時、用語「又は」は、内容が明確に他を指示しない限り、概ね、「及び／又は」を含む普通の意で利用される。

【0031】

用語「及び／又は」は、1つ若しくは全ての列挙した要素、又は2つ以上の列挙した要素のいずれかの組み合わせを意味する。

30

【0032】

また、本明細書においては、全ての数は「約」という用語で修正されたとみなされ、好ましくは「厳密に」という用語で修正されたとみなされる。本明細書で測定された量に関して使用されるところの用語「約」は、測定をし、測定の対象物及び使用された測定装置の精度と同等の水準の注意を行った当業者によって期待される測定された量における変動を指す。

【0033】

本明細書ではまた、端点による数値範囲の列挙には、範囲並びに端点内に含まれる全ての数が包含される（例えば、1～5には、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5、などが含まれる）。

40

【0034】

本明細書で使用する時、「室温」という用語は、約20～約25又は約22～約25の温度を指す。

【0035】

本開示の前述の概要は、本開示の各開示実施形態又は全ての実施を説明しようとするものではない。以下の説明は、説明に役立つ実施形態をより詳細に例示する。明細書全体にわたっていくつかの箇所で、実施例の一覧を通して説明を提供するが、実施例は各種組み合わせにて使用することが可能である。それぞれの事例において、列挙される一覧は代表的な群としてのみ提供されるのであって、限定的な一覧として解釈されるべきではない。

【図面の簡単な説明】

【0036】

50

本開示は、添付図面を参照して更に説明され得る。

【図1】本開示のヒドロコロイド組成物を組み込んだ創傷包帯の平面図である。

【図2】図1の包帯の分解側面図である。

【図3】本開示のヒドロコロイド組成物を組み込んだ創傷包帯の代替的実施形態の平面図である。

【図4】図3の包帯の分解側面図である。

【図5】添加剤濃度を上昇させたW V T R の変化を示すグラフである。

【図6】同様の量の親水性基を有する試料のW V T R を示すグラフである。

【図7】本開示の実施例9及び12のW V T R と比較した、市販のヒドロコロイド製品のW V T R を示すグラフである。

10

【図8A】本開示で提案される機構を示した概略図を示す。

【図8B】本開示で提案される機構を示した概略図を示す。

【図8C】本開示で提案される機構を示した概略図を示す。

【図8D】本開示で提案される機構を示した概略図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0037】

本開示は、ヒドロコロイド組成物、創傷包帯、かかる組成物及びかかる創傷包帯の使用方法、並びにかかるヒドロコロイド組成物の形成方法を提供する。ヒドロコロイド組成物は好ましくは接着剤、特に感圧性接着剤である。

20

【0038】

かかるヒドロコロイド組成物、及びこれらを組み込んだ製品は、上昇された水蒸気透過率を有する。W V T R を上昇させることで、本開示のヒドロコロイド組成物は、包帯を介して通常は身体によって生成された水分を移動させながらも、ヒドロコロイドが創傷からの浸出物を捕捉することを実現する可能性があり得る。

【0039】

特定の実施形態では、本開示は、接着剤、特に感圧性接着剤形態のヒドロコロイド組成物を提供する。

【0040】

ヒドロコロイド組成物のW V T R を上昇させるために用いられる成分は、ポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーである。ポリアルキレンエーテル基はポリマー骨格に結合されることで(tethered)ポリマー骨格の移動を妨げる。しかしながらW V T R のレベルは、ポリアルキレンエーテル基を単に固定化する又は組み込むことによって予期されるものよりも著しく高い。理論に束縛されるものではないが、結合されたポリアルキレンエーテル基は互いに引き付けられて、水蒸気経路からマトリックスを介して移動するものと考えられる。また、疎水性ポリマーから誘導された親水性ポリマーの不飽和ポリマー骨格は、親水性ポリマーと疎水性不飽和エラストマーポリマーとの間でより優れた相溶性をもたらすものと考えられる。どのような作用機序であろうとも、重要な事は、添加剤の合計濃度を一定に保ちながらも、W V T R レベルを操作(即ち希望通りに調節)し得るということである。

30

【0041】

本開示のW V T R 修飾材料を含むヒドロコロイド組成物は、調節可能な吸収力、高い剪断保持力、皮膚への良好な接着力、良好な凝集力、良好な端縁接着力、低減した接着剤のコールドフロー、及び低減した接着剤残留物を含む、所望の接着剤性能特性の1つ又は複数を、少なくとも受容可能なレベルにまで維持し得る。W V T R 修飾材料の性能係数及び正確な効果は、用いられる材料の正確な組成によって決まる。

40

【0042】

本明細書に記載の親水性ポリマーは、多様な従来型ヒドロコロイド組成物に組み込み、かかる従来型組成物のW V T R を上昇させることが可能である。例示的なかかる従来型組成物としては、DUODERM EXTRA - THIN 創傷包帯(米国特許番号第4,551,490号に記載のKRATONベースの組成物と考えられるConvatec; S

50

qui b b and Sons , Inc . (Princeton , NJ) の製品) 、 T E G A S O R B 創傷包帯 (米国特許番号第 4 , 952 , 618 号に記載のポリイソブチレンベースの組成物である 3M Company (St . Paul , MN) の製品) 、 R E S T O R E 創傷包帯 (米国特許番号第 4 , 477 , 325 号及び第 4 , 738 , 257 号に記載のエチレン酢酸ビニール (EVA) ベースの組成物と考えられる Hollister , Inc . (Libertyville , IL) の製品) 、及び COMFEEL 創傷包帯 (米国特許番号第 4 , 231 , 369 号に記載の K R A T O N ベースの組成物と考えられる Coloplast International (Espergaerde , Denmark) の製品) などの市販製品に用いられるものが挙げられる。

【 0043 】

特定の実施形態では、本開示のヒドロコロイド組成物は 3 つの原料から調製される。(1) 疎水性不飽和エラストマーポリマー、(2) ヒドロコロイド吸収剤、(3) 及びポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマー。

【 0044 】

疎水性不飽和エラストマーポリマーはヒドロコロイド組成物の疎水性ベースポリマーとして用いられる。これは親水性ポリマーの骨格としても更に用いられ得る。つまり、通常は、かかる親水性ポリマーは、疎水性不飽和エラストマーポリマー (エラストマーポリマーは必要でないが) 及び親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物から形成される。本明細書では、ヒドロコロイド組成物のベースポリマーとして用いられる場合は、これを「第 1 の」疎水性不飽和エラストマーポリマーと呼び、親水性ポリマーを調製するために用いられる場合は、「第 2 の」疎水性不飽和 (任意で、エラストマー) ポリマーと呼ぶ。特定の実施形態では、親水性ポリマーの調製に用いられる第 2 の疎水性不飽和ポリマーは、第 1 の疎水性不飽和エラストマーポリマーと同じであり得る。あるいは、第 2 のポリマーは官能基 (例えば、エポキシ基、及びグラフト化ポリエーテル基の結合部位を形成する骨格 C = C 結合ではない基) を含む場合がある。

【 0045 】

親水性ポリマー

本開示の親水性ポリマーは、ポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む。したがって、かかる基はペンダント基である。ポリアルキレンエーテル基は、ポリ (アルキレンオキシド) 基とも称され得る場合があり、親水性である。かかる基は、通常はエチレンオキシド単位及び任意で共重合されたプロピレンオキシド単位を含む。通常は、ポリアルキレンエーテル基は、そこからペンダント基が得られるポリアルキレンオキシド含有化合物の総重量を基準にして、少なくとも 70 重量 % のエチレンオキシド単位を含む。

【 0046 】

特定の実施形態では、不飽和ポリマー骨格は、通常は親水性ポリマーの少なくとも 20 重量 % 、多くの場合で最大 95 重量 % を占める。特定の実施形態では、親水性ポリアルキレンエーテル基は、親水性ポリマーの少なくとも 5 重量 % 、多くの場合で最大 80 重量 % を占める。

【 0047 】

ペンダントポリアルキレンエーテル基は親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物から誘導される。本文脈において、「親水性」は、不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーに与えられるものと同じ定義を有する。特定の実施形態では、親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物はエチレンオキシド単位、及び任意で共重合されたプロピレンオキシド単位を含む。通常は、親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物 (これから親水性ポリマーのペンダント基が誘導される) は、親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物の重量を基準にして少なくとも 70 重量 % のエチレンオキシド単位を含む。

【 0048 】

特定の実施形態では、親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物は「 PEG 」即ちポリエチレングリコール単位を含む。本明細書で使用する時、これは任意の水溶性ポリ (エチ

10

20

30

40

50

レンオキシド)含有化合物を包含することを意味する。最も典型的には、本開示で用いるためのPEG(即ちPEG含有化合物)は以下の構造を含み、

$\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、ここで末端基又はPEG部分全体の実際の構造は変化する場合がある。PEG含有化合物(及びより一般的なポリアルキレンオキシド含有化合物)は、その直鎖、分枝鎖、又は多腕鎖形態のいずれにおいても、ポリ(エチレングリコール)単位(及び任意のポリ(プロピレングリコール)単位)を含む。

【0049】

通常は、親水性ポリマーは疎水性不飽和エラストマーポリマー及び親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物から誘導される。これらの材料の各々は、かかる材料の間に反応部位を提供する反応性官能基を含む。特定の実施形態では、疎水性不飽和エラストマーポリマー及び親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物は7:3~3:7の重量比で反応される。

10

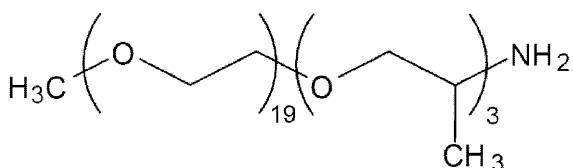
【0050】

親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物は、ポリマー骨格として機能するポリマーとの反応点として機能する、1つの反応性基を含む。かかる反応性基としては、アミン基、チオール基、ヒドロキシリル基及びその金属塩、カルボン酸基及びその金属塩が挙げられる。かかる化合物の例としては、Huntsman Corp.(woodlands, TX)から商品名JEFFAMINEで入手可能なものなど、例えば下記の構造のJEFFAMINE M-1000の単官能性ポリエーテルアミン類が挙げられる。

20

【0051】

【化1】



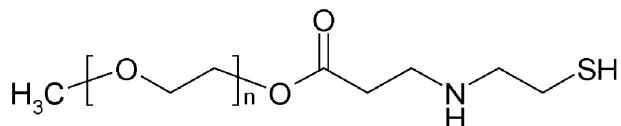
【0052】

親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物は、 $\text{H}_3\text{C}-[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_n-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 及びHS-CH₂CH₂-NH₂から調製され得る。反応条件に応じて、多様な親水性ポリアルキレンオキシド含有アクリレート化合物が形成され得(60~80℃で30分~1時間の無溶媒反応で形成された修飾エチレンオキシドアクリレート(A)及び/又は(B)、実施例項で示す、紫外線を用いて光開始剤(IREGACURE 651)の存在下、室温下で形成された修飾エチレンオキシドアクリレート(C))、

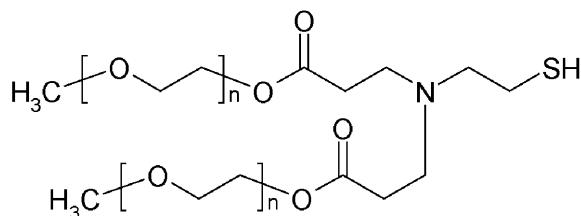
30

【0053】

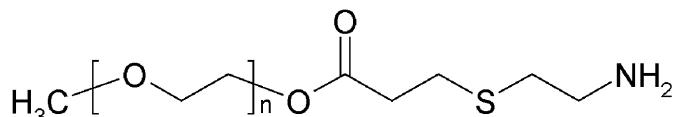
【化2】



(A)



(B)



(C)

ここで各 n は独立して 5 ~ 50 であり、多くの場合 15 ~ 20 である。

【0054】

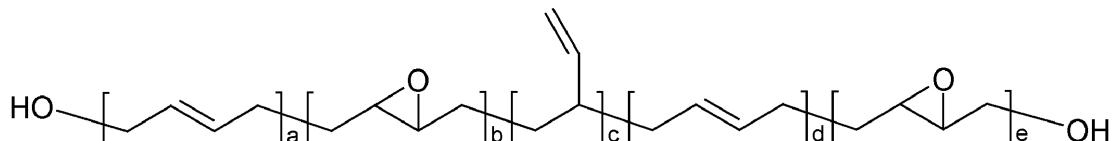
ポリアルキレンオキシド基がグラフトされ得る骨格として用いられ得る疎水性不飽和ポリマーは、エラストマーであっても又はなくともよい。これには、本明細書の以下でヒドロコロイド組成物のベースポリマーに関して説明されるエラストマーポリマーが含まれる。これには、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ブチルゴム（例えば、イソブレン、イソブチレンコポリマー）、ハロゲン化ブチルゴムなど、及びこれらの組み合わせが挙げられる。これらのポリマーにおける不飽和（例えば $C=C$ 結合）は、ポリアルキレンオキシド基をグラフトするための部位を提供する。あるいは、かかるポリマーは、エポキシ基及びハロゲン基などの反応部位（ $C=C$ 結合ではない）を含み得る。したがって、本明細書では、かかる疎水性不飽和ポリマーは「任意で官能化された」と意味する（本明細書では、これは $C=C$ 二重結合ではない官能基を意味する）。

【0055】

かかる官能化ポリマーの例としては、下記の構造のエポキシ化ヒドロキシル末端ポリブタジエン樹脂（Cray Valley の Polyl BD 605E）などのエポキシ官能性ポリマーが挙げられ、

【0056】

【化3】



ここで $a+b+c+d+e = 10 \sim 2000$ （多くの場合 20 ~ 300）であり、数平均分子量は通常は 500 ~ 1000, 000 ダルトンである。

【0057】

10

20

30

40

50

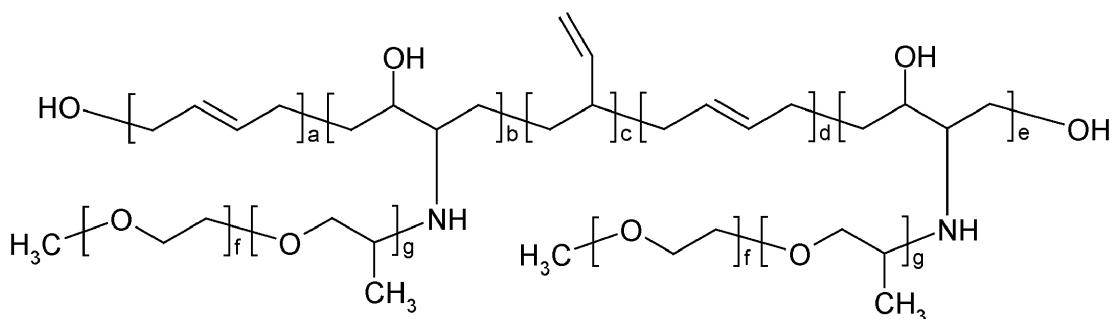
本明細書でポリマーに対して用いられる表記は、必ずしも「a」基又は「b」基は「c」基などの内に単位のブロックが存在するという意味ではない。むしろ、これらの表現はかかる単位の数を指し、これらがすべてブロックであるという意味ではない。かかるモノマー単位は通常はランダムに結合される。

(0 0 5 8)

1つの例示的な反応では、エポキシ化液状ポリブタジエン及び単官能のEO/PO JEFFAMINE M-1000が(60~70で0.5~1.0時間の無溶媒反応で)、下記の親水性ポリマーを形成する(EO/POグラフト型エポキシ化ポリブタジエン)。

(0 0 5 9)

【化 4】



ここで $a + b + c + d + e = 10 \sim 2000$ (多くの場合 $20 \sim 30$) であり、 $g = 3$ 、 $f = 19$ である。この表記は、「 f 」数のかかる基を含むエチレンオキシド基のプロック、及び「 g 」数のかかる基を含むプロピレンオキシド基が存在することを必ずしも意味しない。この表記は、「 f 」及び「 g 」の数のエチレンオキシド基及びプロピレンオキシド基を有するペンドント鎖がそれぞれ存在することを単に示すのみである。かかる基は通常はランダムに結合される。

〔 0 0 6 0 〕

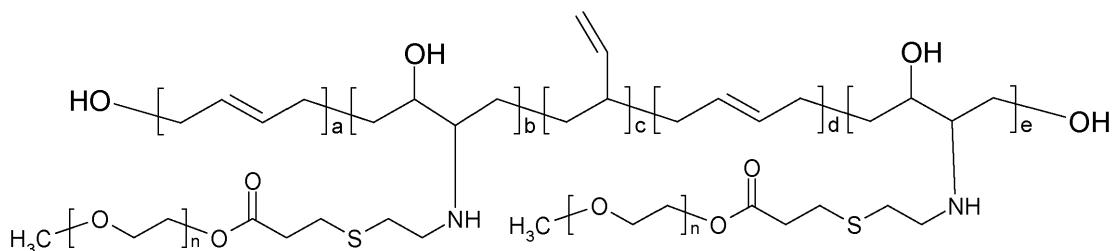
類似の親水性ポリマーが調製可能であり、ここで $a + b + c + d + e = 10 \sim 2000$ 、 $g + f = 5 \sim 250$ であり、「f」基（親水性エチレンオキシド基）の数は「g」基（疎水性プロピレンオキシド基）の数よりも大きく、数平均分子量は $200 \sim 10,000$ ダルトンの範囲である。

[0 0 6 1]

別の例示的な反応では、エポキシ化液状ポリブタジエン及び修飾エチレンオキシドアクリレート（C）が（70～80で0.5～1.0時間の無溶媒反応で）、下記の親水性ポリマーを形成する（PEGグラフト型エポキシ化ポリブタジエン）。

[0 0 6 2]

〔化 5 〕



ここで $a + b + c + d + e = 10 \sim 2000$ (多くの場合 $20 \sim 30$) であり、各 n は独立して $5 \sim 50$ (多くの場合 $15 \sim 20$) である。

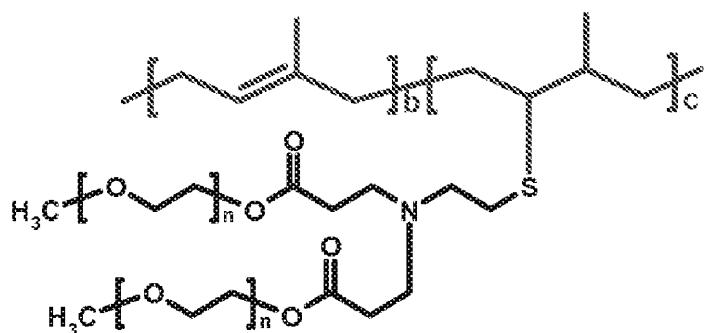
【 0 0 6 3 】

別の例示的な反応では、ポリイソプレン及び修飾エチレンオキシドアクリレート（B）

(実施例項で示す通り、紫外線を用いて光開始剤(IRGACURE 651)の存在下、室温下で)が、下記の親水性ポリマーを形成する(PEGグラフト型ポリイソブレン)。

【0064】

【化6】



10

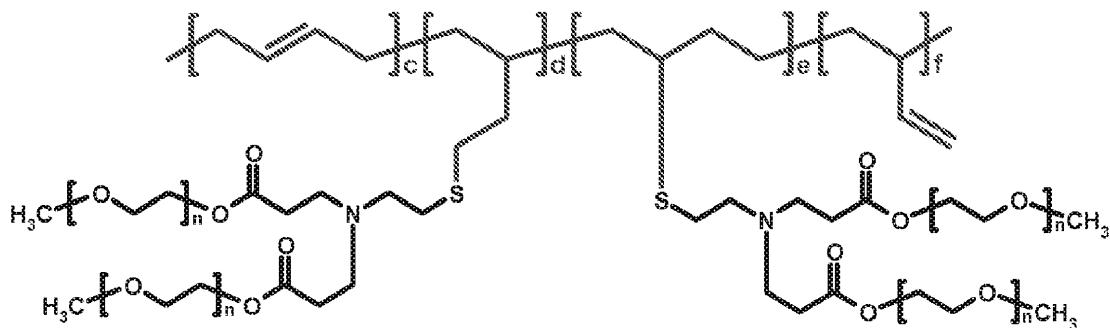
ここで $b + c = 10 \sim 2000$ (多くの場合 $400 \sim 450$) であり、各 n は独立して $5 \sim 50$ (多くの場合 $15 \sim 20$) である。

【0065】

更に別の例示的な反応では、ポリブチレン及び修飾エチレンオキシドアクリレート(B) (紫外線を用いて光開始剤(IRGACURE 651)の存在下、室温下で)が、下記の親水性ポリマーを形成する(PEGグラフト型ポリブタジエン)。

【0066】

【化7】



20

30

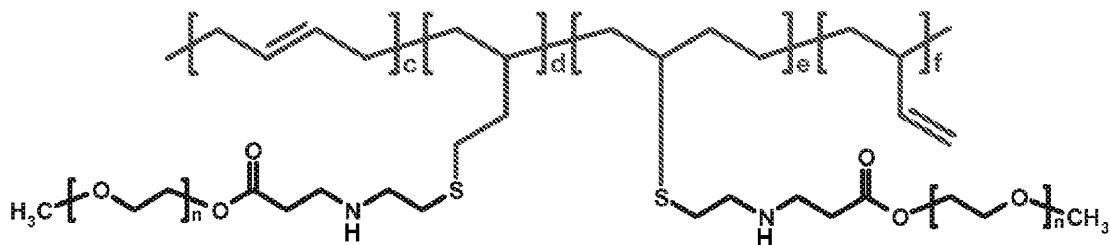
ここで $c + d + e + f = 10 \sim 2000$ (多くの場合 $40 \sim 50$) であり、各 n は独立して $5 \sim 50$ (多くの場合 $15 \sim 20$) である。

【0067】

更に別の例示的な反応では、ポリブチレン及び修飾エチレンオキシドアクリレート(A) (光開始剤(IRGACURE 651)の存在下、室温下で)が、下記の親水性ポリマーを形成する(PEGグラフト型ポリブタジエン)。

【0068】

【化8】



40

50

ここで $c + d + e + f = 10 \sim 2000$ (多くの場合 $40 \sim 50$) であり、各 n は独立

して 5 ~ 50 (多くの場合 15 ~ 20) である。

【0069】

親水性ポリマーの骨格を形成するポリマーの分子量は広い範囲で変化し得る。例えば、数平均分子量は少なくとも 200、又は少なくとも 500 ダルトンから、多くの場合は最大で 100,000 ダルトンまで変化し得る (「最大」の数を用いる時は、その数が含まれる)。好ましい分子量は、室温又は加工温度下 (例えば 80 ~ 100) で流動性のポリマーを提供する分子量である。

【0070】

ペンダントポリアルキレンエーテル基を形成する親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物の分子量は、広い範囲で変化し得る。例えば、数平均分子量は 100 ~ 10,000 ダルトンの範囲であり得る。好ましい分子量は、加工が困難かつ高価となるような高すぎる溶融点を有さない化合物を提供する分子量である。

10

【0071】

疎水性マトリックスに不利益な反応を起こさないように、骨格の選択には注意を要する。例えば、酸性マトリックス (例えばアクリル酸部分を含有するポリマーを含むもの) 内のエポキシ化骨格は、許容できる結果をもたらさない場合がある。

【0072】

ヒドロコロイド組成物

本開示のヒドロコロイド組成物は、少なくとも 1 つの疎水性不飽和エラストマーポリマー、少なくとも 1 つのヒドロコロイド吸収剤、及び少なくとも 1 つのポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーを含む。かかる組成物は、通常は架橋される。つまり、製品、特に医療用途に有用な製品において、疎水性及び親水性ポリマーは架橋されて架橋マトリックスを有する組成物を提供する。架橋される時でも、通常は、ポリマーはなお部分的に不飽和である。かかるポリマーは、ポリマー内 (例えば疎水性ポリマー内又は親水性ポリマー内) 又は異なるポリマー間 (例えば疎水性ポリマーと親水性ポリマーとの間で) でポリマー鎖を結合することによって架橋され得る。

20

【0073】

通常は、本開示のヒドロコロイド組成物は、最初に、原料 (即ち少なくとも 1 つの疎水性不飽和エラストマーポリマー (例えば脂肪族ホモポリマー)、少なくとも 1 つのヒドロコロイド吸収剤、及び少なくとも 1 つのポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマー) と、任意成分 (例えば少なくとも 1 つの粘着付与剤及び少なくとも 1 つの可塑剤) と、を組み合わせることで調製される。この成分の混合物は不飽和基を化学的に架橋する線量の電離放射線に暴露され、それによって高品質な本開示の組成物、特に接着剤組成物を生成する。混合して所望の形状 (例えば接着剤シート) に形成した後で成分を照射することが好ましいが、混合及び / 又は所望の形状への形成に先立って成分を照射することも可能である。しかしながら、かかる場合は成分の完全な混合が妨げられ、結果として得られる混合物は、本開示の高品質な組成物を提供するためにはなお更なる量の放射線に暴露されなければならない場合がある。

30

【0074】

疎水性不飽和エラストマーポリマーはヒドロコロイド組成物の疎水性ベースポリマーとして用いられる。これはヒドロコロイド組成物の主成分の 1 つであり、通常は全体を一体に保持するためのマトリックスとして働く。

40

【0075】

いかなる程度の不飽和も本開示の組成物を形成する役目を果たし得る可能性があるが、疎水性不飽和ポリマーは少なくとも 50 モル % の不飽和を示すことが好ましく、少なくとも 90 モル % の不飽和がより好ましい。特に好ましい実施形態では、疎水性不飽和ポリマーは実質的に 100 モル % の不飽和 (即ちポリマーのモノマー単位ごとに本質的に 100 % の不飽和二重結合) を示す。

【0076】

特定の実施形態では、疎水性不飽和エラストマーポリマーは通常はホモポリマーであり

50

、好ましくは脂肪族ホモポリマーである。例示的なかかるポリマーとしては、直鎖不飽和脂肪族ホモポリマー、分岐鎖不飽和脂肪族ホモポリマー、又はこれらの組み合わせが挙げられ得る。更に、疎水性不飽和脂肪族ホモポリマーはそのポリマー鎖に沿って塩素、フッ素、又は低級アルキルなどの別の部分と置換されてもよく、これは本開示の範囲にお入ると考えられ得る。

【0077】

好ましい疎水性不飽和エラストマーポリマーの非限定的な例としては、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ブチルゴム（例えば、イソブレン、イソブチレンコポリマー）、ハロゲン化ブチルゴムなど、及びこれらの組み合わせが挙げられる。特定の実施形態では、ポリイソブレンが特に好ましい。ポリイソブレンは多くの供給源から市販されており、その中には Goodyear Chemical Co. (Akron, OH) からの商品名 NATSYN が含まれ、これには NATSYN 樹脂番号 2200、2205、及び 2210 が含まれる。

10

【0078】

1つ又は複数の疎水性不飽和エラストマーポリマーは、通常はヒドロコロイド組成物の中に、ヒドロコロイド組成物の総重量の少なくとも 20 重量 % 含まれる。1つ又は複数の疎水性不飽和エラストマーポリマーは、通常はヒドロコロイド組成物の中に、ヒドロコロイド組成物の総重量の最大 50 重量 % 含まれる。創傷包帯用途の場合、ヒドロコロイドのレベルを最大化し、それによって最大の流体吸収力を達成するため、存在する疎水性不飽和エラストマーポリマーの量を制限することが望ましい場合がある。したがって、創傷包帯を形成する時、通常は 25 重量 % ~ 35 重量 % の疎水性不飽和エラストマーポリマーが用いられる。反対に、オストミー皮膚バリア及び / 又はプロテーゼ適用のための接着剤組成物を配合する時は、通常は最大の保持力及び最小の吸収力が望ましい。したがって、オストミー及び / 又はプロテーゼの取り付けのために配合される本開示の接着剤組成物は、通常は 35 重量 % ~ 45 重量 % の疎水性不飽和エラストマーポリマーを含む。

20

【0079】

本開示のヒドロコロイド組成物内で用いられる親水性ポリマーは上述のものである。これらはペンダントポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む。親水性ポリマーは本開示のヒドロコロイド組成物内に、親水性ポリマーを含まない同じヒドロコロイド組成物と比較して、ヒドロコロイド組成物の W V T R を上昇させる量（好ましくは少なくとも 50 %、又は少なくとも 100 %（即ち 2 倍）、又は少なくとも 200 %）で存在する。

30

【0080】

1つ又は複数の親水性ポリマーは、通常はヒドロコロイド組成物の中に、ヒドロコロイド組成物の総重量の少なくとも 0.5 重量 % 含まれる。1つ又は複数の親水性ポリマーは、通常はヒドロコロイド組成物の中に、ヒドロコロイド組成物の総重量の最大 20 重量 % 含まれる。

40

【0081】

本開示のヒドロコロイド組成物に用いられるヒドロコロイド吸収剤は、ヒドロコロイド組成物、特にヒドロコロイド接着剤組成物で従来から用いられるものである。

【0082】

例示的なヒドロコロイド吸収剤としては、ペクチン、ゼラチン、又はカルボキシメチルセルロース (CMC) などの天然ヒドロコロイド（例えば Aquation Corp. (Wilmington, DE) から入手可能なものの）、架橋カルボキシメチルセルロース (X-リンク CMC) などの半合成ヒドロコロイド（例えば FMC Corp. (Philadelphia, PA) から商品名 Ac-Di-Sol で入手可能なものの）、架橋ポリアクリル酸 (PAA) などの合成ヒドロコロイド（例えば B.F. Goodrich (Brecksville, OH) から商品名 CARBOPOL No. 974P で入手可能なものの）、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

50

【0083】

1つ又は複数のヒドロコロイド吸収剤は、通常はヒドロコロイド組成物の中に、ヒドロコロイド組成物の総重量の少なくとも5重量%含まれる。1つ又は複数のヒドロコロイド吸収剤は、通常はヒドロコロイド組成物の中に、ヒドロコロイド組成物の総重量の最大60重量%含まれる。創傷包帯用途の場合、通常は20重量%～40重量%のヒドロコロイド吸収剤が用いられる。したがって、オストミー及び／又はプロテーゼの取り付けのために配合される本開示の接着剤組成物の場合、通常は5重量%～20重量%のヒドロコロイド吸収剤が用いられる。

【0084】

任意の1つのヒドロコロイド組成物に用いられるヒドロコロイド吸収剤の具体的な選択は、使用目的によって異なる。例えば、創傷包帯と合わせて使用するためのヒドロコロイド組成物の調製にあたっては、湿潤一体性を失わない最大の吸収力が望ましい。したがって、ヒドロコロイド吸収剤の大部分は水溶性であり、かつ最大の吸収力を提供する天然ヒドロコロイドを含むことが好ましい。更に、水膨潤性であるが非水溶性の架橋半合成及び合成ヒドロコロイドも、フィラーとしての機能を果たすために、及び／又はヒドロコロイド組成物の膨潤を制御するのを助けるために、組成物内に含まれ得る。反対に、オストミー及び／又はプロテーゼ接着剤を配合する時は、もしあるとしても最低の吸収力が望ましい。かかる場合、架橋半合成及び合成ヒドロコロイドは、ヒドロコロイド組成物内のヒドロコロイド吸収剤の全部ではないが大部分を形成する。

10

【0085】

したがって、本開示のヒドロコロイド組成物の吸収力は、特定の必要性に基づいて調節が可能である。一般には、オストミー及び／又はプロテーゼ接着剤の場合、ヒドロコロイド組成物は液体に24時間暴露した後で50%未満の吸収力値を示すことが好ましく、20%未満がより好ましい。一方で、創傷包帯での使用目的にヒドロコロイド組成物を配合する場合、ヒドロコロイド組成物は液体に24時間暴露した後で少なくとも50%の吸収力を示すことが好ましく、100%～500%の吸収力がより好ましい。ヒドロコロイド組成物のこれら又はその他の望ましい特性は、米国特許第5,622,711号に記載される。本開示のヒドロコロイド組成物は通常はかかる特性を有する。

20

【0086】

ヒドロコロイド吸収剤としての架橋ポリアクリル酸(PAA)の使用は、本開示ヒドロコロイド、特に接着剤組成物に更なる利益を提供し得る。具体的には、PAAの酸性は本開示のヒドロコロイド、特に接着剤組成物の全体的な酸性度をpH7からpH5に低下させる。かかる組成物が創傷包帯に用いられる時は、創傷浸出物のpHも同様に低下する。この結果、創傷のより急速な治癒の促進がもたらされ得る。例えばK.Tsukadaらの「The pH Changes of Pressure Ulcers Related to the Healing Process of Wounds」(4,WOUNDS:A Compendium of Clinical Research and Practice, 16(January-February, 1992))を参照されたい。更に、PAAを使用することで、本開示のヒドロコロイド組成物から形成された創傷包帯の接着剤層のコールドフローが低減することも観察されている。

30

【0087】

上述のように、本開示のヒドロコロイド組成物は、1つ又は複数の粘着付与剤及び／又は1つ又は複数の可塑剤などの任意成分を含み得る。このような事例では、多くの場合、低分子量でT_gの高い樹脂ポリマー(粘着付与剤)又は低分子量でT_gの低いポリマー(可塑剤)を使用することで、T_g及び弾性率がPSAに最適な範囲に調整される。かかる添加剤は、疎水性不飽和エラストマーポリマーと相溶性であることが好ましい。本明細書で使用する時、「相溶性」添加剤とは、疎水性不飽和エラストマーポリマーと混和性であり、これらの成分が混合された時に均質相を形成する添加剤(例えば粘着付与剤)を指す。

40

【0088】

例示的な粘着付与剤は、通常は接着剤、特に感圧性接着剤に使用されるものである。様

50

々な種類の粘着付与剤としては、商品名NUROZ、NUTAC (Newport Industries)、PERMALYN、STAYBELITE、FORAL (Eastman)として入手可能である、ロジンのグリセロールエステル及びロジンのペンタエリスリトールエステルといった、フェノール修飾テルペン及びロジンエステルが挙げられる。ナフサ分解生成物により、通常はC5及びC9モノマーから得られる炭化水素樹脂粘着付与剤も入手可能であり、PICCOTAC, EASTOTAC, REGALREZ, REGALITE (Eastman)、ARKON (Arakawa)、NORSOLENE, WINTACK (Cray Valley)、NEVTACK LX (Neville Chemical Co.)、HIKOTACK, HIKOREZ (Kolon Chemical)、NOVARES (Rutgers N.V.)、QUINTONE (Zeon)、SCOREZ (Exxonmobile Chemical)、NURES、及びH-REZ (Newport Industries)の商品名で入手可能である。

10

【0089】

特定の実施形態では、粘着付与剤はポリイソブチレンなどのエラストマー粘着付与剤、若しくはGood year Chemical Co. (Akron, OH)から入手可能なWINGTACKブランド粘着付与剤（例えばWINGTACK 10、WINGTACK 86、WINGTACK 95、WINGTACK Plus、及びWINGTACK Extra）などの合成ポリテルペン粘着付与剤を含む非エラストマー粘着付与剤のいずれか、又はエラストマー粘着付与剤及び非エラストマー粘着付与剤の組み合わせを含み得る。

20

【0090】

特定の実施形態では、粘着付与剤は低分子量のポリイソブチレン（粘度平均分子量が20,000~70,000、好ましくは40,000~65,000）を含む。好ましい低分子量のポリイソブチレン粘着付与剤は、Exxon Chemical Companyからそれぞれ商品名VISTANEX LM及びVISTANEX L-100で入手可能であり、またVISTANEX LM-MS（粘度平均分子量が44,000）、VISTANEX LM-MH（粘度平均分子量が53,000）、VISTANEX LM-H（粘度平均分子量が63,000）を含む。

30

【0091】

用いられる場合は、1つ又は複数の粘着付与剤は本開示のヒドロコロイド組成物の総重量の少なくとも20重量%の量で用いられることが好ましく、少なくとも30重量%がより好ましい。用いられる場合は、1つ又は複数の粘着付与剤は本開示のヒドロコロイド組成物の総重量の最大60重量%の量で用いられることが好ましく、最大50重量%がより好ましい。

【0092】

本開示のヒドロコロイド組成物は任意で可塑剤を更に含み得る。可塑剤は湿潤作用及び/又は粘度制御を提供するために用いられ得る。これらの可塑剤は、当技術分野において周知であり、炭化水素油、液状炭化水素樹脂、液状ポリテルペン、GLISSOPAL（商標）などの液状ポリ（イソブチレン）などを含む液状又は軟質粘着付与剤など、ワックス、及び油の混合物を含み得る。典型的な可塑剤は鉛油（Spectrum Corp. (Gardena, CA)）である。

40

【0093】

用いる場合は、1つ又は複数の可塑剤は、本開示のヒドロコロイド組成物の総重量の少なくとも0.5重量%の量で用いることが好ましい。用いる場合は、1つ又は複数の可塑剤は、本開示のヒドロコロイド組成物の総重量の最大で10重量%の量で用いることが好ましい。

【0094】

本開示の組成物は、酸化防止剤、脱臭剤、香料、抗菌剤、及び当該技術分野で周知の他の薬理活性剤などの、少量のその他の成分を更に含み得る。

50

【0095】

本開示の組成物は、疎水性不飽和エラストマーポリマー、不飽和ポリマー骨格及び不飽和ポリマー骨格に結合したポリアルキレンエーテル基を有する親水性ポリマー、並びに任意の粘着付与剤及び／又は可塑剤を強力なミキサーを用いて均質なブレンドが得られるまで調製することで製造され得る。あるいは、本開示の組成物は、疎水性不飽和エラストマーポリマー、不飽和ポリマー骨格及び不飽和ポリマー骨格に結合したポリアルキレンエーテル基を有する親水性ポリマーを形成する反応体、並びに任意の粘着付与剤及び／又は可塑剤を強力なミキサーを用いて均質なブレンドが得られるまで調製することで製造され得る。

【0096】

10

続いて、通常は1つ又は複数のヒドロコロイド吸収剤のドライブレンドされたプレミックスの小部分を添加し、ポリマー相内に吸収剤の均質な分散体が得られるまで粉碎を継続する。続いて、ブレンドされた塊は、圧縮又は射出成形といったプラスチック及びエラストマーを成形するために一般的に用いられる任意の数の手段によって、シート状に成形されるか、又はストリップ、リングなどの形状に成形されて、更に創傷包帯へと加工され得る。加えて、ブレンドされた塊は、加熱された1軸又は2軸押出機に供給されて、続いて標準の押出ダイからコーティングされて、適切な形状の材料に加工可能なシート状のヒドロコロイド組成物を形成することもできる。

【0097】

20

疎水性及び親水性ポリマーは架橋されて、部分不飽和を含む架橋マトリックスを有するヒドロコロイド組成物、好ましくは接着剤組成物を提供する。一般に、成形後の本開示のヒドロコロイド組成物、好ましくは、接着剤組成物は、電離放射線を1回照射される。通常、架橋は、少なくとも5kGy(0.5Mrad)の線量、好ましくは少なくとも25kGy(2.5Mrad)の線量で実施される。通常、架橋は、最大で200kGy(20Mrad)の線量、好ましくは最大で50kGy(5Mrad)の線量で実施される。

【0098】

30

電子線及びガンマ線照射のどちらもが、本開示のヒドロコロイド組成物を照射して、それにより疎水性不飽和エラストマーポリマーと接着剤組成物の親水性ポリマー成分の不飽和骨格とを化学的に架橋するのに用いられる電離放射線源として機能し得る。本開示の接着剤組成物が示す一貫して高い湿潤一体性をもたらすのは、この疎水性不飽和ポリマーと親水性ポリマー成分の不飽和骨格との架橋である可能性が高い。加えて、電離放射線の適用も、本開示のヒドロコロイド組成物及び／又は創傷包帯を殺菌するために用いられ得る。

【0099】

40

したがって、本開示により少なくとも2つの一般的なヒドロコロイド組成物の形成方法が提供される。1つの一般的な方法では、方法は、疎水性不飽和エラストマーポリマー(好ましくはホモポリマー)と、ヒドロコロイド吸収剤(例えば天然ヒドロコロイド、半合成ヒドロコロイド、合成ヒドロコロイド、及びこれらの組み合わせの群から選択される)と、ポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格と、任意で粘着付与剤を含む親水性ポリマーと、を含む混合物を調製する工程、並びに混合物に、疎水性及び親水性ポリマーを架橋して部分不飽和を有する架橋マトリックスを有する組成物を形成するのに十分な放射線を照射する工程を含む。別の一般的な方法では、方法は、第1の疎水性不飽和エラストマーポリマーと、ヒドロコロイド吸収剤と、第2の疎水性不飽和ポリマー(エラストマーであっても又はなくてもよい)と、親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物と、を含む混合物を調製する工程、並びに混合物に、疎水性及び親水性ポリマーを架橋して部分不飽和を含む架橋マトリックスを有する組成物を形成するのに十分な放射線を照射する工程を含む。例えば、所望する場合、親水性ポリマーの一部はその場で合成され得る。例えば、SN2反応によって作られる親水性ポリマーは、容易にその場で作られ得る(例えばJEFFAMINEグラフトされたエポキシ化ポリブタジエン)。この方法では、第1の疎水性不飽和エラストマーポリマー、ヒドロコロイド吸収剤、第2の疎水性不飽和

50

ポリマー、及び親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物を含む混合物が調製され、続いて混合物が疎水性ポリマーと親水性ポリマーとを架橋して部分不飽和を含む架橋マトリックスを有する組成物を形成するのに十分な放射線を照射され得る。

【0100】

いずれの一般的な方法でも、照射する工程は、混合物を 5 kGy ~ 200 kGy の線量の放射線に暴露する工程を含み得る。続いて、かかるヒドロコロイド組成物は、透湿性裏地の 1 主要表面の少なくとも 1 部分に適用され得る。

【0101】

生成物

図 1 及び 2 を参照すると、創傷包帯 10 は本開示のヒドロコロイド組成物の橜円形シート 12 を含む。上面（包帯の使用時に皮膚の反対側に面する面）には、わずかにより大きい橜円形の透明フィルム裏地 14 が積層される。従来型の感圧皮膚接着剤の中間層 16 が積層を促進するために用いられる。フィルム裏地 14 の外周部分及び接着剤層 16 は、ヒドロコロイドシート 12 を超えて延在してヒドロコロイドシート 12 の皮膚に対する接着を助ける。従来型の剥離ライナー 18 は、使用前のヒドロコロイドシート 12 の露出面及び接着剤層 16 の露出部分を保護するために用いられる。送達シート 20 はフィルム裏地 14 の上面に取り付けられ、剥離ライナー 18 を取り除いた後で裏地 14 及び接着剤層 16 の端縁部が皺寄る及び丸まることを防ぐ。送達シート 20 はおよそ均等なサイズの 2 つの区画に分割されて、フィルム裏地 14 の上面にヒートシールされる。どちらの区画も包帯の中央に、送達シートの把持及び除去を促進するハンドル部を形成するヒートシールされない端縁部 22 を有する。送達シート 20 は、包帯を患者に適用する間、裏地 14 及び接着剤層 16 の露出外周部を支持する。包帯が皮膚上の所定の位置に配置された後に、送達シート 20 は除去される。

10

20

30

【0102】

剥離ライナー 18 の包帯 10 のヒドロコロイドシート 12 及び接着剤層 16 からの分離は、2つのタブ 24 及び 26 によって促進される。タブ 24 は、送達シート 20 、フィルム裏地 14 、及び接着剤層 16 の各々の位置合わせされた矩形延在部を含み、タブ部材を互いから分離するのを促進するために接着剤層 16 に接着された補剛部材 28 を更に含む。第 2 のタブ 26 はタブ 24 と位置合わせされ、剥離ライナー 18 の矩形延在部を含む。ミシン目線 30 がタブ 24 を包帯の主要橜円形区画から分離する。タブ 24 は、包帯を適用する人物が、包帯の主要橜円形部分の接着剤 14 及びヒドロコロイドシート 12 に対して接触する又はその他の方法で汚染することなく保持するための領域を提供する。包帯が患者の所定の位置に配置されると、タブ 24 はミシン目線 30 に沿って包帯の主要橜円形部分から分離され得る。特に好ましい実施形態では、ヒドロコロイドシート 12 又は創傷部位を汚染することなく包帯 10 の保持及び適用を更に促進するために、包帯 10 は第 2 の対向するタブ（図示せず）を包帯 10 のタブ 24 から反対側の面に含む。

40

【0103】

フィルム裏地 14 は、例えば米国特許第 4,539,256 号に開示されるような多孔質ポリエチレン、又は米国特許第 4,598,004 号に記載されるようなポリウレタンの高透湿性フィルムであることが好ましい。このタイプの透湿性フィルムは、包帯を通して創傷浸出物を蒸発させ、包帯下浸出物の貯留を減少させることを可能にする。裏地の透湿度は、40%、湿度差 80% で測定した時に少なくとも 500 g / m² / 24 時間であることが好ましい。フィルム裏地 14 は約 0.026 mm (1 mil) 厚であることが好ましい。

50

【0104】

好ましい一態様では、フィルム裏地 14 は、ヒドロコロイドシート 12 及び接着剤層 16 とは反対側の裏地 14 の表面にコーティングされた、低接着性バックサイズなどの剥離表面（図示せず）を更に含むことが好ましい。本開示と併せて用いられる低接着性バックサイズコーティングを有する好ましい裏地の市販される例は、TEGADERM 番号 1620 包帯 (3M Company (St. Paul, MN)) である。剥離表面を備える

50

フィルム裏地 14 を使用することによって、創傷包帯 10 はその患者への適用後に、包帯上にその他のテープを適用することができる。この創傷包帯上にテーピングする能力のために、包帯がその他の医療装置のための取付部位又はプラットフォームとしての役割を果たすことが可能となる。一定期間の後に、創傷包帯 10 を外乱する又はさもなければ併せて除去する必要があるために、創傷を更なる汚染に晒すことなく、これらのテープは容易に除去され得る。

【0105】

フィルム裏地 14 の透湿性を著しく損なうことのないように、接着剤層 16 も透湿性であることが好ましい。コポリマーアクリレート接着剤及びポリビニルエーテル接着剤などの、本タイプの好ましい医療用接着剤は、米国特許第 4,598,004 及び 3,645,535 号にそれぞれ記載されている。接着剤は約 0.026 ~ 0.075 mm (1 ~ 3 mil) 厚であることが好ましい。10

【0106】

送達シート 22 は、ポリエチレン / エチルビニルアセテートヒートシールコーティングを有するポリエステルフィルムであり得る。

【0107】

ヒドロコロイドシート 12 は、下記の実施例に記載される通りの組成物を有し、また厚さが 1.0 ~ 1.75 mm (40 ~ 70 mil) であることが好ましい。

【0108】

図 3 及び 4 の包帯は、本開示のヒドロコロイド組成物を組み込んだ、創傷包帯 32 の代替的実施形態を示す。包帯 32 はヒドロコロイド組成物の正方形シート 34 を含む。ヒドロコロイドシートと同じ寸法の正方形フィルム裏地 36 は、接着剤層 38 によってヒドロコロイドシートの上部表面（皮膚の反対側に面する）に積層される。剥離ライナー 40 はヒドロコロイドシート 34 の露出面を被覆して、包帯を創傷に適用する前にライナー 40 の把持及びその除去を促進するために、ヒドロコロイドシートの全ての縁部で外方向に延在する。フィルム裏地 34 及び接着剤層 38 を形成するために用いられる材料は、図 1 及び 2 の実施形態と関連して上述したものと本質的に同じである。図 3 の包帯は、図 1 の包帯と比較して製造がより安価であり、かつ創傷の寸法に合わせて切断することがより容易である。20

【0109】

本開示のヒドロコロイド接着剤組成物及び包帯は、他の市販の組成物と比較してより上昇された WVT R を示す。通常は、親水性ポリマーは、親水性ポリマーを含まない同じヒドロコロイド組成物と比較して、ヒドロコロイド組成物の WVT R を上昇させる量（好ましくは少なくとも 50 %、又は少なくとも 100 % (2 倍)、又は少なくとも 200 %）で存在する。かかる WVT R は、WVT R 試験（実施例項を参照）で説明されるように、物質を通る水蒸気の通過率の尺度である。30

【0110】

加えて、本開示の組成物及び包帯は、調節可能な吸収力、高い剪断保持力、皮膚への良好な接着力、良好な凝集力、良好な端縁接着力、低減した接着剤のコールドフロー、及び低減した接着剤残留物を更に示す。これらの性能係数は、用いられる材料の正確な組成によって変化する。40

【0111】

発明を実施するための形態

1.

疎水性不飽和エラストマーポリマーと、

ヒドロコロイド吸収剤と、

ポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーと、を含むヒドロコロイド組成物。

2. 疎水性及び親水性ポリマーが架橋されて部分不飽和を含む架橋マトリックスを有する組成物を提供する、実施形態 1 に記載のヒドロコロイド組成物。50

3. 接着剤形態である、実施形態1又は2に記載のヒドロコロイド組成物。
 4. 感圧性接着剤形態である、実施形態3に記載のヒドロコロイド組成物。
 5. 粘着付与剤を更に含む、実施形態1～4のいずれか一項に記載のヒドロコロイド組成物。

6. 疎水性不飽和エラストマーポリマーが、組成物の総重量を基準に20～50重量%の量で存在する、実施形態1～5のいずれか一項に記載のヒドロコロイド組成物。

7. 親水性ポリマーが、組成物の総重量を基準に0.5～20重量%の量で存在する、実施形態1～6のいずれか一項に記載のヒドロコロイド組成物。

8. ヒドロコロイド吸収剤が、組成物の総重量を基準に5～60重量%の量で存在する、実施形態1～7のいずれか一項に記載のヒドロコロイド組成物。 10

9. ポリアルキレンエーテル基が親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物から誘導される、実施形態1～8のいずれか一項に記載のヒドロコロイド組成物。

10. 親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物がエチレンオキシド単位、及び任意で共重合されたプロピレンオキシド単位を含む、実施形態9に記載のヒドロコロイド組成物。

11. 親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物が、親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物の総重量を基準に少なくとも70重量%のエチレンオキシド単位を含む、実施形態10に記載のヒドロコロイド組成物。

12. ポリアルキレンエーテル基が、親水性ポリマーの調製に用いられるポリアルキレンオキシド含有化合物の総重量を基準に少なくとも70重量%のエチレンオキシド単位を含む、実施形態1～8のいずれか一項に記載のヒドロコロイド組成物。 20

13. 親水性ポリマーが、親水性ポリマーの総重量を基準に20～95重量%の疎水性ポリマー骨格、及び5～80重量%の疎水性ポリマー骨格に結合した親水性ポリアルキレンエーテル基を含む、実施形態1～12のいずれか一項に記載のヒドロコロイド組成物。

14. 親水性ポリマーが、任意で官能化された疎水性不飽和ポリマー（エラストマーであっても又はなくてもよい）、及び親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物から誘導される、実施形態1～13のいずれか一項に記載のヒドロコロイド組成物。

15. 任意で官能化された不飽和ポリマーが、任意で官能化されたポリブタジエン、ポリイソブレン、任意でハロゲン化されたブチルゴム、及びこれらの組み合わせから選択される、実施形態14に記載のヒドロコロイド組成物。 30

16. 任意で官能化された疎水性不飽和ポリマー及び親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物が、7：3～3：7の重量比で反応される、実施形態14又は15に記載のヒドロコロイド組成物。

17. 疎水性不飽和エラストマーポリマーが、ポリブタジエン、ポリイソブレン、任意でハロゲン化されたブチルゴム、及びこれらの組み合わせから選択される、実施形態1～16のいずれか一項に記載のヒドロコロイド組成物。

18.

疎水性不飽和エラストマーホモポリマーと、

粘着付与剤と、

天然ヒドロコロイド、半合成ヒドロコロイド、合成ヒドロコロイド、及びこれらの組み合わせの群から選択されるヒドロコロイド吸収剤と、 40

ポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーと、を含み、

ここで疎水性及び親水性ポリマーが5～200kGyのガンマ線によって架橋されて架橋マトリックスを有する接着剤組成物を提供する、請求項1～17のいずれか一項に記載のヒドロコロイド組成物。

19. ヒドロコロイド吸収剤が、ペクチン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、架橋カルボキシメチルセルロース、架橋ポリアクリル酸、及びこれらの組み合わせの群から選択される、実施形態1～18のいずれか一項に記載のヒドロコロイド組成物。

20. 可塑剤を更に含む、実施形態1～19のいずれか一項に記載のヒドロコロイド組

10

20

30

40

50

成物。

21. 親水性ポリマーが、ヒドロコロイド組成物のW V T Rを、親水性ポリマーを含まない同じヒドロコロイド組成物と比較して上昇させる量で存在する、実施形態1～20のいずれか一項に記載のヒドロコロイド組成物。

22. 親水性ポリマーが、ヒドロコロイド組成物のW V T Rを、親水性ポリマーを含まない同じヒドロコロイド組成物と比較して少なくとも50%上昇させる量で存在する、実施形態21に記載のヒドロコロイド組成物。

23.

20～50重量%の疎水性不飽和エラストマーホモポリマーと、

5～60重量%のヒドロコロイド吸収剤と、

10

0.5～20重量%の、ポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーと、を含み、

ここでヒドロコロイド組成物が感圧性接着剤の形態であり、また、

ここで親水性ポリマーが、ヒドロコロイド組成物のW V T Rを、親水性ポリマーを含まない同じヒドロコロイド組成物と比較して上昇させる量で存在する、ヒドロコロイド組成物。

24. 透湿性裏地の表面にコーティングされた実施形態1～23のいずれか一項に記載のヒドロコロイド組成物を含む、創傷包帯。

25. 裏地が、ヒドロコロイド組成物でコーティングされた表面と反対側の裏地表面にコーティングされた剥離コーティングを更に含む、実施形態24に記載の創傷包帯。

20

26. 裏地がポリウレタン又は多孔質ポリエチレンの透明フィルムである、実施形態24又は25に記載の創傷包帯。

27. 裏地がヒドロコロイド組成物コーティングの全ての縁部で外周部を超えて延在し、かつ延在する裏地の少なくとも1部分が第2の感圧性接着剤でコーティングされている、実施形態24～26のいずれか一項に記載の創傷包帯。

28. 創傷に実施形態1～23のいずれか一項に記載のヒドロコロイド組成物又は実施形態24～27のいずれか一項に記載の創傷包帯を適用する工程を含む、創傷の治療方法。

29. 実施形態1～23のいずれか一項に記載のヒドロコロイド組成物を含むオストミー ポーチ。

30

30. ヒドロコロイド組成物の形成方法であって、

疎水性不飽和エラストマーポリマーと、

ヒドロコロイド吸収剤と、

ポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーと、を含む混合物を調製する工程、並びに

混合物に、疎水性及び親水性ポリマーを架橋して部分不飽和を含む架橋マトリックスを有する組成物を形成するのに十分な放射線を照射する工程を含む方法。

31. 混合物に照射する工程が、混合物を5kGy～200kGyの線量の放射線に暴露する工程を含む、実施形態30に記載の方法。

40

32. 混合物が、

疎水性不飽和エラストマーホモポリマーと、

粘着付与剤と、

天然ヒドロコロイド、半合成ヒドロコロイド、合成ヒドロコロイド、及びこれらの組み合わせの群から選択されるヒドロコロイド吸収剤と、

ポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む親水性ポリマーと、を含むヒドロコロイド組成物。

33. 親水性ポリアルキレンオキシド基を任意で官能化された疎水性不飽和ポリマーにグラフトする工程を含む方法によって親水性ポリマーを調製する工程を更に含む、実施形態30～32のいずれか一項に記載の方法。

34. ヒドロコロイド組成物を透湿性裏地の1主要表面の少なくとも1部分に適用する

50

工程を更に含む、実施形態 30～33 のいずれか一項に記載の方法。

35. ヒドロコロイド組成物の形成方法であって、

第1の疎水性不飽和エラストマーポリマーと、

ヒドロコロイド吸収剤と、

第2の疎水性不飽和ポリマーと、

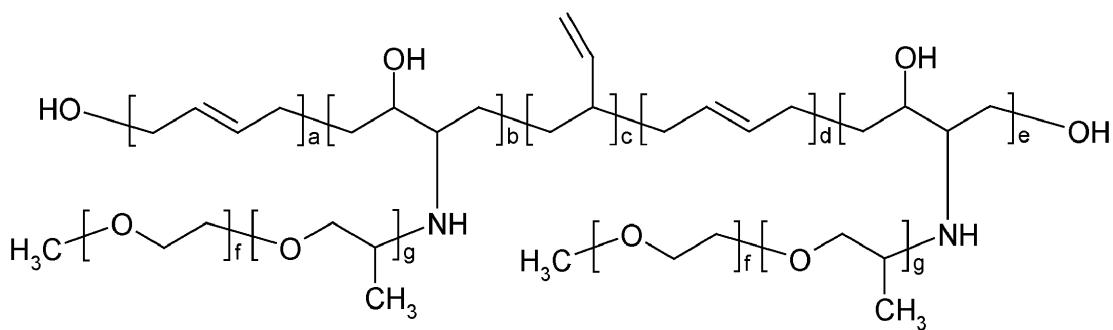
親水性ポリアルキレンオキシド含有化合物と、を含む混合物を調製すること、並びに混合物に、疎水性及び親水性ポリマーを架橋して部分不飽和を含む架橋マトリックスを有する組成物を形成するのに十分な放射線を照射することを含む、ヒドロコロイド組成物の形成方法。

36. ペンダントポリアルキレンエーテル基が結合した不飽和ポリマー骨格を含む、親水性ポリマー。 10

37. 下記の構造を有し、

【0112】

【化9】



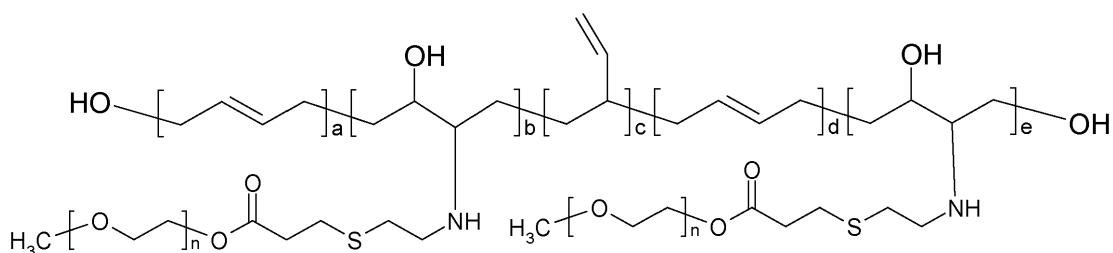
式中、 $a + b + c + d + e = 10 \sim 2000$ であり、 $g + f = 5 \sim 250$ である、実施形態 36 に記載の親水性ポリマー。

38. $a + b + c + d + e = 10 \sim 2000$ であり、 $g = 3$ であり、 $f = 19$ である、実施形態 37 に記載の親水性ポリマー。

39. 下記の構造を有し、

【0113】

【化10】

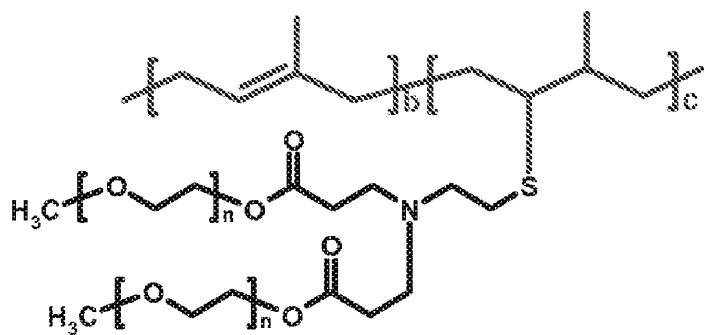


式中、 $a + b + c + d + e = 10 \sim 2000$ であり、各 n が独立して $5 \sim 50$ である、実施形態 36 に記載の親水性ポリマー。

40. 下記の構造を有し、

【0114】

【化11】



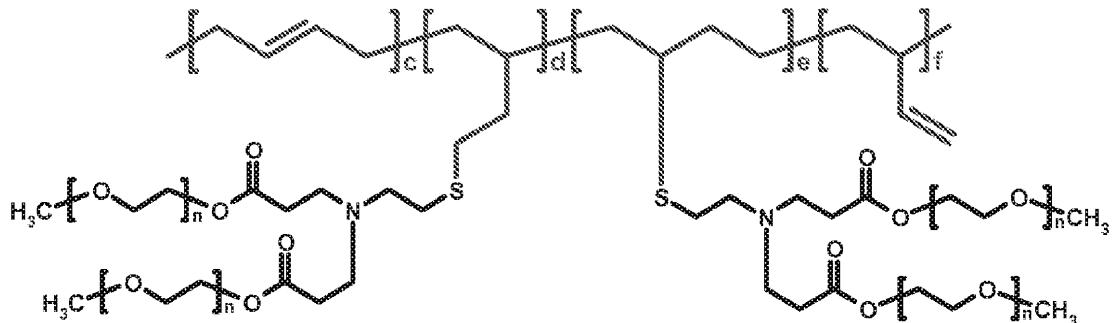
10

式中、 $b + c = 10 \sim 2000$ であり、各 n が独立して 5 ~ 50 である、実施形態 36 に記載の親水性ポリマー。

41. 下記の構造を有し、

【0115】

【化12】



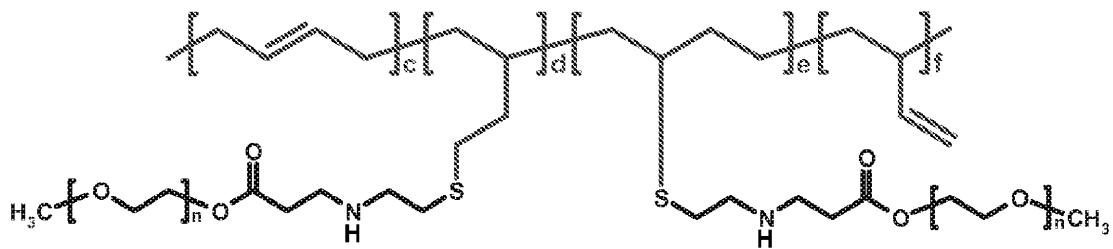
20

式中、 $c + d + e + f = 10 \sim 2000$ であり、各 n が独立して 5 ~ 50 である、実施形態 36 に記載の親水性ポリマー。

42. 下記の構造を有し、

【0116】

【化13】



30

式中、 $c + d + e + f = 10 \sim 2000$ であり、各 n が独立して 5 ~ 50 である、実施形態 36 に記載の親水性ポリマー。

40

【実施例】

【0117】

【表1】

表1：実施例で使用した材料

名前／商品名	メーカー	材料	備考
JEFFAMINE M1000	Huntsman (Woodlands, TX)	ポリエーテルモノアミン	~1000分子量 PO/EO比3/19
Poly BD 605E	Cray Valley (Exton, PA)	ヒドロキシル末端 エポキシ化ポリブタジエン	低分子量の液状ゴム
RICON 130	Cray Valley (Exton, PA)	ポリブタジエン	低分子量の液状ゴム
LIR30	Kuraray (Pasadena, TX)	ポリイソプレン	低分子量の液状ゴム
IRGACURE 651	BASF (Florham Park, NJ)	2, 2-ジメトキシー 1, 2-ジフェニルエタン- 1-オノン	UVラジカル発生剤
2- アミノエタンチオール	TCI America (Portland, OR)		
NATSYN 2210	Goodyear (Akron, OH)	ポリイソプレン	
Oppanol B12 SFN	BASF (Florham Park, NJ)	ポリイソブチレン	
CMC-PE32 FG-X	S & G Resources, Inc. (Medfield, MA)	カルボキシメチル セルロース	
Ac-Di-Sol SD-711	FMC Biopolymer, (Philadelphia, PA)	架橋ポリカルボキシメチル セルロース	
エチレンオキシド モノマー(EOA)	3M	Carbowax 750 (Dow)からの アクリレートモノマー、 及びアクリル酸	米国特許第5,648,166号を 参照のこと 合成のための実施例3

10

20

【0118】

機器

ホットメルトミキサー (C . W . Brabender Instruments, Inc. (South Hackensack, NJ) タイプ6ミキサー)。

【0119】

温度制御可能なホットプレス (Carver Inc., (Wabash, IN) モデル 2699)。

【0120】

環境温度及び湿度試験チャンバ (Thermotron, Holland, MI. Model SM-8S-L/H)。

30

【0121】

真空オーブン (VWR, Economy シリーズ, カタログ番号 52201-218)

【0122】

親水性添加剤の調製

実施例1～7は、親水性添加剤第1号～第7号のそれぞれの合成について説明する。

【0123】

(実施例1)

親水性添加剤第1号

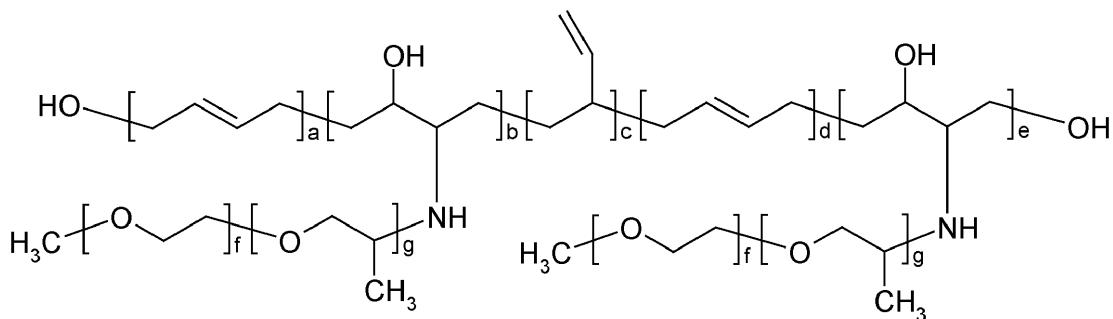
40

温度計、機械式攪拌器、及び窒素導入口を備える 500 mL の三つ口丸底フラスコ内に、液状エポキシ化ポリブタジエン (Cray Valley, Poly BD 605E) (100 g) 及びモノアミン末端ポリエーテル (Huntsman, JEFFAMINE M1000) (100 g) を配置した。内容物を窒素雰囲気下、60 で、混合物が均質な液体になるまで機械式攪拌器で攪拌した。透明な液体を得た後、溶液の温度を 80

まで上昇させた。80 で1時間混合した後、溶液を 250 mL のガラスジャーに注ぎ、続いて反応を室温まで冷却した。室温下で、生成物はわずかに黄色い軟らかな固体であった。親水性添加剤第1号の構造は以下の通りであり、

【0124】

【化14】



10

式中、 $a + b + c + d + e = 20 \sim 30$ であり、 $g = 3$ 、 $f = 19$ である。骨格 Poly BD 605E とペンドント基 (JEFFAMINE M1000)との比は 50 : 50 である。

【0125】

(実施例2)

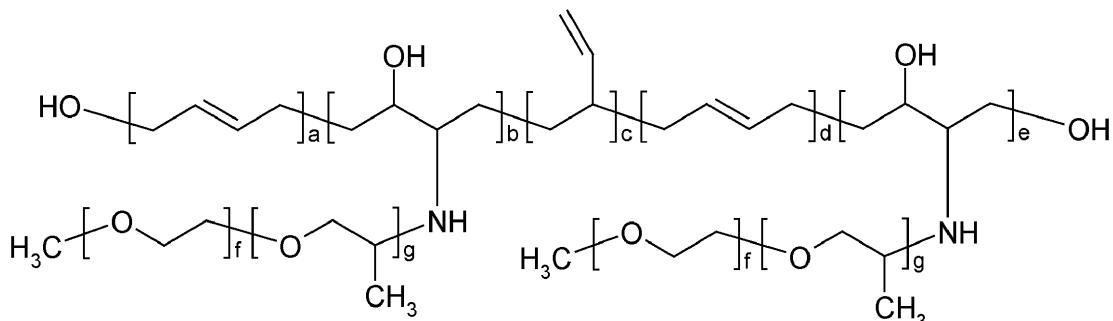
親水性添加剤第2号

Poly BD 605E 及び JEFFAMINE M1000 の量が異なる実施例1のプロセスに従って、親水性添加剤第2号を合成した。30gのPoly BD 605E を70gのJEFFAMINE M1000と反応させた。親水性添加剤第2号の構造は以下の通りであり、

20

【0126】

【化15】



30

式中、 $a + b + c + d + e = 20 \sim 30$ であり、 $g = 3$ 、 $f = 19$ である。骨格 Poly BD 605E とペンドント基 (JEFFAMINE M1000)との比は 30 : 70 である。

【0127】

(実施例3)

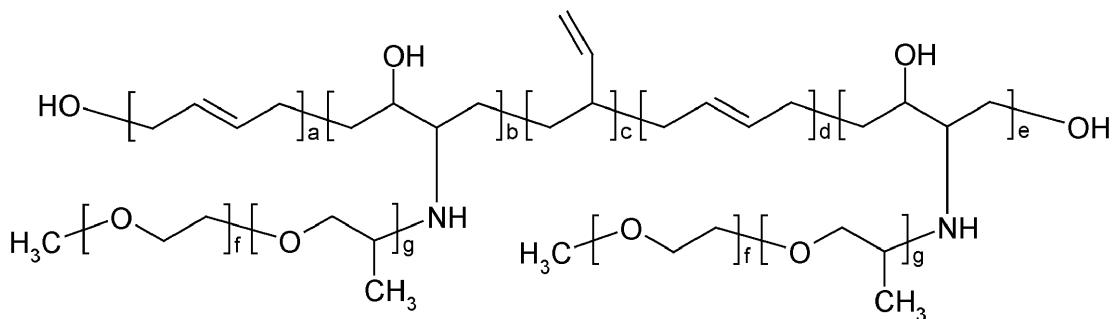
親水性添加剤第3号3

Poly BD 605E 及び JEFFAMINE M1000 の量が異なる実施例1のプロセスに従って、親水性添加剤第3号を合成した。70gのPoly BD 605E を30gのJEFFAMINE M1000と反応させた。親水性添加剤第3号の構造は以下の通りであり、

40

【0128】

【化16】



10

式中、 $a + b + c + d + e = 20 \sim 30$ であり、 $g = 3$ 、 $f = 19$ である。骨格 Poly BD 605E とペンダント基 (JEFFAMINE M1000)との比は 70 : 30 である。

【0129】

(実施例4)

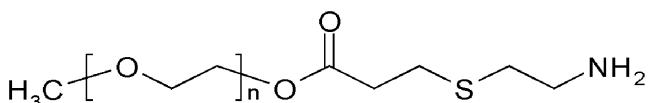
親水性添加剤第4号

温度計及び窒素導入口を備える 250 mL の三つ口丸底フラスコ内に、エチレンオキシドモノマー (EOA、米国特許番号 5,648,166 号の実施例 3 に記載された方法によって作られた) (50.0 g)、2-アミノエタンチオール (4.79 g)、IRGACURE 651 (0.25 g)、及びトルエン (30.0 g) を配置した。窒素下、25 度で、全ての成分が溶解して均質な溶液を形成するまで、フラスコの内容物を電磁式攪拌器で攪拌した。透明な溶液が形成された後に、溶液を低強度紫外線 (Silvana Blacklight Blue F15T8 / BLB、15W) で 25 分間照射した。得られた溶液をロータリーエバポレーターで乾燥してトルエンを除去した。得られたエチレンオキシドアクリレートの構造は以下の通りであり、

20

【0130】

【化17】



30

式中、 n は 15 ~ 20 である。

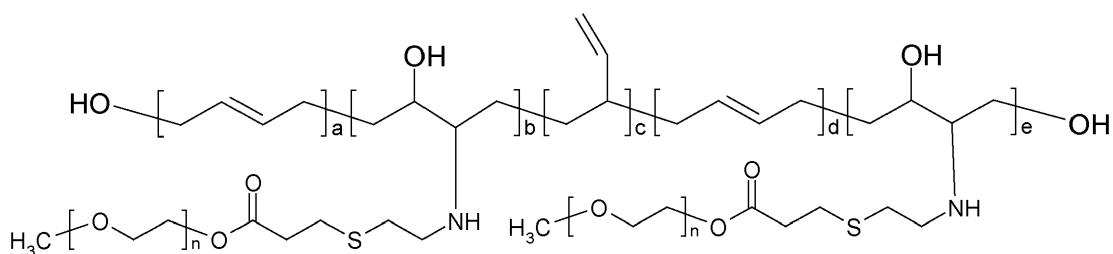
【0131】

温度計、機械式攪拌器、及び窒素導入口を備える 100 mL の丸底フラスコ内に 15 g の乾燥材料を液状エポキシ化ポリブタジエン (Cray Valley Poly BD 605E) (30 g) と合わせて投入した。内容物を窒素雰囲気下、60 度で、混合物が均質な液体になるまで機械式攪拌器で攪拌した。透明な液体を得た後、溶液の温度を 80 度まで上昇させた。80 度で 1 時間混合した後、溶液を 100 mL のガラスジャーに注ぎ、続いて反応を室温まで冷却した。室温下で、生成物はわずかに黄色い軟らかな固体であった。親水性添加剤第4号の構造は以下の通りであり、

40

【0132】

【化18】



50

式中、 $a + b + c + d + e = 20 \sim 30$ であり、各 n は独立して $15 \sim 20$ である。

【0133】

(実施例5)

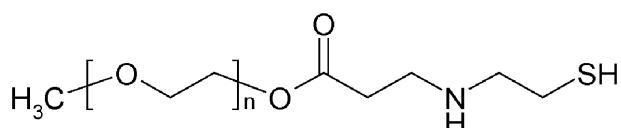
親水性添加剤第5号

温度計及び窒素導入口を備える 250 mL の三つ口丸底フラスコ内に、エチレンオキシドモノマー(EOA)(75.0g)及び2-アミノエタンチオール(7.19g)を配置した。窒素下、60°で、全ての成分が均質な混合物になるまで、フラスコの内容物を機械式攪拌器で攪拌した。透明なブレンドを形成した後、溶液の温度を90°まで上昇させた。90°で2時間混合した後、溶液を 100 mL のガラスジャーに注ぎ、続いて反応を室温まで冷却した。室温下で、生成物はわずかに黄色い軟らかな固体であった。得られたエチレンオキシドアクリレートの構造は以下の通りであり、

10

【0134】

【化19】



式中、 n は $15 \sim 20$ である。

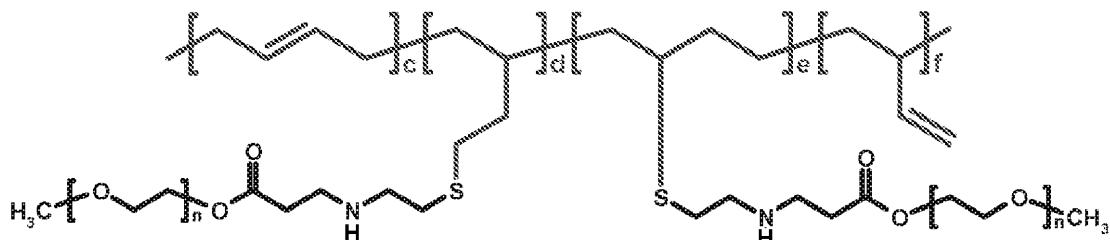
20

【0135】

温度計及び窒素導入口を備える 100 mL の三つ口丸底フラスコ内に、15gの得られた材料を、液状ポリブタジエン(RICON 130)(30.0g)及びIRGACURE 651(0.1g)と共に投入した。フラスコの内容物を窒素下、60°で、均質な溶液が形成されるまで攪拌した。透明な溶液を形成した後、混合物を低強度紫外線(Sylvania Blacklight Blue F15T8 / BLB、15W)で25分間照射した。照射後、生成物を室温まで冷却した。親水性添加剤第5号の構造は以下の通りであり、

【0136】

【化20】



式中、 $c + d + e + f = 40 \sim 50$ であり、各 n は独立して $15 \sim 20$ である。

30

【0137】

(実施例6)

親水性添加剤第6号

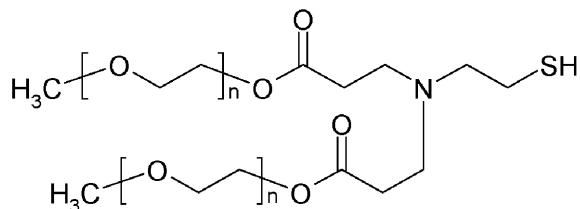
温度計及び窒素導入口を備える 250 mL の三つ口丸底フラスコ内に、エチレンオキシドモノマー(EOA)(70.0g)及び2-アミノエタンチオール(3.33g)を配置した。窒素下、60°で、全ての成分が溶解して均質な混合物を形成するまで、フラスコの内容物を機械式攪拌器で攪拌した。透明なブレンドを形成した後、反応の温度を90°まで上昇させた。90°で2時間混合した後、溶液を 100 mL のガラスジャーに注ぎ、続いて反応を室温まで冷却した。室温下で、生成物はわずかに黄色い軟らかな固体であった。得られたエチレンオキシドアクリレートの構造は以下の通りであり、

40

【0138】

50

【化21】



式中、 n は 15 ~ 20 である。

【0139】

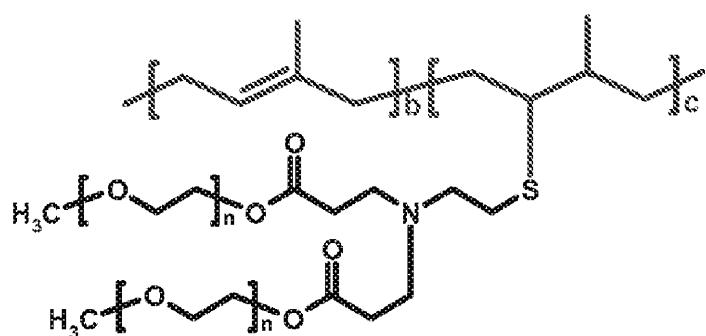
10

温度計及び窒素導入口を備える 100 mL の三つ口丸底フラスコ内に、10 g の得られた材料を、液状ポリイソブレン (LIR30) (15.0 g)、トルエン (35 g)、及び IRGACURE 651 (0.1 g) と共に投入した。フラスコの内容物を窒素下、室温下で、均質な溶液が形成されるまで攪拌した。透明な溶液を形成した後、混合物を低強度紫外線 (Silvania Blacklight Blue F15T8 / BLB、15 W) で 25 分間照射した。照射後、トルエンを除去することによって生成物をロータリーエバボレーターで乾燥した。親水性添加剤第 6 号の構造は以下の通りであり、

【0140】

【化22】

20



式中、 $c + d + e + f = 400 \sim 450$ であり、各 n は独立して 15 ~ 20 である。

30

【0141】

(実施例 7)

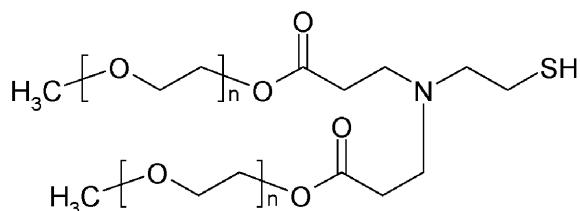
親水性添加剤第 7 号

温度計及び窒素導入口を備える 250 mL の三つ口丸底フラスコ内に、エチレンオキシドモノマー (EOA) (70.0 g) 及び 2 - アミノエタンチオール (3.33 g) を配置した。窒素下、60°で、全ての成分が溶解して均質な溶液を形成するまで、フラスコの内容物を機械式攪拌器で攪拌した。透明な溶液を形成した後、溶液の温度を 90°まで上昇させた。90°で 2 時間混合した後、溶液を 100 mL のガラスジャーに注ぎ、続けて反応を室温まで冷却した。室温下で、生成物はわずかに黄色い軟らかな固体であった。得られたエチレンオキシドアクリレートの構造は以下の通りであり、

40

【0142】

【化23】



式中、 n は 15 ~ 20 である。

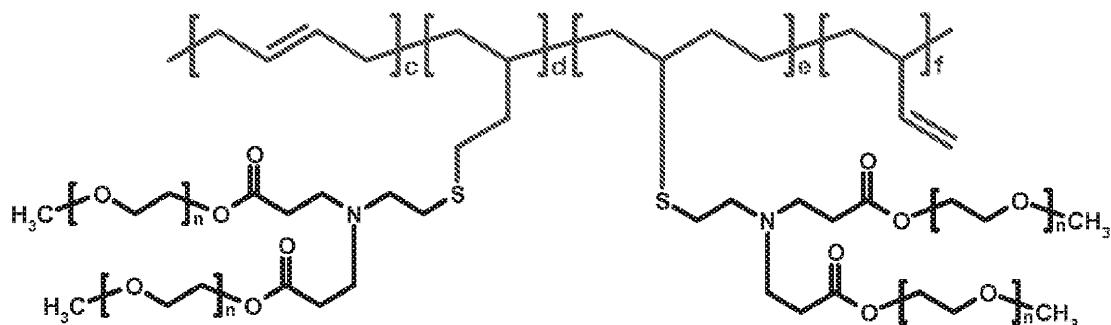
50

【0143】

温度計及び窒素導入口を備える100mLの三つ口丸底フラスコ内に、10gの得られた材料を、液状ポリブタジエン(RICON130)(15.0g)、トルエン(35g)、及びIRGACURE 651(0.1g)と共に投入した。フラスコの内容物を窒素下、室温下で、均質な溶液が形成されるまで攪拌した。透明な溶液を形成した後、混合物を低強度紫外線(Silvania Blacklight Blue F15T8/BLB、15W)で25分間照射した。照射後、トルエンを除去することによって生成物をロータリーエバポレーターで乾燥した。親水性添加剤第7号の構造は以下の通りであり、

【0144】

【化24】



10

20

式中、 $c + d + e + f = 40 \sim 50$ であり、各nは独立して15~20である。

【0145】

ヒドロコロイド試料の調製

ヒドロコロイド試料を2工程の手順により調製した。実施例8~12の各試料について、混合速度1000/分(RPM)、100の加熱したホットメルトミキサー内で10~20分間、全ての成分をブレンドした。ホットプレスの前に、減圧下、65の真空オーブンで2日間試料を脱気して、閉じ込められた空気を低減させた。2つの剥離ライナー間に9mil(0.2mm)のシム、及び20,000~24,000ポンド(9,072~10,886kg)の最大荷重を用いて、140で試料のホットプレスを実施した。プレスされた試料を、続いて押出ポリウレタンフィルム(Estane, Lubrizol Corporation, 0.8mil(0.02mm))にコールドラミネートして、その後ガンマ線照射((30~40kGy)添加剤の接着剤マトリックスへの架橋を開始させ、かつガンマ線滅菌をシミュレートするため)を実施した。

30

【0146】

(実施例8~12)

実施例8はいかなる添加剤もなしで作られ、対照としての役割を果たした。実施例9~12では、同じ添加剤を、添加剤濃度を上昇させて用い、一方でヒドロコロイド粒子濃度を一定に保った。

【0147】

40

【表2】

表2: 実施例8~12の組成物

実施例	8(対照)	9	10	11	12
ポリイソブレン(NATSYN 2210)	32.5%	30.0%	27.5%	25.0%	22.5%
ポリイソブチレン(Oppanol B-12 SFN)	40.0%	37.5%	35.0%	32.5%	30.0%
カルボキシメチルセルロース(CMC-PE32 FG-X)	15.0%	15.0%	15.0%	15.0%	15.0%
AC-DI-SOL SD-711	12.5%	12.5%	12.5%	12.5%	12.5%
親水性添加剤#1	0.0%	5.0%	10.0%	15.0%	20.0%

【0148】

50

水蒸気透過率の測定

ヒドロコロイド創傷包帯の場合、通常材料は創傷浸出物に直接接触するため、水蒸気透過率 (W V T R) に適切な試験は A S T M E - 9 6 (材料の水蒸気透過率の標準試験法、手順 B W) の倒水法 (inverted water method) となる。最初の材料試験の間、倒水法に多孔質裏地を用いた時、約 1 8 時間暴露した時点で水が材料を貫いて滴り落ちたのが観察された。これは、水がヒドロコロイド間をかなり容易に移行することを示し、このため、密封裏地が用いられるべきであること、また A S T M E - 9 6 、手順 D (9 0 ° F (3 2)) での浸水法) に基づき試験するべきであることが示唆された。ヒドロコロイドは通常は低い W V T R を有するため、経時的な重量喪失のより良好な検出を可能とするために、本試験は温度 (4 0) 及び相対湿度 (2 0 %) に変化を加えて実行することに決定した。測定用開口部は、直径 1 / 2 インチ (1 . 3 c m) の円形穴であった。少なくとも 5 つの複製が同時に試験された。試験開始前に、試料は試験条件下で 4 時間平衡に保たれた。示された全ての W V T R データが本試験条件を用いており、また g / m² / 2 4 時間の単位を用いて報告される。

10

20

【 0 1 4 9 】

【 表 3 】

表 3 : 実施例 8 ~ 1 2 の W V T R

実施例	8(対照)	9	10	11	12
添加剤量(%)	0	5	10	15	20
WVTR(±95%の信頼性)	105±44	694±145	842±41	920±39	1044±179

【 0 1 5 0 】

実施例 8 ~ 1 2 では、親水性添加剤量 (これによってマトリックス内の親水性基数が増加する) を増加することによって、添加剤が 2 0 % の時の W V T R が約 1 0 倍上昇した (図 5) 。添加剤なしの場合と比較した時、添加剤が 5 % の時の上昇が最も劇的である。 5 % ~ 2 0 % の時、上昇はゆるやかである。

30

【 0 1 5 1 】

(実施例 1 3 ~ 1 8)

親水性添加剤第 2 ~ 7 号の場合、親水性基と骨格との比が第 1 の添加剤と異なる。実施例 1 3 ~ 1 8 では、マトリックス内の P E G 官能基の割合は、混合物内の添加剤の濃度を調節することによって維持された (表 4) 。加工及び W V T R 試験は実施例 8 ~ 1 2 に示したものと同じであった。

30

【 0 1 5 2 】

【 表 4 】

表 4 : 実施例 1 3 ~ 1 8 の組成物

実施例	13	14	15	16	17	18
ポリイソブレン (NATSYN 2210)	30. 7 %	28. 3 %	28. 7 %	28. 7 %	29. 4 %	29. 4 %
ポリイソブチレン (Oppanol B - 12 SFN)	38. 2 %	35. 8 %	36. 3 %	36. 3 %	36. 9 %	36. 9 %
カルボキシメチルセルロース (CMC - PE32 FG - X)	15. 0 %	15. 0 %	15. 0 %	15. 0 %	15. 0 %	15. 0 %
AC - DI - SOL SD - 711	12. 5 %	12. 5 %	12. 5 %	12. 5 %	12. 5 %	12. 5 %
添加剤量	3. 6 %	8. 3 %	7. 5 %	7. 5 %	6. 2 %	6. 2 %
用いられる親水性添加剤	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	# 7

40

【 0 1 5 3 】

【表5】

表5：実施例13～18のWVTR

実施例	13	14	15	16	17	18
添加剤量(%)	3.6	8.3	7.5	7.5	6.2	6.2
WVTR(±95%の信頼性)	404±36	569±36	434±29	374±60	374±0	389±29

【0154】

最終配合にて定められる親水性基の量に関して、実施例13～18のWVTR（表5及び図6）は、これらが実施例14を除いて互いに類似していることを示す。これの潜在的な原因は、実施例14は添加剤濃度がより高いため（図5）、他の配合よりも多くの疎水性マトリックスを破壊する場合があり、また添加剤のWVTRの変化に対する寄与を生じさせるためである。10

【0155】

実施例9及び12に対する市販製品のWVTRの比較

上記で調製された実施例は最終製品の形態ではないが、それぞれのWVTRと市販のヒドロコロイドのWVTRとを同条件下で試験して比較することはなお可能である。ヒドロコロイドを含有する3つの市販製品のWVTRを上記の通りに試験して、実施例9及び12のWVTRと比較した（図7）。試料間の厚みが異なることがWVTRに影響を与えるものの、親水性ポリマーを含む本開示の組成物は、市販製品と比較して著しく高いWVTRを有する。20

【0156】

図7に列記した市販製品と同様に、親水性ヒドロコロイド粒子（例えばカルボキシメチルセルロース、CMC）が疎水性マトリックス（例えばポリイソブレン）に混合される時、組成物がどれだけ良好に混合されているかに応じて、通常これらは別々の区域（図8Aに示す通りの）で集合されるものと考えられる。親水性ヒドロコロイド粒子が親水性粒子（例えばポリエチレンギリコール、PEG）と置換されると、同じ事が起きる（図8Bに示す通り）。マトリックス内の材料の大部分が疎水性であるため、CMC及びPEGの両方がマトリックスに混合されると、これらは純粋なCMC、純粋なPEG、又はこれらの混合物として、「崩壊した」状態で互いに結合され易くなる（図8Cに示す通り）。

【0157】

理論に束縛されるものではないが、著しく改善されたWVTRは、PEGが疎水性骨格に結合されるため、完全に崩壊する可能性がより低いという事実のためであるものと考えられる（図8D）。かかる基は、結合するマトリックス全体に分散した他の親水性基へと誘引される。こうすることにより、他と比較してより親水性の経路が創られるものと考えられる。これらの経路は水蒸気がマトリックス全体に移行するための手段を提供する。30

【0158】

本明細書中に引用される特許、特許文献、及び刊行物の完全な開示は、参照によりそれが個々に組み込まれたかのようにその全体が本明細書に組み込まれる。当業者には、本開示の範囲及び趣旨を逸脱することなく、本開示に対する様々な修正及び変更が自明であろう。本開示は、本明細書に記載した具体例及び実施例によって不当に制限されるものではないこと、そしてかかる実施例及び実施形態は、以下のような本明細書に記載の請求項によってのみ制限されるように意図された本開示の範囲内の単なる例示として示されることを理解されたい。40

【図 1】

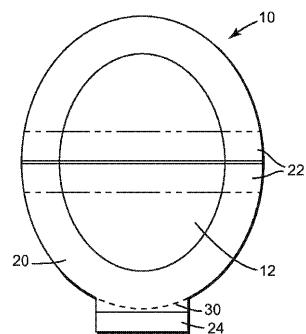


FIG. 1

【図 2】

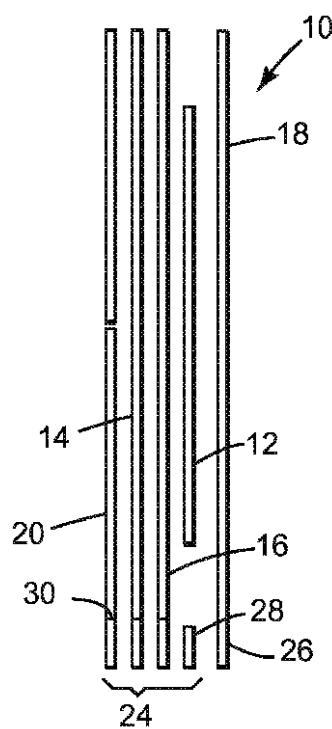


FIG. 2

【図 3】

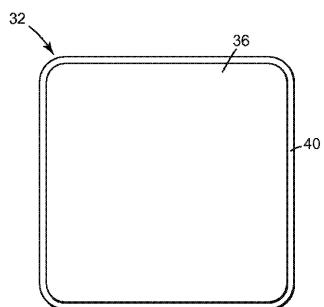


FIG. 3

【図 4】

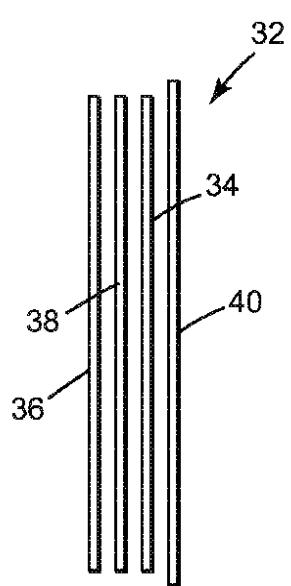


FIG. 4

【図 5】

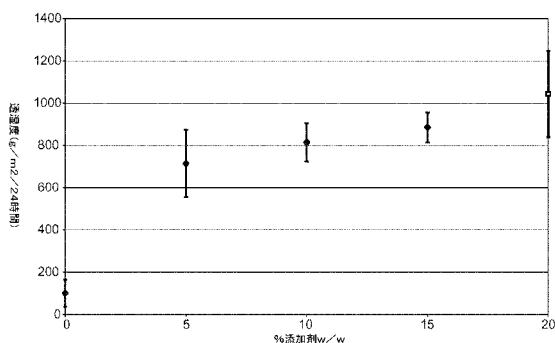


FIG. 5

【図 6】

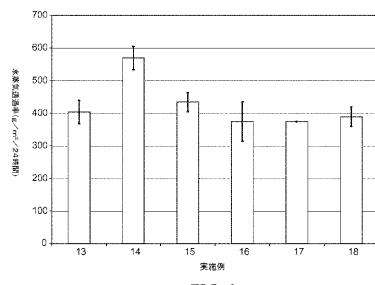


FIG. 6

【図 7】

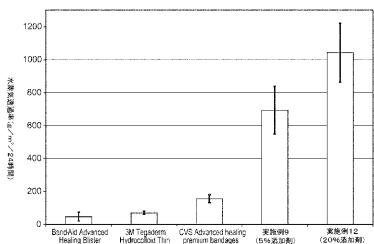


FIG. 7

【図 8 A】

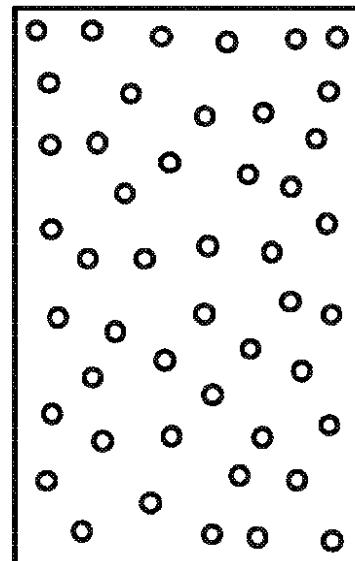


FIG. 8A

【図 8 B】

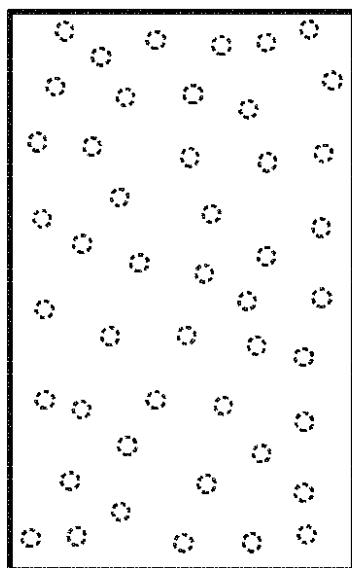


FIG. 8B

【図 8 C】

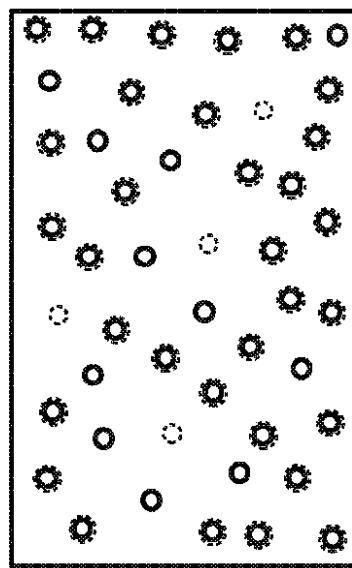


FIG. 8C

【図 8 D】

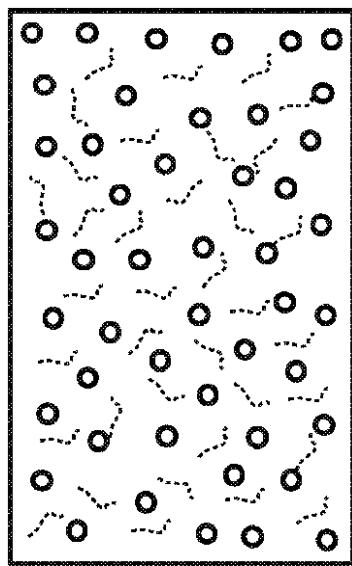


FIG. 8D

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US14/23557
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - A61L 15/58; A61P 17/00; C09J 121/00 (2014.01) USPC - 424/445; 523/111; 602/56 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(8) - A61L 15/58, 24/04, 26/00; A61P 17/00, 17/10; C09J 121/00 (2014.01) USPC - 424/445, 447, 448, 449; 523/111; 602/52, 56		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) MicroPatent (US-G, US-A, EP-A, EP-B, WO, JP-bib, DE-C,B, DE-A, DE-T, DE-U, GB-A, FR-A); Google Scholar; PubMed; IP.com; Hydrocolloid composition, hydrophobic polymer, hydrophilic polymer, elastomeric polymer, absorbent, wound dressing, tissue repair, tackifier, pressure sensitive adhesive, polyalkylene ether, crosslinking, irradiation, polyalkylene, polyalkylene ether, polyalkylene oxide, polybutadiene, polyisoprene, butyl rubber		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,633,010 A (CHEN, YL) May 27, 1997; column 2, lines 58-60; column 3, lines 6-10, 28-33; column 4, lines 38-51, lines 66-67; column 5, lines 1-10, lines 27-38; column 6, lines 25-30; column 18, lines 20-32	1-10, 13, 17-20, 24/1, 25/24/1, 26/24/1, 27/24/1, 28-30
Y	US 7,659,323 B2 (LEWANDOWSKI, KM et al.) February 9, 2010; column 1, lines 66-67; column 2, lines 1-2; column 4, lines 61-67; column 5, lines 1-17; lines 25-28; column 6, lines 9-14; column 7, lines 14-21; column 11, lines 35-42	1-10, 13, 17-20, 24/1, 25/24/1, 28/24/1, 27/24/1, 28-30
Y	US 8,076,528 B2 (LAM, PKH et al.) December 13, 2011; column 2, lines 23-24, lines 61-67; column 3, lines 1-12; column 4, lines 36-36; column 5, lines 61-63; column 8, lines 32-36	7
A	US 6,583,220 B1 (LIPMAN, RDA) June 24, 2003; column 1, lines 4-6; column 4, lines 54-58	11-12, 14-16, 21-23, 24/23, 25/24/23, 26/24/23, 27/24/23
A	US 7,910,790 B2 (JOHNSTON, RP et al.) March 22, 2011; column 2, lines 1-5; column 4, lines 3-10	11-12, 14-16, 21-23, 24/23, 25/24/23, 26/24/23, 27/24/23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 application or patent 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 27 May 2014 (27.05.2014)	Date of mailing of the international search report 19 AUG 2014	
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Authorized officer: Shane Thomas <small>PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774</small>	

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 15/16 (2006.01) A 6 1 L 15/01

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72) 発明者 チオウ, ハーバート シー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72) 発明者 リー, ヘスン

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

F ターム(参考) 4C081 AA02 AA12 BA12 BB02 CA021 CA022 CA182 CA211 CB042 CC01
DA02 DC02 EA02 EA11 EA14
4J002 AA003 AA00Y AA031 AA03W AA052 AA05X AB033 AB03Y AC001 AC00W
AC031 AC03W AC061 AC06W AC121 AC12W AD003 AD00Y AD013 AD01Y
AF024 BB181 BB18W BG013 BG01Y BK004 CH022 CH02X CH052 CH05X
FD344 GB01 GF00 GJ01
4J004 AA05 AB01 AB06 BA02 CA03 CA04 CB01 FA09
4J040 BA032 BA112 BA152 CA041 CA091 CA131 DN032 EE021 EE051 GA01
JB07 JB09 KA26 KA39 LA06 LA07 MA14 NA02