(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6697842号
(P6697842)

(45)発行日　令和2年5月27日(2020.5.27)　(24)登録日　令和2年4月30日(2020.4.30)

(51)Int.Cl.		F I		
D06M 14/20	(2006.01)	D06M	14/20	
C08J 7/16	(2006.01)	C08J	7/16	CEP
D06M 15/263	(2006.01)	D06M	15/263	
D06M 15/53	(2006.01)	D06M	15/53	

請求項の数 6　(全 23 頁)

(21)出願番号	特願2014-526109(P2014-526109)
(86)(22)出願日	平成24年8月13日(2012.8.13)
(65)公表番号	特表2014-524522(P2014-524522A)
(43)公表日	平成26年9月22日(2014.9.22)
(86)国際出願番号	PCT/US2012/050518
(87)国際公開番号	WO2013/025579
(87)国際公開日	平成25年2月21日(2013.2.21)
審査請求日	平成27年8月6日(2015.8.6)
審判番号	不服2017-13037(P2017-13037/J1)
審判請求日	平成29年9月4日(2017.9.4)
(31)優先権主張番号	61/524,417
(32)優先日	平成23年8月17日(2011.8.17)
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

(73)特許権者　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　100110803
弁理士　赤澤　太朗
(74)代理人　100135909
弁理士　野村　和歌子
(74)代理人　100133042
弁理士　佃　誠玄
(74)代理人　100157185
弁理士　吉野　亮平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】モノマーグラフト化繊維及びその使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

複数の照射グラフト化繊維を製造する方法であって、

複数の繊維を提供することと、

前記複数の繊維に高エネルギー放射線を照射して、放射線照射された複数の繊維を生成することと、

親水性モノマーを含む水溶液を提供することと、

前記放射線照射された複数の繊維を、前記放射線照射された複数の繊維の重量の０．７５倍～２倍の量の前記親水性モノマーでグラフト化するように、前記放射線照射された複数の繊維と前記水溶液とを接触させて、その表面から延在する、ポリ（アルキレンオキシド）を含む親水性基を含む個々の非架橋ポリマー鎖を有する放射線照射された複数の繊維を提供することと、

前記放射照射された複数の繊維から残留親水性モノマーを除去すること、

とを含む、方法。

【請求項２】

前記複数の繊維がセルロースを含む、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記個々のポリマー鎖がアクリル酸モノマー単位を含む、請求項１又は２に記載の方法。

【請求項４】

前記個々のポリマー鎖が、ポリエチレングリコールモノマー単位を更に含む、請求項３に記載の方法。
【請求項５】
前記親水性基が、カルボン酸基若しくはその塩、又はカルボン酸基とその塩との組合せを含む、請求項１～４のいずれかに記載の方法。
【請求項６】
創傷被覆材であって、
繊維の表面から延在する個々のポリマー鎖を照射グラフト化した複数の繊維を含む不織布ウェブを含み、
前記個々のポリマー鎖は、少なくとも１つのポリ（アルキレンオキシド）基を有するモノマーと、少なくとも１つの親水性基を有するアニオン性モノマーを含み、
前記少なくとも１つのポリ（アルキレンオキシド）基を有するモノマーは、前記ポリマー鎖を構成する全モノマーの２～２５重量％を構成し、
前記ポリマー鎖を構成する全モノマーの量は、前記複数の繊維の重量の０．７５倍～２倍であり、且つ
前記ポリマー鎖は非架橋である、創傷被覆材。
【発明の詳細な説明】
【背景技術】
【０００１】
例えば、強アルカリとモノクロロ酢酸試薬との反応によって溶媒紡糸セルロース繊維から誘導される、吸収性パーソナル製品で用いるためのカルボキシメチルセルロース繊維が知られている。例えば、米国特許第５，７３１，０８３号（Ｂａｈｉａら）を参照されたい。
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００２】
本開示は、親水性モノマーグラフト繊維を用いた創傷被覆材に関する。一態様では、本開示は、繊維の表面から延在する個々のポリマー鎖で照射グラフト化された複数の繊維を含む不織布ウェブを含む創傷被覆材であって、前記複数の繊維における繊維が、繊維反復単位を含み、前記個々のポリマー鎖が、それぞれ少なくとも１つの親水性基を含む親水性モノマー単位を含み、前記不織布ウェブにおける前記複数の繊維の親水性基の繊維反復単位に対する比が０．２５～５．０である創傷被覆材について記載する。幾つかの実施形態では、個々のポリマー鎖は、アクリル酸モノマー単位を含む。幾つかの実施形態では、個々のポリマー鎖は、アクリル酸モノマー単位とポリエチレングリコールモノマー単位とを含む。
【０００３】
別の態様では、本開示は、グラフト化ペンダント親水性基を有する複数の放射線照射繊維を製造する方法であって、複数の繊維を提供することと、前記複数の繊維に高エネルギー放射線を照射して放射線照射された複数の繊維を生成することと、親水性モノマーを含む水溶液を提供することと、前記放射線照射された複数の繊維を前記親水性モノマーでグラフト化するように、前記放射線照射された複数の繊維と前記水溶液とを接触させて、その表面から延在する、親水基を含む個々のポリマー鎖を有する放射線照射された複数の繊維を提供することと、前記放射線照射された複数の繊維から残留親水性モノマーを除去すること、とを含む方法について記載する。幾つかの実施形態では、親水性モノマーは、アクリル酸を含む。幾つかの実施形態では、親水性モノマーは、アクリル酸及びポリエチレングリコールを含む。
【０００４】
別の態様では、本開示は、親水性不織布物品を製造する方法であって、本開示のグラフト化ペンダント親水性基を有する放射線照射された複数の繊維を製造する上記方法に従って、グラフト化ペンダント親水性基を有する放射線照射された複数の繊維を製造すること

と、前記グラフト化ペンダント親水性基を有する放射線照射された複数の繊維から不織布物品を形成すること、とを含む方法について記載する。

【０００５】

別の態様では、本開示は、親水性不織布物品を製造する方法であって、本開示のグラフト化ペンダント親水性基を有する放射線照射された複数の繊維を製造する上記方法に従って、グラフト化ペンダント親水性基を有する第１の放射線照射された複数の繊維を製造することと、本開示のグラフト化ペンダント親水性基を有する放射線照射された複数の繊維を製造する上記方法に従って、処理を受けていない第２の複数の繊維を提供することと、前記第１の複数の繊維及び前記第２の複数の繊維から不織布物品を形成すること、とを含む方法について記載する。

【０００６】

別の態様では、本開示は、親水性不織布物品を製造する方法であって、本開示のグラフト化ペンダント親水性基を有する放射線照射された複数の繊維を製造する上記方法に従って、グラフト化ペンダント親水性基を有する第１の放射線照射された複数の繊維を製造することと、本開示のグラフト化ペンダント親水性基を有する放射線照射された複数の繊維を製造する上記方法に従って、グラフト化ペンダント親水性基を有する第２の複数の繊維を製造することと、前記第１の複数の繊維及び前記第２の複数の繊維から不織布物品を形成すること、とを含む方法であって、前記第１の複数の繊維と前記第２の複数の繊維とは組成が互いに異なる、方法について記載する。

【０００７】

別の態様では、本開示は、本開示の方法に従って、グラフト化ペンダント親水性基を有する複数の親水性繊維を製造することと、前記複数の親水性繊維から不織布物品を形成すること、とを含む方法について記載する。

【０００８】

別の態様では、本開示は、創傷を治療する方法であって、本開示の方法に従って親水性不織布物品を提供することと、前記親水性不織布物品を創傷に接触させること、とを含む方法について記載する。

【０００９】

「創傷に隣接する」とは、創傷と直接接触することを指し、場合により創傷と創傷に接触する本開示の物品との間に少なくとも１つの介在層の材料を含む。

【００１０】

「不織布」は、繊維の結合若しくは繊維の絡合、又はこれらの両方によって作製され、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３－０９ｅ１に従って、機械的、化学的、熱的、又は溶媒的手段、及び組み合わせによって実現される布地構造物を指す。

【００１１】

本開示の創傷被覆材は、特に、高度に浸出している創傷からの流体を吸収するための、浸出液を有する創傷を治療するのに有用である。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

本開示の創傷被覆材物品は、超吸収性繊維の不織布ウェブを有する。多くの種類の超吸収性繊維が知られているが、本開示による超吸収性繊維は、天然繊維（例えば、綿繊維、羊毛繊維）及び／又は合成繊維（例えば、レーヨン、再生セルロース繊維）を含む様々な種類の繊維のいずれかに親水性モノマーをグラフト化するための高エネルギー放射線を用いて繊維上にグラフト化ペンダント親水性基を有する。

【００１３】

高エネルギー放射線（例えば、電子線照射、ガンマ線照射）を用いてグラフト化反応を開始させることによって、様々な一般的に用いられている開始剤試薬の必要性をなくすことができ、得られるグラフト化繊維（及び最終的には創傷被覆材）は、例えば、紫外線又は熱プロセスで開始されるグラフト化反応において用いられるこれら開始剤試薬を含まない。更に、複数の繊維に高エネルギー放射線を照射し、親水性モノマーと反応させること

ができ、存在する場合は、残留親水性モノマーを洗浄プロセスによって除去することができるので、グラフト化ペンダント親水性基及び一般的に創傷被覆材物品の製造において望ましい高い純度を有する放射線照射された複数の繊維が提供される。本開示の方法における電離放射線の使用により、親水性モノマーの溶液重合を最小化することができ、徹底的な洗浄プロセスによってこれら親水性ポリマーを除去する必要性がなくなることが見出されている。

【００１４】

本開示のグラフト方法において用いるのに特に有用な合成繊維は、例えば、商品名「ＴＥＮＣＥＬ」としてＬｅｎｚｉｎｇ　ＡＧ（Ｍｏｂｉｌｅ，ＡＬ）から入手可能なリオセル繊維である、「リオセル」と呼ばれる再生セルロース繊維である。有用なＨＳ２６０等級を含むＴＥＮＣＥＬの更なる説明については、例えば、Ｓｌａｔｅｒら，Ｌｅｎｚｉｎｇｅｒ　Ｂｅｒｉｃｈｔｅ，８２（２００３），ｐｐ．３７～４２を参照されたい。様々なサイズのリオセル繊維を用いることができる（例えば、１．７デシデックス×３８ｍｍ、又は１．７デシデックス×５１ｍｍ、又は３．３デシデックス×６０ｍｍ～９０ｍｍ、又は１．３デシデックス×３８ｍｍ、又は他の好適な繊維寸法）。

【００１５】

繊維は、「繊維反復単位」（すなわち、モノマー）を含む。例えば、セルロースはグルコース分子の反復単位を有し、ナイロンはアミド結合した分子の様々な反復単位を有する。

【００１６】

ペンダント親水性基は、典型的に、複数の繊維の表面にグラフトされた「アニオン性」モノマー単位、「中性親水性」モノマー単位、又はアニオン性モノマー単位と中性親水性モノマー単位との組合せを含むグラフトポリマーの一部である。

【００１７】

本開示のグラフト方法において用いるための親水性モノマーとしては、少なくとも１つの不飽和二重結合を有する親水性モノマーが挙げられる。親水性モノマーは、「アニオン性」（すなわち、負に帯電している）モノマー、「カチオン性」（すなわち、正に帯電している）モノマー、「中性」（すなわち、負にも正にも帯電していない）親水性モノマー、又はこれらの任意の組合せを含んでよい。

【００１８】

負に帯電したアニオン性モノマーは、フリーラジカル重合を受けることができる少なくとも１つのエチレン性不飽和基、及び追加的なアニオン性官能基を有する。幾つかの実施形態では、エチレン性不飽和基は、（メタ）アクリロイル基又はビニル基である。アニオン性モノマーは、弱酸、強酸、弱酸の塩、強酸の塩、又はこれらの組み合わせであってよい。親水性繊維を調製するために用いられるアニオン性モノマーが弱酸の塩又は強酸の塩を含む場合、これらの塩の対イオンは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムイオン、又はテトラアルキルアンモニウムイオンであってよいが、これらに限定されない。

【００１９】

好適なアニオン性モノマーとしては、アクリル酸及びメタクリル酸；ビニルスルホン酸及び４－スチレンスルホン酸等のスルホン酸；（メタ）アクリルアミドアルキルホスホン酸（例えば、２－アクリルアミドエチルホスホン酸及び３－メタクリルアミドプロピルホスホン酸）等の（メタ）アクリルアミドホスホン酸；並びに２－カルボキシエチルアクリレート、２－カルボキシエチルメタクリレート、３－カルボキシプロピルアクリレート及び３－カルボキシプロピルメタクリレート等のカルボキシアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。更に他の好適な酸性モノマーとしては、（メタ）アクリロイルアミノ酸（例えば、Ｎ－アクリロイルグリシン、Ｎ－アクリロイルアスパラギン酸、Ｎ－アクリロイル－β－アラニン、２－アクリルアミドグリコール酸、３－アクリルアミド－３－メチル酪酸、及び参照により本明細書に援用される米国特許第４，１５７，４１８号（Ｈｅｉｌｍａｎｎ）に記載されているもの）が挙げられる。これらの酸性モノマーのうちのいずれ

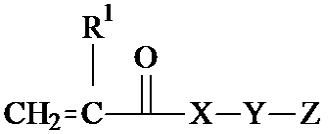
かの塩を用いることもできる。

【００２０】

他の好適なアニオン性モノマーは、一般式（Ｉ）を有し得る。

【００２１】

【化１】



Ｉ

式中、

Ｒ[1]は、Ｈ又はＣＨ[3]であり、

Ｘは、－Ｏ－又は－ＮＲ[1]－であり、

Ｙは、一般的には１～１０個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖アルキレンであり、

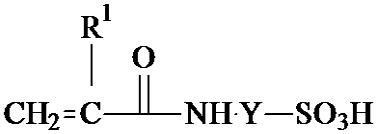
Ｚは、アニオン性基であり、これは、スルホン酸基、ホスホン酸基、及びカルボン酸基、並びにこれらの塩から選択され得る。

【００２２】

幾つかの代表的なアニオン性モノマーとしては、式（ＩＩ）の（メタ）アクリルアミドスルホン酸又はその塩が挙げられる。

【００２３】

【化２】



ＩＩ

式中、

Ｒ[1]は、Ｈ又はＣＨ[3]であり、Ｙは、１～１０個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖アルキレンである。式（ＩＩ）による代表的なイオン性モノマーとしては、Ｎ－アクリルアミドメタンスルホン酸、２－アクリルアミドエタンスルホン酸、２－アクリルアミド－２メチルプロパンスルホン酸、及び２－メタクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸が挙げられるがこれらに限定されない。また、これら酸性モノマーの塩を使用してもよく、その例は、（３－スルホプロピル）－メタクリル酸カリウム塩及び２－（メタクリロイルオキシ）エチルスルホン酸ナトリウム塩である。

【００２４】

グラフトポリマーは、任意で、ポリ（アルキレンオキシド）基を有する１官能性エチレン性不飽和グラフトモノマー単位を含む。これらモノマーは、グラフトするアニオン性モノマーと共重合して、基材の表面上にグラフトコポリマー鎖を形成する。存在する場合、これらモノマーは、全モノマーの重量に対して、２～２５重量％、より望ましくは４～２０重量％の量で用いられる。

【００２５】

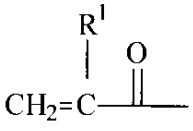
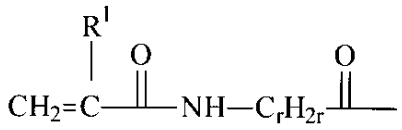
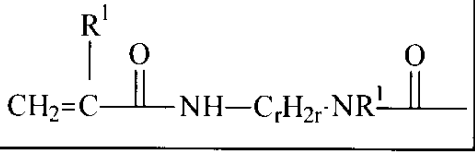
ポリ（アルキレンオキシド）基を有するモノマー単位は、次の式のものである。

Ｚ－Ｑ－（ＣＨ（Ｒ[1]）－ＣＨ[2]－Ｑ）[m]－Ｒ[4]、

ＩＩＩ

式中、Ｚは、重合性エチレン性不飽和部分であり、Ｒ[1]は、Ｈ又はＣＨ[3]であり、Ｒ[4]は、Ｈ、Ｃ[1]～Ｃ[4]アルキル基、アリール基、又はこれらの組合せであり、ｍは、２～１００、好ましくは５～２０であり、Ｑは、－Ｏ－、－ＮＲ[1]－、－ＣＯ[2]－、及び－ＣＯＮＲ[1]から選択される二価連結基である。一実施形態では、ポリ（アルキレンオキシド）基は、ポリ（エチレンオキシド）（コ）ポリマーである。

【００２６】
別の実施形態では、ペンダントポリ（アルキレンオキシド）基は、ポリ（エチレンオキシド－コ－プロピレンオキシド）コポリマーである。かかるコポリマーは、ブロックコポリマー、ランダムコポリマー、又はグラジエントコポリマーであってよい。
【００２７】
モノマーの有用なエチレン性不飽和部分、Ｚには、以下のものを挙げることができる。
【００２８】
【表１】

	
	－ＣＨ＝ＣＨ$_2$、及び －Ｃ$_r$Ｈ$_{2r}$－ＣＨ＝ＣＨ$_2$

式中、Ｒ^{1}は、Ｈ又はＭｅであり、ｒ＝１～１０である。
【００２９】
ポリ（アルキレンオキシド）基を有するモノマーは、例えば、１又は２官能性アルキレンオキシド（コ）ポリマー（典型的には市販されている）を反応性エチレン性不飽和化合物（例えば、（アクリレート）と反応させることにより調製することができる。ポリ（アルキレンオキシド）を終端させる官能基には、ヒドロキシ基、アミン基、及びカルボキシル基を挙げることができる。（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリロイルクロリド、（メタ）アクリル酸無水物、及び２－イソシアナトエチル（メタ）アクリレートを含むが、これらに限定されないアクリレート誘導体のような様々な反応性エチレン性不飽和化合物を使用することができる。好ましくは、モノマーは、１又は２官能性アルキレンオキシド（コ）ポリマーを無水（メタ）アクリル酸と反応させることにより調製される。典型的には、化学量論的な量のエチレン性不飽和反応物質を単官能性アルキレンオキシド（コ）ポリマー（モノヒドロキシ末端アルキレンオキシド（コ）ポリマー等）と結合させた場合、一置換産物に１００％変換される。
【００３０】
好適な１官能性ポリ（アルキレンオキシド）モノマーの例としては、ポリ（エチレンオキシド）（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレンオキシド）（メタ）アクリレート、ポリ（エチレンオキシド－プロピレンオキシド）（メタ）アクリレート、及びこれらの組み合わせが挙げられる。このようなモノマーは、好ましくは、（Ｃ$_1$～Ｃ$_4$）アルコキシ、アリールオキシ（例えば、フェノキシ）及び（Ｃ$_1$～Ｃ$_4$）アルカリルオキシ等の、１つの非反応性末端基を含む。これらの基は、直鎖又は分枝鎖であることができる。これらモノマーは、広範な分子量であってよく、Ｓａｒｔｏｍｅｒ Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｅｘｔｏｎ，ＰＡ（商品名「ＳＲ５５０」として入手されるメトキシポリエチレンを含む）；Ｓｈｉｎｎａｋａｍｕｒａ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．，Ｌｔｄ．，Ｔｏｋｙｏ，Ｊａｐａｎ；Ａｌｄｒｉｃｈ，Ｍｉｌｗａｕｋｅｅ，ＷＩ及びＯｓａｋａ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｉｎｄ．，Ｌｔｄ．，Ｏｓａｋａ，Ｊａｐａｎ等の供給元から市販されている。
【００３１】
好適な中性親水性モノマーの更なる例としては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート（ＨＥＭＡ）、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプ

ロピル（メタ）アクリレート、２，３－ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ－ビニルピロリドン、アクリロニトリル、テトラヒドロフルフリルアクリレート、アクリルアミド、モノ－又はジ－Ｎ－アルキル置換アクリルアミド、グリセロールメタクリレート、及びこれらの組み合わせが挙げられる。これら好適な中性親水性モノマーの更なる例の中でも、特に好適な例としては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート（ＨＥＭＡ）、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルアセトアミド、メチルアクリルアミド、及びこれらの混合物が挙げられる。

【００３２】

幾つかの実施形態では、中性親水性モノマーは、ヒドロキシアルキル、メトキシアルキル、ポリエチレングリコール、メトキシポリエチレングリコール、又はこれらの任意の組合せのいずれかである親水性基を含んでよい。

【００３３】

ポリマーは、好ましくは非架橋であるので、モノマー混合物を含有する含浸溶液は、好ましくは、ポリエチレン性不飽和モノマーを含有しない（すなわち、架橋剤を含有しない）。

【００３４】

幾つかの典型的な実施形態では、総グラフト親水性モノマー含有量は、グラフト化ペンダント親水性基を有する放射線照射された複数の繊維の重量の０．７５倍～２倍であってよい。創傷流体を吸収するための親水性基の利用能を低下させる場合があるので、別々の繊維を連結する架橋を形成するポリマー鎖を有することは避けることが望ましい。グラフトポリマーによる繊維同士の架橋を最小化するための１つの方法は、所与の繊維サイズに対するモノマー濃度を低くすることである。架橋を避けるための別の方法は、高エネルギー放射線の線量を低下させることであり、これは、理論に縛られるものではないが、放射線照射された表面上で発生するフリーラジカル間の隙間を増加させる。

【００３５】

グラフト化親水性モノマー単位は、個々の（すなわち、未架橋の）ポリマー鎖として繊維の表面から延在する。このグラフト化方法では、繊維の反復単位が第１の親水性モノマー単位でグラフト化され、これを第２の親水性モノマー単位と反応させて、繊維の表面から延在する個々のポリマー鎖を成長させる。第１の親水性モノマー単位の結合点は、高エネルギー放射線が（典型的に、炭素原子又は酸素原子のいずれかから）フリーラジカルを発生させる箇所に応じてランダムになる。

【００３６】

ポリマー鎖は、任意の適切な程度まで未架橋である。本方法の目的は、繊維の表面から延在する個々の（未架橋）ポリマー鎖を形成することである。幾つかの実施形態では、グラフトされた個々のポリマー鎖の分子量を高め、ポリマー鎖の架橋を低減するために、水混和性有機溶媒をグラフト含浸溶液に添加することが望ましい場合がある。

【００３７】

ここに記載する方法は、例えば、セルロースをクロロ酢酸でカルボキシメチル化する場合等、繊維反復単位におけるヒドロキシル基と親水性基との間の結合からの方法とは区別できる。

【００３８】

ＰＥＧコモノマーを含むことにより、例えば、１００％アクリル酸をグラフトした繊維と比べて、より脆性の低い繊維、及びより柔らかな「感触」を有する繊維を得ることができることが見出されている。また、本開示のグラフト繊維は、潤滑剤の存在下でより容易にウェブを作製するために再開繊することができ、また、ＰＥＧモノマーは、幾つかの潤滑特性を提供することも見出されている。あるいは、ＰＥＧ添加剤（例えば、ＰＥＧ　４００）をグラフト繊維に添加してもよい。繊維の加工性を高めるための他の潤滑剤は、当業者に公知である。

【００３９】

グラフト化ペンダント親水性基を有する放射線照射された繊維は、対応する非グラフト繊維と比較して水を吸収する能力が高い。幾つかの実施形態では、吸水度比（実施例の項を参照されたい）としての吸水レベルは、１０倍超増加し得る。幾つかの実施形態では、吸水度比としての吸水レベルは、対応する非グラフト繊維と比較して１５倍以下、２０倍以下、２５倍以下、又は更には３０倍以下まで増加し得る。

【００４０】

幾つかの実施形態では、有用な繊維長としては、従来用いられている５１ｍｍ～９０ｍｍを挙げることができる。また、より短い繊維長が有用である場合もあるが、加工技術（例えば、ニードルタッキング）は、より長い繊維長を用いることにより利点が得られる場合もある。

【００４１】

幾つかの実施形態では、グラフト効率は、繊維の表面積に依存し得ることが見出されている。理論に縛られるものではないが、繊維の表面積が増加するにつれて吸水度は増加し、また繊維の表面積が減少するにつれて吸水度は低下すると考えられる。

【００４２】

本開示では、グラフトペンダント親水性基を有する放射線照射された複数の繊維を調製する典型的なプロセスは、複数の繊維（「基材」）を提供する工程と、前記複数の繊維に高エネルギー放射線（典型的には、不活性雰囲気下で）を照射する工程と、次いで、その照射された基材をアニオン性モノマーを含む溶液（及び、任意追加的に、上記のような他のモノマー）と接触させて、前記モノマーを前記複数の繊維の表面にグラフト重合させる工程とを含む。

【００４３】

第１の工程では、基材を、不活性雰囲気下で電子線等の電離放射線に曝露する。一般に、酸素がパージされた容器内に基材を設置する。典型的には、容器は、フリーラジカル重合を阻害することが知られている最少量の酸素（１００ｐｐｍ未満）とともに、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等の不活性雰囲気を含む。好適な容器としては、例えば、密閉ポリマーバッグを挙げることができる。ガンマ線を使用する場合、金属容器（例えば、アルミニウム）を用いてよい。

【００４４】

照射工程は、フリーラジカル反応部位を形成するために、好ましくは電離性電子線照射又はガンマ線照射を用いて基材を電離放射線照射に曝露することを含み、続いてこの表面上にモノマーをグラフトする。「電離放射線照射」とは、ベース基材の表面にフリーラジカル反応部位を形成するのに十分な線量及びエネルギーの放射線照射を意味する。電離放射線には、ガンマ線、電子線、Ｘ線及び他の形態の電磁放射線を挙げることができる。場合によっては、コロナ照射を用いてもよい。放射線は、十分に高エネルギーであり、そのためベース基材の表面に吸収されると十分なエネルギーが基材に移動して、基材内の化学結合を開裂させ、その結果基材上にフリーラジカル部位が形成される。

【００４５】

高エネルギー放射線量は、キログレイ（ｋＧｙ）の単位で測定される。線量は、所望のレベルの単会投与量で、又は累積すると所望のレベルになる多回投与量で施され得る。一般的に、４０～１００ｋＧｙの範囲で良好な結果が得られ得る。線量は、例えば電子線源から一度に全て供給されてもよく、又は、ガンマ源から送達される線量のように、数時間にわたり低線量率で累積されてもよい。

【００４６】

電子線は、商業的供給元から容易に入手できるので、１つの好ましいグラフト方法である。電子線発生器は、ＥＳＩ「ＥＬＥＣＴＲＯＣＵＲＥ」ＥＢ　ＳＹＳＴＥＭ（Ｅｎｅｒｇｙ　Ｓｃｉｅｎｃｅｓ，Ｉｎｃ．（Ｗｉｌｍｉｎｇｔｏｎ，ＭＡ）製）、ＢＲＯＡＤＢＥＡＭ　ＥＢ　ＰＲＯＣＥＳＳＯＲ（ＰＣＴ　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｅｄ　Ｓｙｓｔｅｍｓ，ＬＬＣ（Ｄａｖｅｎｐｏｒｔ，ＩＡ）製）、及びＡＤＶＡＮＣＥＤ　ＥＬＥＣＴＲＯＮ　ＢＥＡＭＳ（ＡＥＢ，Ｗｉｌｍｉｎｇｔｏｎ，ＭＡ）から入手可能なものを含む様々な供

給元から市販されている。設備の任意の所与の部品及び放射線サンプル位置について、送達される線量は、「Ｓｔａｎｄａｒｄ ｐｒａｃｔｉｃｅ ｆｏｒ ｄｏｓｉｍｅｔｒｙ ｉｎ ａｎ ｅｌｅｃｔｒｏｎ ｂｅａｍ ｆａｃｉｌｉｔｙ ｆｏｒ ｒａｄｉａｔｉｏｎ ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ ａｔ ｅｎｅｒｇｉｅｓ ｂｅｔｗｅｅｎ ８０ ａｎｄ ３００ｋｅＶ」と題されたＩＳＯ／ＡＳＴＭ ５１８１８に従って測定することができる。エキストラクタ格子電圧を変更することにより、供給源に対するビーム直径及び／又は距離、各種線量率を得ることができる。

【００４７】

照射工程では、十分量の電離放射線に基材を曝露して、基材の表面上にフリーラジカルを形成する。チャンバは、十分な線量の放射線を提供することができる、少なくとも１つの装置を含んでもよい。単一装置は十分な線量の放射線を提供することができるが、２つ以上の装置、及び／又は単一装置を通る複数の経路を、特に比較的厚い基材用に使用してもよい。基材を収容する環境は、フリーラジカル重合を阻害することが知られている最少量の酸素とともに、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等の不活性雰囲気を含む。

【００４８】

線量は、単位質量あたりの吸収されるエネルギーの総量である。線量は、キログレイ（ｋＧｙ）あるいはメガラッド（Ｍｒａｄ；１０ｋＧｙ＝１Ｍｒａｄ）の単位で一般的に表される。グレイは、質量キログラムあたり１ジュールのエネルギーを供給するのに必要な放射線量と定義される。基材が受け取る全線量は、線源の活性度、滞留時間（すなわち、サンプルを照射する合計時間）、線源からの距離、及び線源とサンプルとの間の材料の介在断面による減衰を含む、多くのパラメータに依存する。線量は、典型的には、滞留時間、線源までの距離、又はこれらの両方を制御することにより調節される。電子線照射の場合、線量は、主に、ビーム電流及びウェブ速度（及び、該当する場合、電圧）によって主に決定される。

【００４９】

一般的に、約５０～７０ｋＧｙ（すなわち、５～７ＭＲａｄ）の範囲の線量が、複数の繊維の表面から延在するグラフトされた個々のポリマー鎖を生じさせるのに好適であることが見出された。任意の所与の組成物に関する全線量必要量は、所望のグラフト対象、選択されたモノマー、使用する基材、及び線量率の関数として変動する。したがって、特定の組成物に対する所望の特性に基づいて線量率を選択してよい。線量率は、典型的には、０．０００５ｋＧｙ／秒（ガンマ）～２００ｋＧｙ／秒（電子線）の範囲内である。

【００５０】

グラフト性能が同等な他の放射線源を使用してもよく、電子線は高度で高速な線量送達速度を生じさせることができるので、所望の電離放射線源は、電子線源を含む。電子線（Ｅ－ビーム）は、一般に約10^{-6}トールに維持された真空チャンバ内の反発プレートとエキストラクタ格子との間に保たれたタングステンワイヤフィラメントに高電圧を印加することにより生成される。フィラメントが、高電流で加熱され、電子を生成する。電子は、ハンパツプレートとエキストラクタ格子により金属フォイルの薄いウィンドウに向かって誘導され、加速される。10^{7}メートル／秒（ｍ／ｓｅｃ）を超える速度で進行し、約１００～３００キロ電子ボルト（ｋｅＶ）を有する加速電子は、フォイルウィンドウの直上にどんな物質が配置されていたとしても、真空チャンバからフォイルウィンドウを通過し、透過する。

【００５１】

生成する電子の量は、電流に直接的に関係する。エキストラクタ格子電圧が増加すると、タングステンワイヤフィラメントから引き出される電子の加速度（又は速度）は増加する。電子線による加工は、コンピュータの制御下にある場合にはきわめて正確であることができ、正確な線量及び線量率の電子を基材に向けることができる。

【００５２】

チャンバ内部の温度は、望ましくは、従来の手段により周囲温度に維持される。任意の特定の機構に制限されることを意図しないが、基材を電子線に曝露することにより、基材

表面上にフリーラジカル部位が生じ、次に含浸工程で、この基材表面をグラフトモノマーと反応させることができると考えられている。

【００５３】

基材が受ける全線量は、主として、基材の表面上に形成されるラジカル部位の数に影響を与え、続いて、グラフトモノマーが基材にグラフトされる程度に影響を与える。線量は、電圧、ウェブ又はラインの速度及びビーム電流を含む多くのプロセスパラメーターにより決まる。線量は、線速度（すなわち、基材が照射装置の下を通過する速度）及び抽出グリッドに供給される電流を制御することにより、便利に調節することができる。実験的に測定された係数（機械定数）をビームの電流に乗じ、ウェブ速度で除すことによって目標の線量（例えば、＜１０ｋＧｙ）を利便的に算出し、照射量を決定することができる。機械定数は、ビーム電圧の関数として変化する。

【００５４】

電子線放射線曝露の制御量は滞留時間によって決まるが、基材は、特定のポリマーに応じて、最少線量である約１キログレイ（ｋＧｙ）から、実用的最大線量である約２００ｋＧｙ未満の範囲の制御線量にさらされる。一般に、好適なガンマ線源は、４００ｋｅＶ以上のエネルギーを有するガンマ線を放出する。典型的には、好適なガンマ線源は、５００ｋｅＶ～５ＭｅＶの範囲内のエネルギーを有するガンマ線を放出する。好適なガンマ線源の例として、コバルト－６０アイソトープ（約１．１７及び１．３３ＭｅＶのほぼ同等の割合のエネルギーを有する光子を放出する）、及びセシウム－１３７アイソトープ（約０．６６２ＭｅＶのエネルギーを有する光子を放出する）が挙げられる。線源からの距離は、標的又は線源の位置を変えることにより、固定又は変化させることができる。線源から放出されるガンマ線の線束は、線源からの距離の２乗、及びアイソトープの半減期により決定される持続時間に伴って、一般に減衰する。

【００５５】

本発明の方法では、基材の表面上にフリーラジカル部位を有する放射線照射された基材を、照射工程に続いて且つ照射工程と同時ではなく、モノマー溶液に含浸する。基材の表面上に生成されたフリーラジカル部位は、数分から数時間の範囲の平均寿命を有し、室温で約１０時間以内に低濃度へと徐々に減衰する。ドライアイス温度等の低い温度は、ラジカルの寿命を助長する。あるいは、加湿及び亜酸化窒素は、ヒドロキシルラジカルの生成を介した基材のラジカル形成速度を速めることができる。グラフト重合プロセスによるグラフト不織布の有効な結合吸収能は、不活性条件下に保持された場合、約１２時間の反応時間の後、ほとんど変化しない。約２時間の反応時間は、所望のレベルのグラフト重合を達成するのに十分であり得ることが見出されている。

【００５６】

一般に、照射工程の直後に、放射線照射された基材をモノマー溶液に含浸させる。一般に、電子線を使用する場合、放射線照射された基材を１時間、好ましくは１０分以内に含浸させる。一般に、ガンマ線を使用するとき、放射線照射された基材は一般的に、放射線照射後数分間以内に親水性モノマーの水溶液と接触させるが、その理由は放射線の滞留時間が長いためである。放射線照射された基材を低温で保持する（例えば、ドライアイス冷却）すると、複数の繊維への放射線照射と親水性モノマーの水溶液への接触との間の有用な時間を延長することができることが見出されている。一般的にガンマ線設備における滞留時間（時）は長くかつ高温であるので、形成されたフリーラジカルが時間の曝露時間中に劣化するのを防ぐために、放射線照射される材料をドライアイス中に又は別のヒートシンク材料中に入れることが好ましい。

【００５７】

ラジカル部位がグラフトモノマーと重合を開始するのに十分な時間の間、含浸溶液を基材（基材の放射線照射後）と接触させたままにする。モノマーの溶液に含浸した場合、１２時間の曝露後にグラフト反応はほぼ完了し、一般的に約５０％＋のモノマーをグラフトポリマーへ変換させる。その結果、基材は、基材の間質表面及び外側表面に結合したグラフトポリマー及び／又はコポリマーを含む。

【００５８】
上述のように、含浸溶液は、基材の表面上にグラフトするのに好適な１種以上のグラフトモノマーを含んでもよい。上述の代表的なグラフトモノマーはいずれも、含浸溶液に含むことができる。
【００５９】
含浸溶液中の各グラフトモノマーの濃度は、多くの要因（含浸溶液中のグラフトモノマー又はモノマー、望ましいグラフト度、グラフトモノマーの反応性及び使用溶媒が挙げられるが、これらに限定されない）に応じて変化してよい。典型的には、含浸溶液中のモノマーの全濃度は、含浸溶液の全重量を基準として約１重量％～約１００重量％、望ましくは、約２重量％～約２５重量％、より望ましくは約４重量％～約２０重量％の範囲である。
【００６０】
基材を所望の時間含浸したら、一般的にはグラフトポリマー基を有する基材を洗浄し、残留モノマーを除去する。洗浄工程では、官能化繊維基材を１回以上洗浄して又はすすいで、任意の未反応モノマー、溶媒、又は他の反応副生成物を除去する。一般的に官能化基材は、水すすぎを用いて数回（例えば、３回）洗浄される又はすすがれる。幾つかの実施形態では、酸又は塩基（例えば、水酸化ナトリウム溶液）のいずれかでグラフト繊維を洗浄するのが有用であり得る。それぞれのすすぎ工程では、官能化基材は、すすぎ浴又はすすぎ液スプレーに通過させてもよい。
【００６１】
水溶性モノマーを用いる場合、グラフト繊維は一般的に、水で洗浄される。グラフトモノマーの１つが酸性及び／又は塩基性である場合、酸又は塩基を塩形態に変換する前に洗浄プロセスを実施することが有利である。グラフト繊維反応からの不純物の除去は、試験方法のために調製された洗浄溶液中の総有機炭素レベルをモニタする実施例に示す通り（実施例の項を参照されたい）、繊維に超吸収特性を導入する前に実施するのが最良である。
【００６２】
任意の乾燥工程では、官能化基材を乾燥させ、任意のすすぎ溶液を除去する。一般型的には、官能化基材を比較的低いオーブン温度のオーブンで所望の時間（本明細書では「オーブン滞留時間」と称する）乾燥する。オーブン温度は一般的に、約４０℃～約１２０℃の範囲であるが、オーブン滞留時間は一般的に、約１分から約３０分の範囲である。任意の従来のオーブンを任意の乾燥工程で用いてよい。他の実施形態では、乾燥工程を、すすぎ工程の前に行うことができ、未グラフト残基の抽出前に揮発性成分を除去する点にも留意すべきある。
【００６３】
幾つかの実施形態では、グラフト繊維における親水性基の塩を形成することが望ましく、ここで、基は塩を形成するために酸又は塩基と「反応可能である」。例えば、グラフト繊維が親水性基としてカルボン酸又はスルホン酸基を含む場合、グラフト繊維を水酸化ナトリウム溶液で処理して酸基をナトリウム塩に変換することができる。幾つかの実施形態では、グラフト繊維における反応可能な基の様々な他の好適な金属塩を形成することが望ましい場合がある。例えば、上記ナトリウム塩を有する繊維を塩の水溶液に漬けて金属イオンを交換させてもよい。幾つかの実施形態では、好適な金属イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、亜鉛イオン、カルシウムイオン、又はこれらイオンの任意の組合せのいずれかを挙げることができる。これら金属イオンの様々な組合せは、例えば、参照により各開示の全文が本明細書に援用される米国特許第６，１４９，９４７号及び同第７，０１４，８７０号に記載の通り、創傷の治療に対して有益な効果を有し得る。
【００６４】
グラフトペンダント親水性基を有する本開示の繊維は、従来の技術を用いて不織布ウェブを形成することができる（例えば、Ｒａｎｄｏ設備、カーディング、ランダムカーディ

ング、交絡の使用）。不織布ウェブは、例えば、クロスラッピング及びニードルタッキングを含む技術によって更に加工してよい。幾つかの実施形態では、不織布ウェブの形成において結合繊維又は他の種の繊維を添加することが望ましい場合もある。これら当業者に公知のウェブ形成技術の様々な組合せは、本開示の創傷被覆材物品の形成において用いることができる。

【００６５】

典型的に、本開示の創傷被覆材では、不織布ウェブは、０．１グラム／立方センチメートル以下の密度を有する（幾つかの実施形態では、０．０８グラム／立方センチメートル、又は更には０．０５グラム／立方センチメートル以下）。幾つかの実施形態では、不織布ウェブの密度は、０．２グラム／立方センチメートル以下であってよい。次いで、不織布ウェブの密度は、所与の厚さのサンプルを計量し、また、サンプル体積（面積×厚さ）を測定することによって求められる。不織布ウェブ試料の厚さは、Ｄａｖｉｅｓ，Ｃ．Ｎ．，「Ｔｈｅ　Ｓｅｐａｒａｔｉｏｎ　ｏｆ　Ａｉｒｂｏｒｎｅ　Ｄｕｓｔ　ａｎｄ　Ｐａｒｔｉｃｌｅｓ」，Ｉｎｓｔｉｔｕｔｉｏｎ　ｏｆ　Ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｓ，Ｌｏｎｄｏｎ，Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇ　１Ｂ，１９５２に記載の方法に従って求めることができる。典型的に、グラフト不織布ウェブの１０ｃｍ×１０ｃｍサンプルは、密度測定を行うのに有用である。一例としてグラフトセルロース繊維を有する不織布ウェブを用いると、密度は、｛サンプルの総重量÷［（セルロースの質量分率×セルロース密度）＋（グラフトポリマーの質量分率×グラフトポリマーの密度）］｝÷サンプル体積として計算することができる。

【００６６】

親水性モノマーの様々な組合せは、創傷被覆材における吸水度、質感、強度、又は他の特性の所望の組合せを得るために選択され得ることが理解される。また、創傷被覆材は、１超の不織布ウェブを含んでよく（例えば、１層超の不織布ウェブが創傷被覆材に含まれていてよい）、その結果、多くの構成の創傷被覆材を製造することができることも理解される。

【００６７】

本開示は複数の繊維の高エネルギー放射線グラフトについて主に記載するが、複数の繊維は、糸、トウ、繊維パルプ、又はロープの形態であってよいことが理解される。

【００６８】

幾つかの実施形態では、本開示の創傷被覆材は、１種以上の薬剤を含んでよい。例えば、抗菌剤、又は抗生物質、又は麻酔剤、又は抗炎症剤、又は皮膚保護剤、又は悪臭を抑えることを意図する物質を配合してよい。好適な抗菌剤としては、例えば、銀、銀含有化合物、ポビドンヨード、四級化アミン、ポリヘキサメチルビグアニン（ＰＨＭＢ）、及び過酸化水素を放出する処方のいずれかを含んでよい。

【００６９】

薬剤の配合は、様々な方法で行うことができる。例えば、銀又は他の金属イオンは、イオン交換反応によって化学的に結合し得る。薬剤の溶液を繊維と接触させ、次いで乾燥させ、繊維の表面上に薬剤の付着物を残すことによって、放射線グラフトプロセスの最後の段階中、又は放射線グラフトプロセス後の更なる段階において、他の薬剤を添加してもよい。

【００７０】

幾つかの実施形態では、本開示の創傷被覆材物品は、任意の裏材を必要とすることなく、不織布ウェブとして、創傷に詰め込まれることもできる。所望により、不織布ウェブは、テープ、包帯、多孔質束縛エンクロージャ（例えば、メッシュ）で所定の位置に保持して、創傷流体に接近させるが、メッシュの外側に繊維を移動させないようにすることができる。

【００７１】

実施形態（「項目：のリストとして提供する）：

項目１．創傷被覆材であって、

繊維の表面から延在する個々のポリマー鎖で照射グラフト化された複数の繊維を含む不織布ウェブを含み、
前記複数の繊維における繊維が、繊維反復単位を含み、
前記個々のポリマー鎖が、それぞれ少なくとも１つの親水性基を含む親水性モノマー単位を含み、
前記不織布ウェブにおける前記複数の繊維が親水性基の繊維反復単位に対する０．２５～５．０の範囲の比を有する、創傷被覆材。

【００７２】
項目２．前記不織布ウェブが、０．１グラム／立方センチメートル以下の密度を有する、項目１に記載の創傷被覆材。

【００７３】
項目３．前記複数の繊維がセルロースを含む、項目１に記載の創傷被覆材。

【００７４】
項目４．前記個々のポリマー鎖が、アクリル酸モノマー単位を含む、項目１～３のいずれかに記載の創傷被覆材。

【００７５】
項目５．前記個々のポリマー鎖が、ポリエチレングリコールモノマー単位を更に含む、項目４に記載の創傷被覆材。

【００７６】
項目６．前記親水性基が、カルボン酸、ヒドロキシアルキル、メトキシアルキル、ポリエチレングリコール、メトキポリエチレングリコール、又はこれらの組合せのいずれかを含む、項目１～５のいずれかに記載の創傷被覆材。

【００７７】
項目７．前記親水性基が、カルボン酸基若しくはその塩、又はカルボン酸基とその塩との組合せを含む、項目１～６のいずれかに記載の創傷被覆材。

【００７８】
項目８．前記塩が金属イオンを含み、前記金属イオンが、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、亜鉛イオン、カルシウムイオン、又はこれらの組合せのいずれかを含む、項目７に記載の創傷被覆材。

【００７９】
項目９．前記複数の繊維の、吸水度試験方法に準じた吸水度比が少なくとも１５である、項目１～８のいずれかに記載の創傷被覆材。

【００８０】
項目１０．前記複数の繊維の、吸水度試験方法に準じた吸水度比が少なくとも２０である、項目１～９のいずれかに記載の創傷被覆材。

【００８１】
項目１１．抗菌剤、抗炎症剤、麻酔剤、防臭剤、又はこれらの組合せの少なくとも１つを更に含む、項目１～１０のいずれかに記載の創傷被覆材。

【００８２】
項目１２．前記不織布ウェブの少なくとも一部が創傷に隣接する、項目１～１１のいずれかに記載の創傷被覆材。

【００８３】
項目１３．前記不織布ウェブの少なくとも一部が創傷液を吸収する、項目１～１２のいずれかに記載の創傷被覆材。

【００８４】
項目１４．複数の照射グラフト化繊維を製造する方法であって、
複数の繊維を提供することと、
前記複数の繊維に高エネルギー放射線を照射して、放射線照射された複数の繊維を生成することと、
親水性モノマーを含む水溶液を提供することと、

前記放射線照射された複数の繊維を前記親水性モノマーでグラフト化するように、前記放射線照射された複数の繊維と前記水溶液とを接触させて、その表面から延在する、親水基を含む個々のポリマー鎖を有する放射線照射された複数の繊維を提供することと、
前記放射線照射された複数の繊維から残留親水性モノマーを除去すること、とを含む、方法。

【００８５】
項目１５．前記高エネルギー放射線が、電子線又はガンマ線の少なくとも１つである、項目１４に記載の方法。

【００８６】
項目１６．前記親水性モノマーが、少なくとも１つの不飽和二重結合を含む、項目１４又は１５に記載の方法。

【００８７】
項目１７．前記親水性モノマーが、酸又は塩基のいずれかである基を含む、項目１４～１６のいずれかに記載の方法。

【００８８】
項目１８．前記複数のグラフト化繊維から前記親水性モノマーの残留部分を除去することが、前記繊維を酸又は塩基のいずれかと反応させる前に、前記複数のグラフト化繊維を洗浄することを含む、項目１４～１７のいずれかに記載の方法。

【００８９】
項目１９．洗浄が、水による洗浄を含む、項目１８に記載の方法。

【００９０】
項目２０．前記親水性モノマーが、アクリル酸を含む、項目１４～１９のいずれかに記載の方法。

【００９１】
項目２１．前記放射線照射された複数の繊維から残留親水性モノマーを除去した後に、酸又は塩基のいずれかである前記基の塩を形成することを更に含む項目１７～２０のいずれか一項をに記載の方法。

【００９２】
項目２２．前記複数の繊維を前記水溶液と接触させる前に、前記複数の繊維に高エネルギー放射線を照射する、項目１４～２１のいずれか一項に記載の方法。

【００９３】
項目２３．前記複数の繊維に高エネルギー放射線を照射した後に、前記複数の繊維を前記水溶液と接触させる、項目１４～２１のいずれか一項に記載の方法。

【００９４】
項目２４．前記水溶液が塩を更に含む、項目１４～２３のいずれか一項に記載の方法。

【００９５】
項目２５．前記複数の繊維がセルロース含有繊維を含む、項目１４～２４のいずれか一項に記載の方法。

【００９６】
項目２６．前記複数の繊維が再生セルロース繊維を含む、項目１４～２５のいずれか一項に記載の方法。

【００９７】
項目２７．前記残留親水性モノマーを除去することにより、グラフト化ペンダント親水性基を有する前記放射線照射された複数の繊維中に残留親水性モノマーが１重量％以下で残留する、項目１４～２６のいずれか一項に記載の方法。

【００９８】
項目２８．前記残留親水性モノマーを除去することにより、グラフト化ペンダント親水性基を有する前記放射線照射された複数の繊維中に残留親水性モノマーが０．１重量％以下で残留する、項目１４～２６のいずれか一項に記載の方法。

【００９９】

項目２９．前記残留親水性モノマーを除去することにより、グラフト化ペンダント親水性基を有する前記放射線照射された複数の繊維中に残留親水性モノマーが０．０１重量％以下で残留する、項目１４～２６のいずれか一項に記載の方法。

【０１００】

項目３０．親水性不織布物品を製造する方法であって、

項目１２～２９のいずれか一項に記載の方法に従ってグラフト化ペンダント親水性基を有する放射線照射された複数の繊維を製造することと、

前記グラフト化ペンダント親水性基を有する放射線照射された複数の繊維から不織布物品を形成すること、とを含む、方法。

【０１０１】

項目３１．親水性不織布物品を製造する方法であって、

項目１４～２９のいずれか一項に記載の方法に従ってグラフト化ペンダント親水性基を有する第１の複数の繊維を製造することと、

項目１４に記載の方法に従って処理を受けていない第２の複数の繊維を提供することと、

前記第１の複数の繊維及び前記第２の複数の繊維から不織布物品を形成すること、とを含む、方法。

【０１０２】

項目３２．

項目１４～２９のいずれか一項に記載の方法に従ってグラフト化ペンダント親水性基を有する第１の複数の繊維を製造することと、

項目１４～２９のいずれか一項に記載の方法に従ってグラフト化ペンダント親水性基を有する第２の複数の繊維を製造することと、

前記第１の複数の繊維及び前記第２の複数の繊維から不織布物品を形成すること、とを含む、親水性不織布物品を製造する方法であって、

前記第１の複数の繊維と前記第２の複数の繊維とは、組成が互いに異なる、方法。

【０１０３】

項目３３．

項目３０～３２のいずれか一項に記載の親水性不織布物品を提供することと、

前記親水性不織布物品を創傷と接触させること、とを含む、創傷を治療する方法。

【０１０４】

項目３４．項目１４～２９のいずれか一項に記載の方法に従って製造される複数の親水性繊維を含む、創傷被覆材物品。

【０１０５】

項目３５．項目３０～３２のいずれか一項に記載の方法に従って製造される親水性不織布物品を含む、創傷被覆材物品。

【０１０６】

項目３６．多孔質不織布材料を含む創傷被覆材物品であって、前記不織布材料が、その表面から延在するグラフト化アクリル酸基を有する多孔質繊維を含む、創傷被覆材物品。

【０１０７】

項目３７．グラフト化アクリル酸基が未架橋鎖として表面から延在する、項目３６に記載の創傷被覆材物品。

【０１０８】

項目３８．前記不織布材料が１０％未満の固定結節点を有する、項目３６に記載の創傷被覆材物品。

【０１０９】

項目３９．前記多孔質繊維がグラフト化ＰＥＧ材料を更に含む、項目３６に記載の創傷被覆材物品。

【０１１０】

項目４０．前記多孔質繊維が熱可塑性材料を含む、項目３６に記載の創傷被覆材物品。

【０１１１】
項目４１．前記表面から延在するグラフト化アクリル酸基が、１～５００個のアクリル酸単位の鎖を形成する、項目３６に記載の創傷被覆材物品。
【０１１２】
以下の実施例によって本開示の目的及び利点を更に例示するが、これらの実施例に記載する特定の材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、不当に限定するものとして解釈されるべきではない。特に指示がない限り、部及び百分率は全て重量基準であり、水は全て蒸留水であり、分子量は全て重量平均分子量である。
【実施例】
【０１１３】
実施例の調製で利用される材料を表１に示す。
【０１１４】
【表２】

表１：成分リスト

成分	供給元	説明
AMPS－アンモニウム塩	Lubrizol（Wickliffe, OH）	２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（アンモニウム塩）モノマー
SR550	Sartomer（Exton, PA）	メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートモノマー
アクリル酸（AA）	Sigma Aldrich（St. Louis, MO）	アクリル酸モノマー
LYOCELL TENCEL繊維	Lenzing AG（Mobile, AL）	１．３デシデックス×３８mm再生セルロース繊維

【０１１５】
試験方法
吸水度
乾燥させた繊維のサンプルを計量し（乾燥重量）、次いで、蒸留水で完全に水和した。過剰の水を繊維からデカントした。次いで、湿潤繊維サンプルを計量した（湿潤重量）。吸水度比を次式に従って計算した：
吸水度比＝湿潤重量／乾燥重量
【０１１６】
総有機炭素
「Standard Method for the Examination of Water and Wastewater」方法５３１０Cに従って総有機炭素測定を実施した。
【０１１７】
モノマー変換レベル
反応に用いられた繊維の重量を、グラフト繊維重量から引いた。得られた値を、反応に用いたモノマーの重量で割った。得られた数に１００をかけて、モノマー変換率（％）を得た。
【０１１８】
電子線装置（Energy Sciences Inc.,Wilmington,MAから商品名「MODEL CB－300 ELECTRON BEAM SYSTEM」として入手可能）を用いて電子線（E－ビーム）照射を実施して、各実施例に示す線量レベルで電子線を送達した。
【０１１９】
（実施例１）
LYOCELL TENCEL繊維（８g）を、窒素雰囲気下でプラスチックバッグ内

にヒートシールした。繊維を電子線照射に供して、６０ｋＧｙの総線量を得た。１００ｇの水（２．２３×１０$^{-3}$モルモノマー／ｇ繊維）中に４ｇのＡＭＰＳ－アンモニウム塩（１．７８×１０$^{-2}$モル）及び１５ｇの塩化ナトリウムを含有する、窒素ガス環境中で平衡化されているモノマー溶液に繊維を添加した。繊維を窒素雰囲気下で１８時間反応させ、水で洗浄し、次いで真空濾過した。得られたモノマーをグラフトした繊維を５５℃で乾燥させ、計量した。８．８ｇの最終重量が得られ、モノマー変換率は２０％であった。

【０１２０】

（実施例２～３）

異なるモノマーを用いたことを除いて実施例１に記載の手順と同様の手順を用いた。詳細を表２に示す。

【０１２１】

【表３】

表２：実施例１～３の調製物

実施例	モノマー	最終重量（ｇ）	モノマー変換率（%）
１	４ｇ　ＡＭＰＳ－アンモニウム塩	８．８	２０
２	４ｇ　ＳＲ５５０	１１．８	９５
３	３ｇ　ＳＲ５５０ １ｇ　ＡＭＰＳ－アンモニウム塩	１１．３	８３

【０１２２】

（実施例４）

ＬＹＯＣＥＬＬ　ＴＥＮＣＥＬ繊維（８ｇ）を、窒素雰囲気下でプラスチックバッグ内にヒートシールした。繊維を電子線照射に供して、７０ｋＧｙの総線量を得た。１００ｇの水（１．３１×１０$^{-3}$モルモノマー／ｇ繊維）中に７ｇのＡＡ（９．７２×１０$^{-2}$モル）及び３ｇのＳＲ５５０（７．５８×１０$^{-3}$モル）を含有する、窒素ガス環境中で平衡化されているモノマー溶液に繊維を添加した。繊維を窒素雰囲気下で１８時間反応させ、次いで、２５０ｍＬの水に懸濁した。水酸化ナトリウム（５０％　ｗ／ｗ、７．８ｍＬ）を繊維懸濁液に添加して、ＡＡをナトリウム塩に変換した。繊維懸濁液を１時間撹拌し、繊維を真空下で濾過した。得られた繊維を水で洗浄し、真空濾過した。得られたモノマーをグラフトした繊維を５５℃で乾燥させ、計量した。１９．４ｇの最終重量が得られ、モノマー変換率は９６％であった。

【０１２３】

（実施例５～７）

異なるモノマーを用いたことを除いて実施例４に記載の手順と同様の手順を用いた。詳細を表３に示す。

【０１２４】

【表４】

表３：実施例４～７の調製物

実施例	モノマー	最終重量（ｇ）	モノマー変換率（%）
４	７ｇ　ＡＡ ３ｇ　ＳＲ５５０	１９．４	９２
５	１０ｇ　ＡＡ ５ｇ　ＳＲ５５０	２４．７	９０
６	１２ｇ　ＡＡ ５ｇ　ＳＲ５５０	２６．３	８８
７［ａ］	１５ｇ　ＡＡ ７ｇ　ＳＲ５５０	３２．７	９３

［ａ］反応中に架橋が生じたように見えた。

【０１２５】

（実施例８）

ＬＹＯＣＥＬＬ　ＴＥＮＣＥＬ繊維（１５０ｇ、１．７デシデックス「ｄｔｅｘ」、５１ｍｍ）をＦＯＯＤＳＡＶＥＲプラスチックバッグにパッケージ化し、窒素雰囲気下で真空シールした。バッグをドライアイスを収容している絶縁性配送箱に入れた。その箱に、総線量約６２ｋＧｙのコバルト６０源を用いてガンマ放射線を照射した。得られた繊維を窒素雰囲気下でバックから取り出し、窒素で脱気されている２，１９４ｇの蒸留水、１５８ｇのＡＡ、及び４８ｇのＳＲ５５０からなるモノマー溶液に添加した。繊維を窒素ガス雰囲気下で１８時間モノマー溶液と反応させた。２つの精製方法を評価した。

【０１２６】

精製方法１：照射グラフト化繊維（５０ｇ）を２０ｍＬの蒸留水で水和し、絞って繊維から液体を除去した。このプロセスを１０回繰り返した（水の総体積２００ｍＬ）。次いで、繊維を、３．４ｇの５０％水酸化ナトリウムを含有する２００ｍＬの蒸留水に添加した。繊維を２分間撹拌し、フリット化フィルタを用いて真空下で濾過した。繊維を２００ｍＬの蒸留水で洗浄して、任意の残留水酸化ナトリウムを除去した。２００ｍＬの蒸留水を用いて最後の洗浄を実施し、得られた濾液を回収した。硫酸（３ｍＬ）を添加して、総有機炭素解析用の溶液を安定化させた。

【０１２７】

精製方法２：照射グラフト化された繊維（５０ｇ）を、３．４ｇの５０％水酸化ナトリウムを含有する２００ｍＬの蒸留水に添加した。繊維を２分間撹拌し、フリット化フィルタを用いて真空下で濾過した。繊維を２００ｍＬの蒸留水（合計×４，８００ｍＬ）で洗浄して、任意の残留水酸化ナトリウムを除去した。２００ｍＬの蒸留水を用いて最後の洗浄を実施し、得られた濾液を回収した。硫酸（３ｍＬ）を添加して、総有機炭素解析用の溶液を安定化させた。

【０１２８】

総有機炭素を、報告限度１ｍｇ／ｍＬでＳＭ　５３１０Ｃ法を用いて測定した。方法１から得られた濾液は、検出可能な総有機炭素を含有しておらず、方法２から得られた濾液は、２．６ｍｇ／ｍＬの総有機炭素を含有していた。

【０１２９】

（実施例９～１２）

ＬＹＯＣＥＬＬ　ＴＥＮＣＥＬ繊維（６ｇ、１．７ｄｔｅｘ、５１ｍｍ）を４つの別々のＦＯＯＤＳＡＶＥＲプラスチックバッグにパッケージ化し、窒素雰囲気下で真空シールした。線量５０ｋＧｙの電子線を用いてバッグを照射した。得られた繊維を窒素雰囲気下でバッグから取り出し、４つの別々のモノマー溶液に添加した。繊維を窒素雰囲気下で１８時間反応させ、次いで、２５０ｍＬの水に懸濁した。水酸化ナトリウムを繊維懸濁液に

添加して、ＡＡをナトリウム塩に変換した。グラフトされたモノマー（ＡＡ＋ＳＲ５５０）のモル数及び吸水度レベルを測定した。組成及びデータを表４に示す。

【０１３０】

（実施例１３～１５）

繊維が３．３ｄｔｅｘであり、長さ６０～９０ｍｍであったことを除いて、実施例９～１２と同様の方法で実施例１３～１５を調製した。組成及びデータを表４に示す。

【０１３１】

【表５】

表４：吸水度対モノマーグラフト

実施例	モノマー	最終重量（ｇ）	モノマー／繊維（ｍｏｌ／ｇ）	吸水度（％）
９	３．１４ｇ　ＡＡ ０．５５ｇ　ＳＲ５５０	１０．３	０．００７５	１５．９
１０	４．１７ｇ　ＡＡ ０．７３ｇ　ＳＲ５５０	１２．０	０．０１００	２０．３
１１	５．２２ｇ　ＡＡ ０．９２ｇ　ＳＲ５５０	１３．７	０．０１２５	２４．９
１２	６．２９ｇ　ＡＡ １．２３ｇ　ＳＲ５５０	１５．１	０．０１５０	２７．７
１３	４．１７ｇ　ＡＡ ０．７３ｇ　ＳＲ５５０	９．５	０．０１００	１５．５
１４	５．２２ｇ　ＡＡ ０．９２ｇ　ＳＲ５５０	１１．１	０．０１２５	１６．８
１５	６．２９ｇ　ＡＡ １．２３ｇ　ＳＲ５５０	１２．５	０．０１５０	２１．２

【０１３２】

（実施例１６）

ＬＹＯＣＥＬＬ　ＴＥＮＣＥＬ繊維（６ｇ、３．３ｄｔｅｘ、６０～９０ｍｍ）を８つの別々のＦＯＯＤＳＡＶＥＲプラスチックバッグにパッケージ化し、窒素雰囲気下で真空シールした。線量５０ｋＧｙの電子線を用いてバッグを照射した。得られた繊維を窒素雰囲気下でバックから取り出し、窒素で脱気されている８８．６８ｇの蒸留水、６．２９ｇのＡＡ、及び１．２３ｇのＳＲ５５０からなるモノマー溶液を収容している１０個の個々の容器に添加した。放射線照射された繊維（６ｇ）を特定の時間、窒素ガス雰囲気下でモノマー溶液と反応させ、次いで、重量増加について試験した。結果を表５に示す。

【０１３３】

【表６】

表５：重量増加対時間

反応時間（時）	重量増加（ｇ）
０．５	６．０８
１．０	６．０８
２．０	６．３０
３．０	６．２４
４．０	６．２１
８．０	６．２８
１０．０	７．１７
１８．０	６．３９

【０１３４】

（実施例１７～２２）

Ｔｅｎｃｅｌ繊維（６ｇ、１．７ｄｔｅｘ、５１ｍｍ）を６つの別々のＦＯＯＤＳＡＶＥＲプラスチックバッグにパッケージ化し、窒素雰囲気下で真空シールした。３つのバッグに、５０ｋＧｙの線量の電子線を用いて照射し（実施例１７～１９）、３つのバッグを、１００ｋＧｙの線量の電子線を用いて照射した（実施例２０～２２）。得られた繊維を窒素雰囲気下でバッグから取り出し、モノマー溶液に添加し、１８時間反応させた。グラフト化繊維を洗浄して、未反応モノマーを除去した。酸基のナトリウム塩与えるために繊維を更に加工した。繊維を、７．０ｇの５０％水酸化ナトリウムを含有する５００ｍＬの蒸留水に添加した。繊維を５分間撹拌し、フリット化フィルタを用いて真空下で濾過した。繊維を２００ｍＬの蒸留水で洗浄して、残留水酸化ナトリウムを除去した。５００ｍＬの蒸留水を用いて最後の洗浄を実施し、濾過によって繊維を回収した。組成及びデータを表６に示す。

【０１３５】

【表７】

表６：吸水度対モノマーグラフト

実施例	モノマー	最終重量（ｇ）	分子ＡＡ／分子グルコース
１７	４．１７ｇ　ＡＡ ０．７３ｇ　ＳＲ５５０	１０．４	１．１６
１８	５．２２ｇ　ＡＡ ０．９２ｇ　ＳＲ５５０	１２．４	１．５０
１９	６．２９ｇ　ＡＡ １．２３ｇ　ＳＲ５５０	１３．６	１．９６
２０	４．１７ｇ　ＡＡ ０．７３ｇ　ＳＲ５５０	１０．８	１．２６
２１	５．２２ｇ　ＡＡ ０．９２ｇ　ＳＲ５５０	１２．２	１．６５
２２	６．２９ｇ　ＡＡ １．２３ｇ　ＳＲ５５０	１４．０	２．３０

本出願では、以下の態様が提供される。

１．　創傷被覆材であって、繊維の表面から延在する個々のポリマー鎖で照射グラフト化された複数の繊維を含む不織布ウェブを含み、前記複数の繊維における繊維が、繊維反復単位を含み、前記個々のポリマー鎖が、それぞれ少なくとも１つの親水性基を含む親水性モノマー単位を含み、前記不織布ウェブにおける前記複数の繊維が親水性基の繊維反復単位に対する０．２５～５．０の範囲の比を有する、創傷被覆材。

２．　前記不織布ウェブが０．１グラム／立方センチメートル以下の特定の密度を有する、態様１に記載の創傷被覆材。

３．　前記複数の繊維がセルロースを含む、態様１に記載の創傷被覆材。

４．　前記個々のポリマー鎖がアクリル酸モノマー単位を含む、態様１～３のいずれかに記載の創傷被覆材。

５．　前記個々のポリマー鎖が、ポリエチレングリコールモノマー単位を更に含む、態様４に記載の創傷被覆材。

６．　前記親水性基が、カルボン酸、ヒドロキシアルキル、メトキシアルキル、ポリエチレングリコール、メトキポリエチレングリコール、又はこれらの組合せのいずれかを含む、態様１～５のいずれかに記載の創傷被覆材。

７．　前記親水性基が、カルボン酸基若しくはその塩、又はカルボン酸基とその塩との組合せを含む、態様１～６のいずれかに記載の創傷被覆材。

８．　前記塩が金属イオンを含み、前記金属イオンが、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、亜鉛イオン、カルシウムイオン、又はこれらの組合せのいずれか

を含む、態様７に記載の創傷被覆材。
９．　前記複数の繊維の、吸水度試験方法に準じた吸水度比が少なくとも１５である、態様１～８のいずれかに記載の創傷被覆材。
１０．　前記複数の繊維の、吸水度試験方法に準じた吸水度比が少なくとも２０である、態様１～９のいずれかに記載の創傷被覆材。
１１．　抗菌剤、抗炎症剤、麻酔剤、防臭剤、又はこれらの組合せの少なくとも１つを更に含む、態様１～１０のいずれかに記載の創傷被覆材。
１２．　前記不織布ウェブの少なくとも一部が創傷に隣接する、態様１～１１のいずれかに記載の創傷被覆材。
１３．　前記不織布ウェブの少なくとも一部が創傷液を吸収する、態様１～１２のいずれかに記載の創傷被覆材。
１４．　複数の照射グラフト化繊維を製造する方法であって、複数の繊維を提供することと、前記複数の繊維に高エネルギー放射線を照射して、放射線照射された複数の繊維を生成することと、親水性モノマーを含む水溶液を提供することと、前記放射線照射された複数の繊維を前記親水性モノマーでグラフト化するように、前記放射線照射された複数の繊維と前記水溶液とを接触させて、その表面から延在する、親水性基を含む個々のポリマー鎖を有する放射線照射された複数の繊維を提供することと、前記放射照射された複数の繊維から残留親水性モノマーを除去すること、とを含む、方法。
１５．　前記高エネルギー照射線が、電子線又はガンマ線の少なくとも１つである、態様１４に記載の方法。
１６．　前記親水性モノマーが、少なくとも１つの不飽和二重結合を含む、態様１４又は１５に記載の方法。
１７．　前記親水性モノマーが、酸又は塩基のいずれかである基を含む、態様１４～１６のいずれかに記載の方法。
１８．　前記複数のグラフト化繊維から前記親水性モノマーの残留部分を除去することが、前記繊維を酸又は塩基のいずれかと反応させる前に、前記複数のグラフト化繊維を洗浄することを含む、態様１４～１７のいずれかに記載の方法。
１９．　洗浄が水による洗浄を含む、態様１８に記載の方法。
２０．　前記親水性モノマーがアクリル酸を含む、態様１４～１９のいずれかに記載の方法。
２１．　前記放射線照射された複数の繊維から残留親水性モノマーを除去した後に、酸又は塩基のいずれかである前記基の塩を形成することを更に含む、態様１７～２０のいずれか一項に記載の方法。
２２．　前記複数の繊維を前記水溶液と接触させる前に、前記複数の繊維に高エネルギー放射線を照射する、態様１４～２１のいずれか一項に記載の方法。
２３．　前記複数の繊維に高エネルギー放射線を照射した後に、前記複数の繊維を前記水溶液と接触させる、態様１４～２１のいずれか一項に記載の方法。
２４．　前記水溶液が塩を更に含む、態様１４～２３のいずれか一項に記載の方法。
２５．　前記複数の繊維がセルロース含有繊維を含む、態様１４～２４のいずれか一項に記載の方法。
２６．　前記複数の繊維が再生セルロース繊維を含む、態様１４～２５のいずれか一項に記載の方法。
２７．　前記残留親水性モノマーを除去することにより、グラフト化ペンダント親水性基を有する前記放射線照射された複数の繊維中に前記残留親水性モノマーが１重量％以下で残留する、態様１４～２６のいずれか一項に記載の方法。
２８．　前記残留親水性モノマーを除去することにより、グラフト化ペンダント親水性基を有する前記放射線照射された複数の繊維中に前記残留親水性モノマーが０．１重量％以下で残留する、態様１４～２６のいずれか一項に記載の方法。
２９．　前記残留親水性モノマーを除去することにより、グラフト化ペンダント親水性基を有する前記放射線照射された複数の繊維中に前記残留親水性モノマーが０．０１重量％

以下で残留する、態様１４～２６のいずれか一項に記載の方法。
３０．　親水性不織布物品を製造する方法であって、態様１４～２９のいずれか一項に記載の方法に従ってグラフト化ペンダント親水性基を有する放射線照射された複数の繊維を製造することと、前記グラフト化ペンダント親水性基を有する放射線照射された複数の繊維から不織布物品を形成すること、とを含む、方法。
３１．　親水性不織布物品を製造する方法であって、態様１４～２９のいずれか一項に記載の方法に従ってグラフト化ペンダント親水性基を有する第１の複数の繊維を製造することと、態様１４に記載の方法に従って処理を受けていない第２の複数の繊維を提供することと、前記第１の複数の繊維及び前記第２の複数の繊維から不織布物品を形成すること、とを含む、方法。
３２．　態様１４～２９のいずれか一項に記載の方法に従ってグラフト化ペンダント親水性基を有する第１の複数の繊維を製造することと、態様１４～２９のいずれか一項に記載の方法に従ってグラフト化ペンダント親水性基を有する第２の複数の繊維を製造することと、前記第１の複数の繊維及び前記第２の複数の繊維から不織布物品を形成すること、とを含む、親水性不織布物品を製造する方法であって、前記第１の複数の繊維と前記第２の複数の繊維とは、組成が互いに異なる、方法。
３３．　態様３０～３２のいずれか一項に記載の親水性不織布物品を提供することと、
前記親水性不織布物品を創傷と接触させること、とを含む、創傷を治療する方法。
３４．　態様１４～２９のいずれか一項に記載の方法に従って製造される複数の親水性繊維を含む、創傷被覆材物品。
３５．　態様３０～３２のいずれか一項に記載の方法に従って製造される親水性不織布物品を含む、創傷被覆材物品。
３６．　親水性基の繊維反復単位に対する比が、１～３の範囲である、態様１に記載の創傷被覆材。

フロントページの続き

(72)発明者 キャリー エー. キプケ
アメリカ合衆国, ミネソタ 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
(72)発明者 ジョン ジェイ. ロジャース
アメリカ合衆国, ミネソタ 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
(72)発明者 マイケル アール. バーリガン
アメリカ合衆国, ミネソタ 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
(72)発明者 クリントン ピー. ウォーラー, ジュニア
アメリカ合衆国, ミネソタ 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
(72)発明者 ダグラス イー. ウェイス
アメリカ合衆国, ミネソタ 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

合議体
審判長 高山 芳之
審判官 井上 茂夫
審判官 杉山 悟史

(56)参考文献 特開２００２－３３２３２１（ＪＰ, Ａ）
特表２０１２－５１８０７３（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
D06M14/20
C08J 7/16
D06M15/263
D06M15/53
D06M101/04