

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6141868号
(P6141868)

(45) 発行日 平成29年6月7日(2017.6.7)

(24) 登録日 平成29年5月12日(2017.5.12)

(51) Int.Cl.

F 1

A61L 15/22	(2006.01)	A 61 L	15/22	300
A61L 15/26	(2006.01)	A 61 L	15/26	100
A61L 15/58	(2006.01)	A 61 L	15/58	100

請求項の数 5 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2014-548864 (P2014-548864)
 (86) (22) 出願日 平成24年12月20日 (2012.12.20)
 (65) 公表番号 特表2015-500734 (P2015-500734A)
 (43) 公表日 平成27年1月8日 (2015.1.8)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2012/070772
 (87) 國際公開番号 WO2013/096535
 (87) 國際公開日 平成25年6月27日 (2013.6.27)
 審査請求日 平成27年12月18日 (2015.12.18)
 (31) 優先権主張番号 61/579,064
 (32) 優先日 平成23年12月22日 (2011.12.22)
 (33) 優先権主張国 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 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100146466
 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】粘着性物品及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粘着性物品であって、
 ポリマーブレンドを含む基材であって、前記ポリマーブレンドが、
 少なくとも 1000 グラム / モルの数平均分子量を有するポリマーであって、前記ポリ
 マーは、ポリ(プロピレンオキサイド)又はポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピ
 レンオキサイド)のコポリマーである、ポリマーと、
 熱可塑性ポリウレタン又は熱可塑性ポリエステルのうち少なくとも一方をと、を含む、
 基材と、

前記基材上に配置されたシリコーン接着剤と、を備え、

前記コポリマーは、最大 3 : 1 のポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキ
 サイド)の重量比を有するが、ただし前記コポリマーの数平均分子量が少なくとも 10,
 000 グラム / モルの場合、前記ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサ
 イド)の重量比は最大 2 : 1 であり、

前記ポリマーブレンドが、少なくとも 1000 グラム / モルの数平均分子量を有するポ
 リマーを、前記ポリマーブレンドの総重量に対して少なくとも 3 重量 % 含む、粘着性物品
 。

【請求項 2】

粘着性物品であって、

熱可塑性ポリウレタン又はポリエステルのうち少なくとも一方を含む基材と、

10

20

前記基材上に配置されたプライマー層であって、前記プライマー層がポリマーを含み、前記ポリマーが、数平均分子量が少なくとも 1000 グラム / モルのポリ(プロピレンオキサイド)、数平均分子量が少なくとも 1000 グラム / モルのポリ(エチレンオキサイド)と(プロピレンオキサイド)のコポリマー、又はポリ(プロピレンオキサイド)セグメント若しくは共重合されたポリ(エチレンオキサイド)と(プロピレンオキサイド)のセグメントを含む熱可塑性ポリマーである、プライマー層と、

前記プライマー層上に配置されたシリコーン接着剤と、を備え、

ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の前記コポリマーにおいて、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比は最大 3 : 1 であるが、ただし前記コポリマーの数平均分子量が少なくとも 10,000 グラム / モルの場合、前記ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比は最大 2 : 1 である、粘着性物品。 10

【請求項 3】

前記シリコーン接着剤が放射線架橋されたシリコーン接着剤である、請求項 1 又は 2 に記載の粘着性物品。

【請求項 4】

前記基材が、ポリエステル系又はポリエーテル系熱可塑性ポリウレタンを包含する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の粘着性物品。 20

【請求項 5】

前記粘着性物品が、包帯、テープ、又は創傷被覆材である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の粘着性物品。 20

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

シリコーン接着剤は、シリコーン感圧接着剤を包含し、様々な望ましい特性を有する可能性がある。様々な用途において、シリコーン接着剤は、例えば、広範な温度範囲にわたる良好な付着力、酸化及び紫外線などの環境因子に対する耐性、高い透湿度、並びに良好な電気的性質を示す可能性がある。特定のシリコーン接着剤は、付着力を提供すると同時に、外傷を招くことなく又は皮膚細胞若しくは毛髪を剥離させずに皮膚から穏やかに除去されるため、医療テープ及び被覆材として有用である。これらシリコーン接着剤のうちのいくつかは、米国特許出願公開第 2011 / 0212325 号 (Determannら) 及び国際特許出願 WO 2005 / 102403 (Gantnerら) に記載されている。 30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0002】

特定のシリコーン粘着テープでは、テープ裏材からのシリコーン接着剤の層間剥離が問題となることがある。かかる層間剥離は、例えば、皮膚から接着剤を剥がし難くして、テープの再利用能力を制限する可能性もある。

【課題を解決するための手段】

【0003】

本開示は、熱可塑性ポリウレタン又はポリエステル基材上に配置されたシリコーン接着剤を備える、粘着性物品を提供する。粘着性物品は、基材に混ぜ込まれるか又は基材上のプライマーとして使用されるポリ(プロピレンオキサイド)又はポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のコポリマーを包含する。プライマーとしては、ポリ(プロピレンオキサイド)セグメント若しくは共重合されたポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のセグメントを有するポリウレタン又はポリエステルを挙げることもできる。本明細書に開示される粘着性物品は、典型的に、放射線硬化されたシリコーン接着剤と基材との間に、ポリ(プロピレンオキサイド)ポリマー又はコポリマーを包含しない比較粘着性物品よりも良好な付着力を有する。付着力は、ポリ(プロピ 40

レンオキサイド)ポリマー又はコポリマーが基材及び/又はシリコーン接着剤と結合し得る反応性官能基を含有していなくても向上する。

【0004】

一態様において、本開示は、ポリマーブレンドを含む基材と、基材上に配置された及びシリコーン接着剤と、を備える粘着性物品を提供する。ポリマーブレンドは、数平均分子量が少なくとも1000グラム/モルの熱可塑性ポリウレタン又は熱可塑性ポリエステルのうち少なくとも一方を包含する。ポリマーは、ポリ(プロピレンオキサイド)又はポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のコポリマーである。前記コポリマーにおけるポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)との重量比は最大3:1であるが、ただしコポリマーの数平均分子量が少なくとも10,000グラム/モルの場合、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)との重量比は最大2:1である。10

【0005】

別の態様において、本開示は、かかる粘着性物品の製造方法を提供する。この方法は、基材を提供する工程と、基材上にシリコーン接着剤組成物をコーティングする工程と、シリコーン接着剤組成物を架橋させてシリコーン接着剤を形成する工程と、を含む。いくつかの実施形態では、架橋工程は、シリコーン接着剤組成物に放射線を露光して放射線架橋されたシリコーン接着剤を形成する工程を含む。これら実施形態の一部では、放射線には、電子線又はガンマ線のうち少なくとも一方が含まれる。

【0006】

別の態様では、本開示は、シリコーン接着剤の、熱可塑性ポリウレタン又は熱可塑性ポリエステルを含む基材に対する付着力を向上させる方法を提供する。この方法は、ポリマーを熱可塑性ポリウレタン又は熱可塑性ポリエステルと混合して基材を形成する工程を含む。ポリマーは、少なくとも1000グラム/モルの数平均分子量を有し、そしてポリ(プロピレンオキサイド)、又はポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)との重量比が最大3:1のポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のコポリマーであるが、ただしコポリマーの数平均分子量が少なくとも10,000グラム/モルの場合、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)との重量比は最大2:1である。20

【0007】

別の態様において、本開示は、熱可塑性ポリウレタン又は熱可塑性ポリエステルのうち少なくとも一方を含む基材と、基材上に配置されたプライマー層と、プライマー層上に配置されたシリコーン接着剤と、を備える、粘着性物品を提供する。プライマー層は、ポリマーを含み、当該ポリマーは、数平均分子量が少なくとも1000グラム/モルのポリ(プロピレンオキサイド)、数平均分子量が少なくとも1000グラム/モルのポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のコポリマー、又はポリ(プロピレンオキサイド)セグメント若しくは共重合されたポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のセグメントを含む熱可塑性ポリマーである。ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のコポリマーにおいて、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)との重量比は最大3:1であるが、ただしコポリマーの数平均分子量が少なくとも10,000グラム/モルの場合、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)との重量比は最大2:1である。いくつかの実施形態では、プライマー層中の熱可塑性ポリマーは、ポリ(プロピレンオキサイド)セグメントを含む熱可塑性ポリウレタン若しくは熱可塑性ポリエステル、又は共重合されたポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のセグメントを含む熱可塑性ポリウレタン若しくは熱可塑性ポリエステルである。40

【0008】

別の態様において、本開示は、かかる粘着性物品の製造方法を提供する。この方法は、基材上にプライマー層をコーティングする工程と、プライマー層上にシリコーン接着剤組成物をコーティングする工程と、シリコーン接着剤組成物を架橋させてシリコーン接着剤

10

20

30

40

50

を形成する工程と、を含む。プライマー層は、典型的に、基材とシリコーン接着剤との間の付着力を向上させる。いくつかの実施形態では、架橋工程は、シリコーン接着剤組成物に放射線を露光して放射線架橋されたシリコーン接着剤を形成する工程を含む。これら実施形態の一部では、放射線には、電子線又はガンマ線のうち少なくとも一方が包含される。

【0009】

本明細書では、「a」、「an」、及び「the」などの用語は、1つの実体のみを指すことを意図するものではなく、具体例を例示目的で用いることができる一般分類を含む。用語「a」、「an」、及び「the」は、用語「少なくとも1つ」と同じ意味で使用される。品目リストがその後に続くフレーズ「～のうちの少なくとも1つ」と「～のうちの少なくとも1つを含む」は、リスト内の品目のいずれか1つ及びリスト内の2つ以上の品目の任意の組み合わせを指す。全ての数値範囲は、特に明記しない限り、その端点と、端点間の非整数値とを含む。10

【0010】

「アルキル基」及び接頭辞「アルキ(alk-)」は、直鎖アルキル基及び分枝鎖アルキル基の両方を含む。特に断りのない限り、アルキル基は、30個以下の炭素(いくつかの実施形態では、最大20個、15個、12個、10個、8個、7個、6個、又は5個の炭素)を有し得る。

【0011】

「シクロアルキル」としては、3～10個(いくつかの実施形態では、3～6個又は5～6個)の環員炭素原子を有する单環基又は多環基が挙げられる。20

【0012】

「アルキレン」とは、先に定義した「アルキル」基の多価(例えば、二価)形態を指す。

【0013】

「アリールアルキレン」とは、アリール基が結合している「アルキレン」部分を指す。

【0014】

用語「アリール」としては、本明細書で使用するとき、例えば、1個、2個又は3個の環を有しあつ、場合により、環内に少なくとも1個のヘテロ原子(例えば、O、S又はN)を含有する炭素環式芳香環又は炭素環式芳香環系が挙げられる。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ビフェニル、フルオレニル、並びに、フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、イソキノリニル、インドリル、イソインドリル、トリアゾリル、ピロリル、テトラゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、オキサゾリル、及びチアゾリルが挙げられる。30

【0015】

本明細書で使用するとき、用語「ポリウレタン」としては、2個以上のカルバメート基及び/又は尿素基を有する化合物が挙げられ、ビウレット結合、アロファナート結合、ウレトジオン結合、又はイソシアヌレート結合のいずれかの組み合わせを更に含有することもある。

【0016】

数平均分子量は、例えば、当該技術分野において既知の方法を用いたゲル浸透クロマトグラフィー(すなわち、サイズ排除クロマトグラフィー)又は核磁気共鳴分光法で測定することができる。40

【0017】

本明細書で使用するとき、用語「感圧接着剤」とは、次の性質を包含する特性を有する接着剤を指す。(1)攻撃的かつ永久的な付着性、(2)指で押すだけによる付着力、(3)被着体上で十分に保持する能力、及び(4)被着体からきれいに取り外すのに十分な凝集強さ。PSAとして良好に機能することが分かっている材料は、必要な粘弾性特性を示し、付着性、剥離接着力及びせん断保持力の所望のバランスをもたらすように設計並びに配合されたポリマーである。50

【0018】

本開示の上記「課題を解決するための手段」は、開示される各実施形態又は本開示のすべ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、具体例をより詳細に例示するものである。したがって、図面及び以下の説明は、単に例示目的であって、本開示の範囲を不当に制限するように解釈されるべきではないと解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0019】

本開示の様々な実施形態に関する以降の「発明を実施するための最良の形態」を、添付の図面と合せて考慮することで、本開示のより完全な理解が可能である。

【図1】本開示の粘着性物品の一実施形態の概略側面図であり、及び

10

【図2】本開示の粘着性物品の別の実施形態の概略側面図である。

【0020】

上記の図面は、本発明の実施形態を表しているが、考査において述べるように、他の実施形態も企図される。いずれの場合も、本開示は、限定する目的ではなく、説明する目的で本発明を提示している。本発明の範囲及び趣旨の範疇にある多くの他の修正及び実施形態が、当業者によって考案され得ることを理解されたい。図は、縮尺どおりに描かれていない場合もある。

【発明を実施するための形態】

【0021】

図1は、基材12に適用されたシリコーン接着剤16を含む、物品10の一実施形態の概略側面図である。図2は、粘着性物品20の別の実施形態の概略側面図である。粘着性物品20において、プライマー層24は基材22上に配置される。プライマー層上にはシリコーン接着剤26が配置される。

20

【0022】

本開示の粘着性物品及び／又は本開示により作製される粘着性物品に含まれる基材12、22は、熱可塑性ポリウレタン、熱可塑性ポリエステル、又はこれらの組み合わせを包含する。熱可塑性ポリウレタン又は熱可塑性ポリエステルは、高い透湿度を有するように選択することができる。かかる基材は、例えば、創傷被覆材及び包帯に有用である。いくつかの実施形態では、基材は熱可塑性ポリウレタンを包含する。様々な熱可塑性ポリウレタンが有用であって、ポリエーテル系ポリウレタン及びポリエステル系ポリウレタンを挙げができる。例えば、イソシアナート反応性末端基を有するポリエーテル又はポリエステルは、芳香族、脂肪族、アリールアルキレニル、又は脂環式ジイソシアナートと反応すると有用なポリウレタンをもたらす可能性がある。典型的な好適なポリウレタンとしては、例えば、Lubrizol (Wickliffe, Ohio) から商品名「ESTANE」(例えば、「ESTANE 58237」、「ESTANE 58309」、又は「ESTANE 58213」として、そしてHuntsman (The Woodlands, Texas) から商品名「IROGRAN」(例えば、「IROGRAN A60 E 4902」として市販されているものが挙げられる。様々な熱可塑性ポリエステルが更に有用な場合もある。典型的な好適なポリエステルとしては、例えば、E.I. du Pont de Nemours and Company (Wilmingtton, DE) から商品名「HYTREL」として市販されているものが挙げられる。

30

【0023】

図1に例示する実施形態を含むいくつかの実施形態では、基材12はポリマーも包含し、ポリマーはポリ(プロピレンオキサイド)ホモポリマーであってもよく、又はポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のコポリマーであってもよい。これら実施形態では、ポリマーは熱可塑性ポリウレタン又は熱可塑性ポリエステルと物理的に混合される。典型的に、ポリマーは、基材内の熱可塑性ポリウレタン又は熱可塑性ポリエステルと反応しない。いくつかの実施形態では、少なくとも一部のポリマーは、基材内の熱可塑性ポリウレタン又は熱可塑性ポリエステルと共有結合しない。

【0024】

40

50

基材 1 2 に包含されるポリマーの数平均分子量は、少なくとも 1 0 0 0 グラム / モルである。いくつかの実施形態では、ポリマーの数平均分子量は、少なくとも 1 5 0 0 又は 2 0 0 0 グラム / モルである。ポリマーの数平均分子量は、典型的に最大 2 0 , 0 0 0 グラム / モルであり、いくつかの実施形態では、最大 1 5 , 0 0 0 グラム / モルである。例えば、ポリマーの数平均分子量は、1 0 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 グラム / モルまでの範囲、1 0 0 0 ~ 1 5 , 0 0 0 グラム / モルまでの範囲、又は 2 0 0 0 ~ 1 3 0 0 0 グラム / モルまでの範囲であってもよい。少なくとも 1 0 0 0 グラム / モルの数平均分子量は、ポリマーを、フィルム形成ポリマーとして有用にし、しかも基材の熱可塑性物質とも適合させる。

【 0 0 2 5 】

ポリマーがポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のコポリマーであるとき、コポリマーはブロックコポリマー、濃度勾配のあるコポリマー、又はランダムコポリマーであってもよい。典型的な有用なポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のブロックコポリマーとしては、一般式 R O - (C H₂ C H₂ O)_n - (C H (C H₃) C H₂ O)_m - (C H₂ C H₂ O)_p - (C H (C H₃) C H₂ O)_m - R 又は R O - (C H (C H₃) C H₂ O)_m - (C H₂ C H₂ O)_p - (C H (C H₃) C H₂ O)_m - R (式中、n はそれぞれ独立して、1 ~ 約 4 0 (いくつかの実施形態では、1 ~ 4 0 、5 ~ 3 9 、1 0 ~ 3 5 、又は 1 0 ~ 3 0) であり、p は 1 0 ~ 約 8 0 (いくつかの実施形態では、1 0 ~ 8 0 、1 0 ~ 7 9 、1 5 ~ 7 5 、又は 1 5 ~ 7 0) までの範囲であり、m はそれぞれ独立して、1 ~ 約 8 0 (いくつかの実施形態では、1 ~ 7 5 、1 ~ 7 0 、1 ~ 6 5 、又は 1 ~ 6 0) までの範囲であり、そして R はそれぞれ独立して、水素、C₁ ~ C₄ アルキル基、又はアリール基である。) で表されるトリブロックコポリマーが挙げられる。いくつかの実施形態では、R はそれぞれ水素である。ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のトリブロックポリマーのいくつかは、例えば、B A S F (F l o r h a m P a r k 、 N J) から商品名「P L U R O N I C (商標)」として市販されている。

【 0 0 2 6 】

ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のランダムコポリマーも有用であり、様々な市販供給源(例えば、S i g m a - A l d r i c h (S t . L o u i s 、 M O)) から入手可能である。これらランダムコポリマーは、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はこれらの組み合わせで終端されていてもよい。

【 0 0 2 7 】

本開示を実施するのに有用なポリマーがポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のコポリマー(例えば、ランダムコポリマー又はブロックコポリマー)であるとき、コポリマーにおけるポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比は、典型的に、最大 3 : 1 である。コポリマーの数平均分子量が少なくとも 1 0 , 0 0 0 グラム / モルである実施形態を包含するいくつかの実施形態では、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比は最大 2 : 1 である。いくつかの実施形態では、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比は最大 1 : 1 であり、また、いくつかの実施形態では、コポリマーにおけるポリ(プロピレンオキサイド)の重量パーセントがポリ(エチレンオキサイド)の重量パーセントを上回る。ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比が 3 : 1 を超えるか又は 1 0 , 0 0 0 グラム / モルを超える分子量において 2 : 1 を超えるとき、コポリマーの結晶化度が非常に高くなる可能性がある。この場合、基材は非常に堅くなり、基材とシリコーン接着剤との間の付着力が低下する可能性がある。しかしながら、以降の「実施例」で示すように、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比が最大 3 : 1 であるか又は 1 0 , 0 0 0 グラム / モルを超える分子量において最大 2 : 1 であるとき、基材とシリコーン接着剤との間に良好な付着力が達成される。

【 0 0 2 8 】

図 1 に例示する実施例を包含するいくつかの実施形態では、基材 1 2 を構成するポリマーブレンドは、ポリ(プロピレンオキサイド)ホモポリマー又はポリ(エチレンオキサイド) / ポリ(プロピレンオキサイド)コポリマーを包含し、上記実施形態のいずれかでは

10

20

20

30

40

50

、前記ポリマー又はコポリマーを基材の総重量に対して最大 15 重量 % の量で包含する。いくつかの実施形態では、ポリマーブレンド中のポリマー又はコポリマーの量は、最大 12 又は 10 重量 % である。いくつかの実施形態では、ポリマーブレンド中のポリマー又はコポリマーの量は、2.5 重量 % を上回る。いくつかの実施形態では、ポリマーブレンド中のポリマー又はコポリマーの量は、基材の総重量に対して少なくとも 3 重量 % 、4 重量 % 又は 5 重量 % である。

【0029】

ポリ(プロピレンオキサイド)ホモポリマー又はポリ(エチレンオキサイド)/ポリ(プロピレンオキサイド)コポリマーと、熱可塑性ポリウレタン又は熱可塑性ポリエステルのうち少なくとも一方と、を包含する基材は、様々な方法で調製することができる。例えば、前記ポリマーと、熱可塑性ポリウレタン又はポリエステルと、任意の他の所望の成分との混合物は、ポリマーブレンドを好適な溶媒(例えば、テトラヒドロフラン又は酢酸エチル)に溶解し、得られた溶液をフィルム(例えば、ポリエチレンテレフタートなどのポリエステルフィルム、紙フィルム、又はポリマー被覆された紙フィルム)上にコーティングして、乾燥させて溶媒を除去することにより溶液流延することができる。基材は、いくつかの実施形態ではフィルムから除去されてもよい。あるいは、別の実施形態では、基材はフィルム又はフィルムの一部の上に残されていてもよい。ポリマーブレンドは、無溶媒法(例えば、溶融流延)を用いてフィルムに流延できる可能性もある。

【0030】

図 2 に示す実施形態では、基材 22 上にプライマー層 24 が配置され、そしてプライマー層上に接着剤組成物 26 が配置されている。いくつかの実施形態では、プライマー層 24 としては、ポリ(プロピレンオキサイド)ホモポリマー、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のコポリマー、ポリ(プロピレンオキサイド)セグメント若しくは共重合されたポリ(プロピレンオキサイド)とポリ(エチレンオキサイド)を包含するセグメントを含む熱可塑性ポリウレタン、又はポリ(プロピレンオキサイド)セグメント若しくは共重合されたポリ(プロピレンオキサイド)とポリ(エチレンオキサイド)を包含するセグメントを含む熱可塑性ポリエステルが挙げられる。プライマー層 24 において、ポリ(プロピレンオキサイド)ホモポリマー又はポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のコポリマーは、少なくとも 1000 グラム / モルの数平均分子量を有するが、基材に関連して先に記載したポリ(プロピレンオキサイド)ホモポリマー又はポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のコポリマーの実施形態のいずれかのように、任意の数平均分子量を有してもよい。ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のコポリマーは、基材に関連して先に記載したポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)との割合のいずれか又は末端基のうちいずれかを有する、ランダムコポリマー、濃度勾配のあるコポリマー、又はブロックコポリマーであってもよい。

【0031】

いくつかの実施形態では、プライマー層 24 は、ポリ(プロピレンオキサイド)セグメント又は共重合されたポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレオキサイド)を包含するセグメントを含む熱可塑性ポリウレタンを含有する。例えば、熱可塑性ポリウレタンは、二官能イソシアネートとヒドロキシル末端ポリ(プロピレンオキサイド)又はポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレオキサイド)のヒドロキシル末端コポリマーとの追加ポリマーであってもよい。プライマー層 24 は、別の実施形態では、ポリ(プロピレンオキサイド)セグメント又は共重合されたポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)を包含するセグメントを含む熱可塑性ポリエステルを含有してもよい。例えば、熱可塑性ポリエステルは、二官能カルボン酸等価物ヒドロキシル末端若しくはアミノ末端ポリ(プロピレンオキサイド)又はポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレオキサイド)のヒドロキシル末端若しくはアミノ末端コポリマーとの追加ポリマーであってもよい。前記セグメントと二官能イソシアネート又は二官能カルボン酸等価物とのモル比に応じて、追加ポリマー中にはポリ(プロピレンオキサイド)セグメント又は共重合さ

10

20

30

40

50

れたポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のセグメントが複数存在する可能性がある。いくつかの実施形態では、ポリ(プロピレンオキサイド)セグメント又はポリ(エチレンオキサイド)/ポリ(プロピレンオキサイド)セグメントの数平均分子量はそれぞれ、少なくとも1000グラム/モルである。いくつかの実施形態では、セグメントの数平均分子量はそれぞれ、少なくとも1500又は2000グラム/モルである。いくつかの実施形態では、セグメントの数平均分子量はそれぞれ典型的に、最大20,000グラム/モルであり、いくつかの実施形態では最大15,000グラム/モルである。例えば、セグメントの数平均分子量はそれぞれ、1000~20,000グラム/モル、1000~15,000グラム/モル、又は2000~13000グラム/モルである可能性がある。これら実施形態のいずれかでは、かかるセグメントを含有する熱可塑性ポリウレタン又はポリエステルの数平均分子量は、少なくとも1,000グラム/モルであり、いくつかの実施形態では、5,000グラム/モル~100,000グラム/モルまでの範囲である可能性がある。いくつかの実施形態では、熱可塑性ポリウレタン又はポリエステルの数平均分子量は、10,000グラム/モル~100,000グラム/モルまでの範囲、又は15,000グラム/モル~85,000グラム/モルまでの範囲である。
10

【0032】

セグメントが共重合されたポリ(エチレンオキサイド)及びポリ(プロピレンオキサイド)を包含するとき、共重合単位は、ブロック状であっても、濃度勾配の付いた状態であっても、又はランダムであってもよい。熱可塑性ポリウレタン又は熱可塑性ポリエステルを製造するのに有用な典型的なポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のブロックコポリマーとしては、次の一般式で表されるトリブロックコポリマーが挙げられる。
20



$$\text{HO} - (\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p - (\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m - \text{H}$$

(前記式中、nはそれぞれ独立して、1~約40(いくつかの実施形態では、1~40、5~39、10~35、又は10~30)であり、pは、10~約80(いくつかの実施形態では、10~80、10~79、15~75、又は15~70)であり、そしてmはそれぞれ独立して1~約80(いくつかの実施形態では、1~75、1~70、1~65、又は1~60)である。)
30

【0033】

二官能アミノ末端ポリ(プロピレンオキサイド)及びポリ(エチレンオキサイド)/ポリ(プロピレンオキサイド)化合物はまた、プライマー層中の熱可塑性ポリウレタンの作製においても有用である。これらジアミンのいくつかは、例えば、Huntsman Corp. (The Woodlands, Texas)から商品名「JEFFAMINE」として市販されている。

【0034】

熱可塑性ポリウレタン又は熱可塑性ポリエステルの作製に有用な典型的なポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のコポリマー(例えば、ブロックコポリマー、濃度勾配のあるコポリマー、又はランダムコポリマー)において、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比は最大3:1である。コポリマーの数平均分子量が少なくとも10,000グラム/モルである実施形態を包含するいくつかの実施形態では、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比は最大2:1である。いくつかの実施形態では、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比は最大1:1であり、また、いくつかの実施形態では、コポリマーにおけるポリ(プロピレンオキサイド)の重量パーセントがポリ(エチレンオキサイド)の重量パーセントを上回る。ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比が3:1を超えるか又は10,000グラム/モルを超える分子量において2:1を超えるとき、コポリマーの結晶化度が非常に高くなる可能性がある。こ
40
50

の場合、プライマー層 24 は非常に堅くなり、基材 22 とシリコーン接着剤 26 との間の付着力が低下する可能性がある。

【0035】

プライマー層 24 中の熱可塑性ポリマーが熱可塑性ポリウレタンであるとき、熱可塑性ポリウレタンは、様々なジイソシアネート、例えば、芳香族、脂肪族、アリールアルキレニル、脂環式ジイソシアネート、又はこれらの組み合わせから作製することができる。当然のことだが、熱可塑性ポリウレタン及び熱可塑性ポリウレタンの原料となるジイソシアネートは基材のポリウレタンと同一である必要がない。プライマー層中の熱可塑性ポリウレタンを作製するのに有用な典型的なジイソシアネートとしては、ヘキサメチレン 1, 6 - ディイソシアネート (HDI)、1, 12 - ドデカンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン 4, 4' - ディイソシアネート及びジフェニルメタン 4, 4' - ディイソシアネート (MDI) が挙げられる。
10

【0036】

典型的に、ポリウレタンは、触媒、例えば、スズ (II) 塩又はスズ (IV) 塩 (例えば、ジブチル錫ジラウレート、オクタン酸スズ、オレイン酸スズ、ジブチルジ - (2 - エチルヘキサノイルオキシ) スタンナン、2 - エチルヘキサン酸スズ (II)、及び塩化スズ) 又は三級アミン (例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、トリプロピルアミン、ビス (ジメチルアミノエチル) エーテル、エチルモルホリン、2, 2' - ジモルホリノジエチルエーテル、1, 4 - ジアザビシクロ [2.2.2] オクタン (DABCO)、並びに 1, 8 - ジアザビシクロ [5.4.0.] ウンデカ - 7 - エン (DBU) の存在下で作製される。いくつかの実施形態では、スズ塩を使用する。含まれる触媒の量は、特定の反応によって決まる。しかし、一般には、好適な触媒濃度は、反応物の総重量に対して約 0.001 重量 % ~ 約 10 重量 % まで (いくつかの実施形態では、約 0.1 重量 % ~ 約 5 重量 %、又は約 0.1 ~ 約 1 重量 %) である。
20

【0037】

プライマー層 24 中の熱可塑性ポリマーが熱可塑性ポリエステルである実施形態では、熱可塑性ポリエステルは、様々な二官能カルボン酸又はその等価物から作製することができる。例えば、アリール基、アルキル基、アリールアルキレニル基若しくはシクロアルキル基、又はそれらの組み合わせを有するカルボン酸が有用な場合がある。熱可塑性ポリエステルを提供するのに有用な典型的なジカルボン酸としては、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバシン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビシオクロオクタンジカルボン酸、1, 6 - シクロヘキサンジカルボン酸、t - ブチルイソフタル酸、トリメリット酸、スルホン化イソフタル酸ナトリウム、及び 4, 4' - ビフェニルジカルボン酸が挙げられる。酸ハロゲン化物及び前記酸の低級アルキル (すなわち、C₁ ~ 4) エステル、例えば、メチル又はエチルエステルもまた官能性等価物として使用できる。
30

【0038】

プライマー層 24 は、ポリ (プロピレンオキサイド) ホモポリマー、ポリ (エチレンオキサイド) とポリ (プロピレンオキサイド) のコポリマー、又は上記実施形態のいずれかに記載されているようなポリ (プロピレンオキサイド) セグメント若しくは共重合されたポリ (プロピレンオキサイド) とポリ (エチレンオキサイド) を包含するセグメントを含む熱可塑性物質を包含することができ、様々な方法で基材に適用することができる。例えば、プライマーポリマーは、ポリマーを好適な溶媒 (例えば、テトラヒドロフラン、トルエン、炭化水素、酢酸エチル、又はイソプロパノール) に溶解し、得られた溶液を基材 22 にコーティングし、そして乾燥させて溶媒を除去することにより、溶液流延されてもよい。プライマーは、無溶媒法 (例えば、溶融流延) を用いてフィルムに流延できる可能性もある。プライマー層 24 (いくつかの実施形態では、乾燥後のもの) の厚さは、0.01 マイクロメートル ~ 1.0 マイクロメートル (いくつかの実施形態では、50 ナノメートル ~ 100 ナノメートル) であってもよい。いくつかの実施形態では、プライマー層は、基材上で連続層であってもよく、基材上に、例えば、パターンコーティングによって配
40

置されてもよい。

【0039】

本開示を実施するのに有用なシリコーン接着剤16、26は、シリコーンゲル接着剤又はシリコーン感圧接着剤であってもよい。本開示を実施するのに有用ないくつかのシリコーン感圧接着剤組成物は、例えば、Dow Corning (Midland, MI) から商品名「7735」として、そしてMomentive Performance Materials (Columbus, OH) から商品名「SILGRIP 6574」として市販されている。医療用途に好適なシリコーン接着剤としては、わずかに架橋されたシリコーンゲル接着剤であって、柔軟で、粘着性の、中程度の付着強度を有する弾性材料であるものが挙げられる。シリコーンゲル接着剤は、典型的に、生来のガラス転移温度及び表面エネルギーが共に低く、かつ貯蔵弾性率も相対的に低いことから、湿潤特性に優れている。シリコーン材料は、不活性でしかも反応性に欠けることから、シリコーンゲルは皮膚に穏やかな接着用途に好適なものとなっている。加えて、架橋ゲルは弾性的性質を有しあつ毛髪面と相互作用しないことから、接着剤は、伸長剥離することで皮膚から剥離され、更には除去中に生じる痛みも軽減する。本開示を実施するのに有用ないくつかのシリコーン接着剤(例えば、シリコーンゲル接着剤)は、例えば、Dow Corning から商品名「MG 7-9850」として、Wacker Chemie AG (Munich, ドイツ) から商品名「SILPURAN 2130」として、Bluestar Silicones (East Brunswick, NJ) から商品名「RT GEL 4317」及び「SILBIONE RT GEL 4320」として、そしてNuSil Silicone Technology (Carpinteria, CA) から商品名「MED-6345」及び「MED-6350」として市販されている。
10

【0040】

いくつかの実施形態では、本開示を実施するのに有用なシリコーン接着剤は、ビニル末端ポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS)と水素末端PDMSとの間においてヒドロシリル化触媒(例えば、白金錯体)の存在下で生じる付加的な硬化反応によって形成される。ビニル末端PDMS鎖及び水素末端PDMS鎖は、それら特有の化学的部位に由来して「官能化」シリコーンと呼ばれる。かかる官能性シリコーンは、個別には一般には反応性ではないが、それらはまとまって反応性のシリコーン系を形成する。さらには、以降に更に詳述するものなどのケイ酸塩樹脂粘着付与剤、及び複数の水素官能性基を有するPDMS(架橋剤)が、シリコーン接着剤の付着性を調整するために配合される場合もある。この追加反応によって得られるシリコーン接着剤は、それらが、ある濃度の遊離(未架橋の)PDMS液体を有しあつ粘着付与樹脂を全く有しないか又は少量有する、非常にわずかに架橋されたポリジメチルシロキサン(PDMS)ネットワークである場合、典型的にシリコーンゲル接着剤と呼ばれる。これに対し、シリコーン感圧接着剤は典型的に、高濃度(例えば、45~60重量%)の粘着付与樹脂が配合される。粘着付与樹脂の量及び架橋密度(架橋と架橋との間のポリマー鎖長)の制御は、皮膚に付着するであろう医療用物品に有用なシリコーン接着剤において、慎重に制御される特徴である。本開示を実行するのに有用なシリコーン接着剤(例えば、シリコーンゲル接着剤)は、ヒドロキシル官能基を含んでいてもよい。かかる接着剤の例は、国際特許出願公開WO 2005/102403(Gantnerら)に開示されている。
30

【0041】

いくつかの実施形態では、シリコーン接着剤は、米国特許出願公開番号2011/0212325(Determinerら)に開示されているもののような放射線架橋されたシリコーン接着剤であり、この開示内容を参照として本明細書に援用する。放射線架橋方法は典型的に、触媒を用いた熱硬化方法よりもスペースと資本設備が共に少なくて済む。また、放射線架橋は典型的に、熱硬化よりも迅速なプロセスであり、結果としてスループットと製造原価を共に低減する。放射線硬化は典型的に、米国特許出願公開番号2011/0212325(Determinerら)に記載されているように、電子線又はガンマ線放射などの高エネルギー放射線によって達成される。接着剤組成物には、放射線架橋されたシ
40
50

リコーン接着剤を作製するために反応性官能基を必要としない。

【0042】

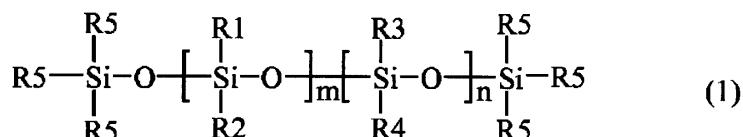
本明細書に開示される粘着性物品及びその製造方法のいくつかの実施形態では、架橋してシリコーン接着剤を形成することが可能なシリコーン接着剤組成物は、シリコーン油、液体、ガム、エラストマー、又は樹脂を包含することがある。一般に、低分子量で低粘稠性のシリコーン材料は流体又は油と呼ばれ、高分子量で高粘稠性の材料はガムと呼ばれるが、これらの用語の間に厳格な区別は存在しない。シリコーンエラストマーは典型的に、弾力性を付与する架橋結合（例えば、水素結合又は相分離と関連がある極性ブロック）を有する。本明細書で使用するとき、用語「流体」及び「油」は、25において1,000,000 mPa・秒程度（例えば、600,000 mPa・秒未満）の動的粘度を有する物質を指し、一方、25において1,000,000 mPa・秒を超える動的粘度（例えば、少なくとも10,000,000 mPa・秒）を有する材料は「ガム」と呼ばれる。
10

【0043】

本明細書に開示される前記物品及び方法においてシリコーン接着剤を作製するのに役立つ有用な接着剤組成物としては、ポリジオルガノシロキサン、すなわち、ポリシロキサン主鎖を含む材料が挙げられる。いくつかの実施形態では、有用なジオルガノシロキサンは、脂肪族及び／又は芳香族置換基を持つシロキサン主鎖を示す次の式で表すことができる。
20

【0044】

【化1】



（前記式中、R1、R2、R3、及びR4は、アルキル基及びアリール基からなる群から独立して選択され、R5はそれぞれアルキル基であり、そしてn及びmは整数であって、m又はnの少なくとも一方は0ではない。）いくつかの実施形態では、アルキル基又はアリール基のうちの1つ以上はハロゲン置換基、例えば、フッ素を含有し得る。例えば、いくつかの実施形態では、1つ以上のアルキル基は、-CH₂CH₂C₄F₉であってもよい。
30

【0045】

いくつかの実施形態では、R5はメチル基であって、すなわちポリジオルガノシロキサン材料はトリメチルシロキシ基で終端されている。いくつかの実施形態では、R1及びR2はアルキル基であって、nは0であり、すなわち、材料はポリ（ジアルキルシロキサン）である。いくつかの実施形態では、アルキル基はメチル基であって、すなわち、ポリ（ジメチルシロキサン）（「PDMS」）である。いくつかの実施形態では、R1はアルキル基であり、R2はアリール基であり、そしてnはゼロであって、すなわち、この物質はポリ（アルキルアリールシロキサン）である。いくつかの実施形態では、R1はメチル基であり、R2はフェニル基であって、すなわち、この物質はポリ（メチルフェニルシロキサン）である。いくつかの実施形態では、R1及びR2はアルキル基であり、R3及びR4はアリール基であって、すなわち、この物質はポリ（ジアルキルジアリールシロキサン）である。いくつかの実施形態では、R1及びR2はメチル基であり、R3及びR4はフェニル基であって、すなわち、この物質はポリ（ジメチルジフェニルシロキサン）である。
40

【0046】

いくつかの実施形態では、ポリジオルガノシロキサンは分枝状であってもよい。例えば
50

、R₁、R₂、R₃、及び／又はR₄基のうち1つ以上はアルキル又はアリール（ハロゲン化されたアルキル又はアリールを含む）置換基及び末端R₅基を持つ直鎖状又は分枝状シロキサンであってもよい。

【0047】

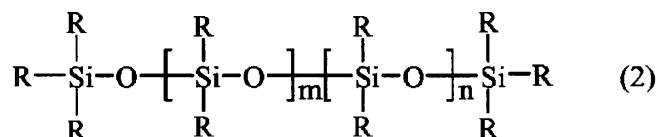
上記ポリジオルガノシロキサンは、R₁基、R₂基、R₃基、R₄基及びR₅基が非官能性基である（例えば、炭素、水素、そしていくつかの実施形態ではハロゲン（例えば、フッ素）原子からなる、アルキル基又はアリール基）ことから、「非官能性」であると考えられる。

【0048】

いくつかの実施形態では、本明細書に開示される物品及び方法においてシリコーン接着剤を作製するのに有用なポリシロキサンは、官能性ポリシロキサンであってもよい。官能性ポリシロキサンは、出発原料のポリシロキサン主鎖に結合された特定の反応性基（例えば、水素、水酸基、ビニル基、アリル基又はアクリル基）を含む。本明細書で使用するとき、「官能化ポリジオルガノシロキサン材料」は、式2のR基のうちの少なくとも1つが官能基であるものである。10

【0049】

【化2】



【0050】

いくつかの実施形態では、官能性ポリジオルガノシロキサン材料は、R基のうちの少なくとも2つが官能基であるものである。一般的に、式2のR基は独立して選択され得る。いくつかの実施形態では、少なくとも1つの官能基は水素化物基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ビニル基、エポキシ基、及びアクリレート基からなる群から選択される。典型的に、官能性ポリジオルガノシロキサンは、反応性基と非官能性基との混合物をポリシロキサン主鎖上有する。すなわち、式2において、R基の一部は反応性基であるが、それ以外は非官能性基である。いくつかの実施形態では、官能化ポリジオルガノシロキサン材料は分枝状であってもよい。例えば、1つ以上のR基は、官能性及び／又は非官能性置換基を持つ直鎖状又は分枝状シロキサンであってもよい。30

【0051】

いくつかの実施形態では、本開示の物品及び方法において有用なシリコーン接着剤は、1種以上のポリジオルガノシロキサン材料（例えば、シリコーン油又は液体）を場合により好適な粘着付与樹脂と混合する工程と、得られる接着剤組成物を基材又はプライマー上にコーティングする工程と、接着剤組成物を架橋させてシリコーン接着剤を形成する工程とによって調製されてもよい。いくつかの実施形態では、シリコーン接着剤組成物をコーティングする工程には、パターンコーティングが含まれる。一般的に、接着剤の配合に有用な任意の既知の添加剤もまた含まれてもよい。40

【0052】

含まれる場合、一般的には任意の既知の粘着付与樹脂を使用してもよく、例えば、いくつかの実施形態では、ケイ酸塩粘着付与樹脂を使用してもよい。いくつかの典型的な接着剤組成物では、複数のケイ酸塩粘着付与樹脂を使用して、望ましい性能を得ることができる。

【0053】

好適なケイ酸塩粘着付与樹脂としては、次の構造単位M（すなわち一価のR'-₃SiO₁/₂単位）、D（すなわち二価のR'-₂SiO₂/₂単位）、T（すなわち三価のR'-₁

50

$\text{SiO}_{3/2}$ 単位)、及び Q (すなわち四価の $\text{SiO}_{4/2}$ 単位)、及びこれらの組み合せからなる樹脂が挙げられる。典型的な代表的ケイ酸塩樹脂としては、MQケイ酸塩粘着付与樹脂、MQDケイ酸塩粘着付与樹脂、及びMQTケイ酸塩粘着付与樹脂が挙げられる。これらのケイ酸塩粘着付与樹脂は、通常、100~50,000グラム/モル、例えば、500~15,000グラム/モルの範囲の数平均分子量を有し、一般に R' 基はメチル基である。

【0054】

MQケイ酸塩粘着付与樹脂は、共重合体樹脂であり、ここで、各M単位はQ単位に結合し、各Q単位は少なくとも1つの他のQ単位に結合している。いくつかのQ単位は、他のQ単位だけに結合されている。しかしながら、一部のQ単位はヒドロキシルラジカルと結合して $\text{HO}\text{SiO}_{3/2}$ 単位 (すなわち「TOH」単位) を生じ、それによりケイ酸塩粘着付与樹脂のケイ素結合ヒドロキシル含量の一部を構成する。

【0055】

このような樹脂は、例えば、「ポリマーサイエンス・エンジニアリング百科事典 (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)」(第15巻、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ社 (John Wiley & Sons)、ニューヨーク、(1989年)、265~270頁)、並びに米国特許第2,676,182号 (Daudtら)、同第3,627,851号 (Brady)、同第3,772,247号 (Flannigan)、及び同第5,248,739号 (Schmidtら) に記載されている。他の例は、米国特許第5,082,706号 (Tangney) に開示されている。上記樹脂は、一般に、溶媒中にて調製される。乾燥させた又は無溶媒の、Mシリコーン (silicone) 粘着付与樹脂は、米国特許第5,319,040号 (Wengroviusら)、同第5,302,685号 (Tsumuraら)、及び同第4,935,484号 (Wolfgruberら) に記載されているように調製することができる。特定のMQケイ酸塩粘着付与樹脂は、米国特許第2,676,182号 (Daudtら) に記載のシリカヒドロゾル末端保護プロセスにより、同第3,627,851号 (Brady) 及び同第3,772,247号 (Flannigan) によって改良された通りに調製することができる。

【0056】

MQ樹脂上のケイ素結合ヒドロキシル基 (すなわち、シラノール) の濃度は、ケイ酸塩粘着付与樹脂の重量に基づいて、1.5重量%程度、1.2重量%程度、1.0重量%程度、又は0.8重量%程度まで減らすことができる。これは、例えばヘキサメチルジシラザンをケイ酸塩粘着付与樹脂と反応させることによって実現することができる。このような反応は、例えばトリフルオロ酢酸によって触媒してもよい。あるいは、トリメチルクロロシラン又はトリメチルシリルアセトアミドをケイ酸塩粘着付与樹脂と反応させてもよく、この場合、触媒は必要ではない。

【0057】

MQDシリコーン (silicone) 粘着付与樹脂は、M単位、Q単位及びD単位を有するターポリマーである。いくつかの実施形態では、D単位のいくつかのメチル (R') 基は、ビニル ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) 基で置換できる (' $\text{D}^{\vee i}$ ' 単位)。MQDシリコーン (silicone) 粘着付与樹脂は、米国特許第2,736,721号 (デクスター (Dexter)) にて教示されているように、 $\text{R}_3\text{SiO}_1/2$ 単位 ('M' 単位)、 $\text{SiO}_4/2$ 単位 ('Q' 単位)、及び $\text{R}_2\text{SiO}_2/2$ 単位 ('D' 単位) を有するターポリマーである。MQTケイ酸塩粘着付与樹脂は、M単位、Q単位及びT単位を有するターポリマーである。MQTケイ酸塩粘着付与樹脂は、米国特許第5,110,890号 (バトラー (Butler)) 及び日本特許公開平2-36234号にて教示されているように、 $\text{R}_3\text{SiO}_1/2$ 単位、 $\text{SiO}_4/2$ 単位及び $\text{R}_2\text{SiO}_3/2$ 単位 ('T' 単位) を有するターポリマーである。

【0058】

好適なケイ酸塩粘着付与樹脂は、Dow Corning (例えば、商品名 'DC 2-7066' として)、Momentive Performance Material

10

20

30

40

50

l s (Columbus, OH) (例えば、商品名「 S R 5 4 5 」及び「 S R 1 0 0 0 」として) 、並びに Wacker Chemie AG (例えば、商品名「 B E L S I L T M S - 8 0 3 」として) などの供給元から市販されている。

【 0 0 5 9 】

ポリシリコサン材料、粘着付与樹脂 (含まれる場合) 、そしていずれかの任意の添加物 (例えば、充填剤、顔料、粘着性を向上させるための添加物、医薬品、化粧料、天然抽出物、シリコーンワックス、及びレオロジー調整剤) は、コーティング及び硬化を行う前に、様々な既知の手段のうちのいずれかによって混合されてもよい。例えば、いくつかの実施形態では、様々な成分を一般的な機器 (例えば、ミキサー、ブレンダー、ミル及び押出成形機) を使用して予備混合してもよい。

10

【 0 0 6 0 】

いくつかの実施形態では、材料を溶媒に溶解させてコーティングすることができ、硬化させる前に乾燥させることができる。いくつかの実施形態では、無溶媒混合プロセスとコーティングプロセスを使用できる。いくつかの実施形態では、無溶媒コーティングはおおよそ室温において生じる。例えば、いくつかの実施形態では、材料は 1 0 0 , 0 0 0 センチストークス (c S t) 程度、例えば 5 0 , 0 0 0 c S t 程度の動的粘度を有し得る。しかしながら、いくつかの実施形態では、押出成形などのホット・メルト・コーティングプロセスを使用して、例えば分子量がより大きい材料の粘度を、さらにコーティングに適した値まで低下させることも可能である。様々な構成成分を押出成形機の 1 つ以上の別個のポートから様々な組み合わせで一緒に或いは個別に加えて、押出成形機でブレンドし (例えば溶融混合し) 、押出成形してホット・メルト・コーティングされた組成物を形成してもよい。

20

【 0 0 6 1 】

本開示による粘着性物品の製造方法のいくつかの実施形態では、シリコーン接着剤組成物の架橋工程には、接着剤組成物に放射線を露光して放射線架橋されたシリコーン接着剤を形成することが含まれる。同様に、本開示による粘着性物品のいくつかの実施形態では、シリコーン接着剤は放射線架橋されたシリコーン接着剤である。いくつかの実施形態では、シリコーン接着剤は、電子線照射への暴露によって架橋されてもよい。いくつかの実施形態では、シリコーン接着剤は、ガンマ線照射への暴露によって架橋されてもよい。いくつかの実施形態では、電子線硬化とガンマ線硬化の組み合わせが使用できる。例えば、いくつかの実施形態では、シリコーン接着剤は、電子線照射への暴露によって部分架橋されてもよい。その後、シリコーン接着剤をガンマ線照射によって更に架橋してもよい。

30

【 0 0 6 2 】

様々な電子線及びガンマ線硬化手順が有用であり得る。架橋は、用いられる特定の装置によって異なり、また、当業者が特定の装置、形状、及びライン速度、並びに他のプロセスパラメータに関して線量の較正モデルを定義することができる。

【 0 0 6 3 】

市販の電子線発生装置は容易に調達できる。一般に、支持フィルム (例えば、ポリエスチルテレフタレート支持フィルム) をチャンバーから通し、そしていくつかの実施形態ではプライマーの付いた基材であって、その上に接着剤組成物がコーティングされた基材を、支持フィルムに付着する。一般には、特に開放型硬化の (例えば、接着剤の上面に剥離ライナーが存在しない) 場合、チャンバーは不活性化されており (例えば、酸素を含む室内の空気を不活性ガス、例えば、窒素で置き換える) 、その間にサンプルを電子線で架橋する。チャンバーを一回又は複数回通過させることが有用な場合がある。

40

【 0 0 6 4 】

市販のガンマ線照射装置としては、医療用途の製品のガンマ線照射滅菌法に使用されることが多い装置が挙げられる。いくつかの実施形態では、かかる装置を用いて本明細書に開示される接着剤組成物を架橋、又は部分架橋してもよい。いくつかの実施形態では、このような硬化は、例えば、テープ又は創傷被覆材などの半完成品又は最終製品のための滅菌プロセスと同時にあってもよい。

50

【0065】

本開示の粘着性物品におけるシリコーン接着剤の厚さは、特に限定されない。いくつかの実施形態では、厚さは少なくとも10マイクロメートルであり、また、いくつかの実施形態では、少なくとも20マイクロメートルである。いくつかの実施形態では、厚さは400マイクロメートル程度であり、また、いくつかの実施形態では、200マイクロメートル程度である。

【0066】

いくつかの実施形態では、粘着性物品は、皮膚への適用に好適である。したがって、粘着性物品10又は20は、医療テープ、包帯、又は創傷被覆材であり得る。いくつかの実施形態では、粘着性物品は、静脈部位被覆材、口腔パッチ、又は経皮パッチであり得る。いくつかの実施形態では、本開示の粘着性物品は、ヒト及び/又は動物の皮膚に付着することができる。本開示の粘着性物品は、他の材料、例えば、高分子材料、プラスチック、天然高分子物質（例えば、コラーゲン、木材、コルク、及び皮革）、紙、フィルム、発泡体、織布及び不織布、並びにこれら材料の組み合わせを包含していてもよい。10

【0067】

以降の「実施例」で実証するように、ポリ（プロピレンオキサイド）、ポリ（エチレンオキサイド）とポリ（プロピレンオキサイド）のコポリマー又は本明細書に開示される、かかる（コ）ポリマーのセグメントを含む熱可塑性ポリウレタンを粘着性物品の基材又は裏材に添加することにより或いは基材上のプライマーとして添加することにより、シリコーン接着剤と基材との結合強度が増強される。シリコーン接着剤と基材との間の付着強度は、それが、シリコーン接着剤の凝集強さを上回るか又はシリコーン接着剤と試験テープ（3M（商標）ポリエステルテープ（Polyester Tape）8403）との間の付着強度を上回るように増強される。20

【0068】

典型的に、有用なプライマーは、反応性官能基（例えば、エポキシ、アクリル、イソシアネート、ビニル、又は加水分解性シラン）を含有することで、基材及び/又は基材上にコーティングされた接着剤と共有結合を形成する可能性がある。また、プライマーは、酸性基又は塩基性基を含有する場合があり、それを基材又は接着剤に補って付着力を向上させる。接着剤と基材との間の付着力を向上させるためのまた別の方法としては、基材表面をプラズマ処理、コロナ処理、又は火炎処理することで、表面の汚れを取るか若しくは表面を粗面化する及び/又は表面に極性官能基を付与することが挙げられる。これに対し、本開示の粘着性物品及び/又は本開示により作製される粘着性物品では、基材と接着剤との間の付着強度は、ポリ（プロピレンオキサイド）ポリマー、コポリマー、或いはそれらを含むポリウレタン又はポリエステルが基材又は接着剤との相互作用を助長する反応性官能基、酸若しくは塩基を含まない場合であっても向上する。基材表面をプラズマ、コロナ又は火炎処理する追加工程は、本明細書に開示される粘着性物品には必要ない。30

【0069】

さらに、以降の実施例に示すように、全てのポリ（プロピレンオキサイド）ポリマー又はポリ（エチレンオキサイド）とポリ（プロピレンオキサイド）のコポリマーが、基材と接着剤との間の付着強度を向上させとは限らない。上述のように、ポリ（エチレンオキサイド）とポリ（プロピレンオキサイド）の重量比が3：1を超えるか又は10,000グラム/モルを超える分子量において2：1を超えると、基材と接着剤との間の付着力が低下する可能性がある。40

【0070】

本開示のいくつかの実施形態

第1の実施形態では、本開示は、粘着性物品であって、

ポリマーブレンドを含む基材であって、前記ポリマーブレンドが、

少なくとも1000グラム/モルの数平均分子量を有するポリマー（ここで、前記ポリマーは、ポリ（プロピレンオキサイド）又はポリ（エチレンオキサイド）とポリ（プロピレンオキサイド）のコポリマーである。）及び50

熱可塑性ポリウレタン又は熱可塑性ポリエステルのうち少なくとも一方を含む基材と、
基材上に配置されたシリコーン接着剤と、を備え、

コポリマーにおいて、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比は最大3:1であるが、ただしコポリマーの数平均分子量が少なくとも10,000グラム/モルの場合、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比は最大2:1である、粘着性物品を提供する。

【0071】

第2の実施形態では、本開示は、第1の実施形態の粘着性物品であって、ポリマーブレンドが、数平均分子量が少なくとも1000のポリマーを、ポリマーブレンドの総重量に対して最大15重量%含む、粘着性物品を提供する。これら実施形態のいずれかにおいて、ポリマーブレンドは、数平均分子量が少なくとも1000のポリマーを、ポリマーブレンドの総重量に対して少なくとも3重量%を含んでいてもよい。
10

【0072】

第3の実施形態では、本開示は、第1又第2の実施形態の粘着性物品であって、コポリマーにおけるポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比が最大1:1である、粘着性物品を提供する。

【0073】

第4の実施形態では、本開示は、第1~第3の実施形態のいずれか一つの粘着性物品であって、ポリマーが、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のヒドロキシ末端トリロックコポリマーである、粘着性物品を提供する。
20

【0074】

第5の実施形態では、本開示は、粘着性物品であって、当該粘着性物品が、
熱可塑性ポリウレタン又はポリエステルのうち少なくとも一方を含む基材と、
基材上に配置されたプライマー層であって、前記プライマー層がポリマーを含み、前記
ポリマーが、数平均分子量が少なくとも1000グラム/モルのポリ(プロピレンオキサイド)、数平均分子量が少なくとも1000グラム/モルのポリ(エチレンオキサイド)
と(プロピレンオキサイド)のコポリマー、又はポリ(プロピレンオキサイド)セグメント
又は共重合されたポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のセグメント
を含む熱可塑性ポリマーであるプライマー層と、
30

プライマー層上に配置されたシリコーン接着剤と、を備え、
ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のコポリマーにおいて、
ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比は最大3:1であるが、ただし、コポリマーの数平均分子量が少なくとも10,000グラム/モルの場合、
ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比は最大2:1である、粘着性物品を提供する。

【0075】

第6の実施形態では、本開示は、第5の実施形態の粘着性物品であって、プライマー層
中の熱可塑性ポリマーが、ポリ(プロピレンオキサイド)セグメントを含む熱可塑性ポリ
ウレタン若しくは熱可塑性ポリエステル、又は共重合されたポリ(エチレンオキサイド)
とポリ(プロピレンオキサイド)のセグメントを含む熱可塑性ポリウレタン若しくは熱可
塑性ポリエステルであって、最大3:1のポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピ
レンオキサイド)の重量比を有するものであるが、ただしコポリマーの数平均分子量が少
なくとも10,000グラム/モルの場合、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピ
レンオキサイド)の重量比は最大2:1である、粘着性物品を提供する。
40

【0076】

第7の実施形態では、本開示は、第6の実施形態の粘着性物品であって、共重合された
ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のセグメントにおいて、ポ
リ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比が最大1:1である
、粘着性物品を提供する。

【0077】

10

20

30

40

50

第8の実施形態では、本開示は、第5の実施形態の粘着性物品であって、プライマー層中のポリマーが、ポリ(プロピレンオキサイド)又はポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のコポリマーである、粘着性物品を提供する。

【0078】

第9の実施形態では、本開示は、第8の実施形態の粘着性物品であって、コポリマーにおけるポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比が最大1:1である、粘着性物品を提供する。

【0079】

第10の実施形態では、本開示は、第8又は第9の実施形態の粘着性物品であって、プライマー層中のポリマーが、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のヒドロキシル末端トリブロックポリマーである、粘着性物品を提供する。 10

【0080】

第11の実施形態では、本開示は、第1~第10のいずれか一つの実施形態の粘着性物品であって、ポリマーの数平均分子量が、最大20,000グラム/モルである、粘着性物品を提供する。

【0081】

第12の実施形態では、本開示は、第11の実施形態の粘着性物品であって、ポリマーの数平均分子量が、最大5000グラム/モルである、粘着性物品を提供する。

【0082】

第13の実施形態では、本開示は、第1~第12の実施形態のいずれか一つの粘着性物品であって、シリコーン接着剤が放射線架橋されたシリコーン接着剤である、粘着性物品を提供する。 20

【0083】

第14の実施形態では、本開示は、第1~第13の実施形態のいずれか一つの粘着性物品であって、シリコーン接着剤が架橋されたポリ(ジオルガノシロキサン)を含む、粘着性物品を提供する。

【0084】

第15の実施形態では、本開示は、第14の実施形態の粘着性物品であって、架橋されたポリ(ジオルガノシロキサン)が、シラノール末端基、アルキル末端基若しくはアリール末端基又はこれらの組み合わせを含み、アルキル及びアリールが場合によりハロゲン化されている、粘着性物品を提供する。 30

【0085】

第16の実施形態では、本開示は、第1~第15の実施形態のいずれか一つの粘着性物品であって、シリコーン接着剤がケイ酸塩樹脂粘着付与剤を含む、粘着性物品を提供する。 40

【0086】

第17の実施形態では、本開示は、第1~第16の実施形態のいずれか一つの粘着性物品であって、基材が、ポリエステル系又はポリエーテル系熱可塑性ポリウレタンを包含する、粘着性物品を提供する。

【0087】

第18の実施形態では、本開示は、第1~第17の実施形態のいずれか一つの粘着性物品であって、粘着性物品が、包帯、テープ、又は創傷被覆材である、粘着性物品を提供する。

【0088】

第19の実施形態では、本開示は、第1~第4の実施形態のいずれか一つの粘着性物品又は第1~第4の実施形態のいずれか一つに従属する第11~第18の実施形態のいずれか一つの粘着性物品の製造方法であって、当該方法が、

基材を提供する工程と、

基材上にシリコーン接着剤組成物をコーティングする工程と、

シリコーン接着剤組成物を架橋してシリコーン接着剤を形成する工程と、を含む、方法 50

を提供する。

【0089】

第20の実施形態では、本開示は、第19の実施形態の方法であって、ポリマーブレンドが、基材を形成するフィルム上に溶液塗布される、方法を提供する。

【0090】

第21の実施形態では、本開示は、第5～第10の実施形態のいずれか一つの粘着性物品又は第5～第10の実施形態のいずれか一つに従属する場合の第11～第18の実施形態のいずれか一つの粘着性物品の製造方法であって、当該方法が、

基材上にプライマー層をコーティングする工程と、

プライマー層上にシリコーン接着剤組成物をコーティングする工程と、

シリコーン接着剤組成物を架橋してシリコーン接着剤を形成する工程と、を含む、方法を提供する。

【0091】

第22の実施形態では、本開示は、第21の実施形態の方法であって、プライマーを基材上にコーティングする工程がパターンコーティングを含む、方法を提供する。

【0092】

第23の実施形態では、本開示は、第21又は第22の実施形態の方法であって、プライマー層が、基材とシリコーン接着剤との間の付着力を向上させる、方法を提供する。

【0093】

第24の実施形態では、本開示は、第19～第23のいずれか一つの実施形態の方法であって、シリコーン接着剤組成物をコーティングする工程がパターンコーティングを含む、方法を提供する。

【0094】

第25の実施形態では、本開示は、第19～第24のいずれか一つの実施形態の方法であって、シリコーン接着剤組成物を架橋する工程が、シリコーン接着剤組成物に放射線を露光して放射線架橋されたシリコーン接着剤を形成する工程を含む、方法を提供する。

【0095】

第26の実施形態では、本開示は、第25の実施形態の方法であって、放射線が、電子線又はガンマ線のうち少なくとも一方を含む、方法を提供する。

【0096】

第27の実施形態では、本開示は、シリコーン接着剤の、熱可塑性ポリウレタン又は熱可塑性ポリエステルを含む基材に対する付着力を向上させる方法であって、当該方法が、ポリマーと熱可塑性ポリウレタン又は熱可塑性ポリエステルとを混合して基材を形成する工程を含み、前記ポリマーの数平均分子量が少なくとも1000グラム／モルであり、前記ポリマーが、ポリ(プロピレンオキサイド)、又はポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比が最大3：1であるポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)のコポリマーであるが、ただし前記コポリマーの数平均分子量が少なくとも10,000グラム／モルの場合、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)の重量比は最大2：1である、方法を提供する。

【実施例】

【0097】

本開示を以降の実施例によって更に説明するが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に、本発明を不当に制限するものと解釈すべきではない。

【0098】

材料

以降の実施例で使用される材料を表1に示す。

【0099】

10

20

30

40

【表1】

表1 材料	成分	供給元	説明
「PLURONIC (商標) F 127」	BASF (Florham Park, NJ)	Mnが約13000g／モルであり、PEOとPPOの比が70／30である、トリブロックコポリマー	
「PLURONIC (商標) P 65」	BASF (Florham Park, NJ)	Mnが約4000g／モルであり、PEOとPPOの比が50／50である、トリブロックコポリマー	
「PLURONIC (商標) F 68」	BASF (Florham Park, NJ)	Mnが約9850g／モルであり、PEOとPPOの比が80／20である、トリブロックコポリマー	
「PLURONIC (商標) F 108」	BASF (Florham Park, NJ)	Mnが約16700g／モルであり、PEOとPPOの比が80／20である、トリブロックコポリマー	
「PLURONIC (商標) P 85」	BASF (Florham Park, NJ)	Mnが約5300g／モルであり、PEOとPPOの比が50／50である、トリブロックコポリマー	
「PLURONIC (商標) L 101」	BASF (Florham Park, NJ)	Mnが約3700g／モルであり、PEOとPPOの比が10／90である、トリブロックコポリマー	
「PLURONIC (商標) L 61」	BASF (Florham Park, NJ)	Mnが約2200g／モルであり、PEOとPPOの比が10／90である、トリブロックコポリマー	
「PLURONIC (商標) L 103」	BASF (Florham Park, NJ)	Mnが約4800g／モルであり、PEOとPPOの比が30／70である、トリブロックコポリマー	
「PLURONIC (商標) L 121」	BASF (Florham Park, NJ)	Mnが約4500g／モルであり、PEOとPPOの比が10／90である、トリブロックコポリマー	
「PLURONIC (商標) F 87」	BASF (Florham Park, NJ)	Mnが約8800g／モルであり、PEOとPPOの比が70／30である、トリブロックコポリマー	
「PLURONIC (商標) P 105」	BASF (Florham Park, NJ)	Mnが約6700g／モルであり、PEOとPPOの比が50／50である、トリブロックコポリマー	
PPO-ran-PEO	Sigma-Aldrich (St. Louis, MO)	ポリ(エチレングリコール)-ランダム-ポリ(プロピレングリコール)、分子量12000g／モル	
PPO 2500	Sigma-Aldrich (St. Louis, MO)	分子量2500g／モルのポリ(エチレングリコール) モノブチルエーテルホモポリマー	
PPO 425	PPG Industries (Gurnee, IL)	分子量425g／モルのポリブレンオキサイド	
TESTANE (商標) 58237	Lubrizol (Wickliffe, OH)	芳香族ポリエーテル系熱可塑性ポリウレタン、ショア硬度90A	
TESTANE (商標) 58309	Lubrizol (Wickliffe, OH)	芳香族ポリエーテル系熱可塑性ポリウレタン、ショア硬度85A	
TESTANE (商標) 58213	Lubrizol (Wickliffe, OH)	芳香族ポリエーテル系熱可塑性ポリウレタン、ショア硬度75A	
TROGRAN (商標) A60 E4902	Huntsman (The Woodlands, TX)	ポリエステル系熱可塑性ポリウレタン、ショア硬度55A	
XIAMETER (商標) OHX-4070	Dow Corning (Midland, MI)	シリコーン液体、粘度50,000cSt	
MQ803TF	Wacker Chemical Corp. (Adrian, MI)	テトラアルコキシシン（Q単位）とトリメチルエトキシシン（M単位）との同時加水分解産物	
H12MDI	Bayer Materials Science (Pittsburgh, PA)	ジクロヘキシルメタジソシアネット	
DBU	Sigma-Aldrich	1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン	

【0100】

調製例1

実施例E-20におけるポリウレタンの調製：「PLURONIC (商標) L 61」□ポリマー(28グラム)を酢酸エチルに溶解して50まで加熱した。この混合物に、E12MDI 4グラムを加えた。DBU触媒(0.06グラム)を加えて、混合物を80まで加熱した。混合物を、一晩又はOHが消費されるまで反応させた。イソシアナート末

端プレポリマーを次にメタノール(1グラム)で処理して、(IRスペクトルで分析したときに)イソシアネートが全て消費されるまで攪拌した。その後、溶液の固形分を求めて、溶液を固形分5%に希釈してコーティング溶液を作製した。

【0101】

調製例2

実施例E-21におけるポリウレタンの調製：「PLURONIC(商標)L101」コポリマー(20グラム)を酢酸エチルに溶解して50まで加熱した。この混合物にH12MDI 1.5グラムを加えた。DBU触媒(0.04グラム)を加えて、混合物を80まで加熱した。混合物を、一晩又はOHが消費されるまで反応させた。イソシアナト末端プレポリマーを次にメタノール(1グラム)で処理して、(IRスペクトルで分析したときに)イソシアネートが全て消費されるまで攪拌した。その後、溶液の固形分を求めて、溶液を固形分5%に希釈してコーティング溶液を作製した。
10

【0102】

外観

3M(商標)ポリエステルテープ「8403」の2~4インチ(5.08~10.2cm)片を、サンプルテープの接着剤面に積層した。「8403」テープは、2kgのローラーを30.5cm/分で2回往復させることによって貼付して、5~30分間放置した。「8403」テープを180度の角度において30.5cm/分で取り除いた。テープをサンプル接着剤から剥離した後、裏材における接着剤残渣を検査した。「不合格」は、接着剤残渣が裏材に全く残らずに、接着剤が裏材からきれいに除去されたことを示す。「合格」は、接着剤が凝集破壊を起こして、裏材上と「8403」テープ上に残渣が残っていることを示す。合格は、接着剤と裏材との結合強度が接着剤の凝集強さを上回ることを示す。
20

【0103】

実施例1(E-1)

裏材

裏材は、19重量%の「ESTANE(商標)58309」ポリウレタンと1重量%のPPO 2500添加物を80重量%テトラヒドロフラン(総固形分20%)に溶解することで調製した。添加物濃度は固形分基準で5%であった。この溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)上にナイフコーナーを用いて流延して、70で10分間乾燥させた。得られた裏材の乾燥後の厚さは約0.05mmであった。裏材は、以降に説明するように、接着剤をコーティング前にPETフィルムから取り除かなかった。
30

【0104】

接着剤

接着剤は、「OHX-4070」と「MQ803TF」を重量比69/31で混合することで調製した。接着剤を裏材上に従来のコーティング法を用いてコーティングし、そして更に、電子線照射によって架橋して粘着性フィルムを形成した。放射線処理は、モデル40767電子線発生装置(PCT、Davenport、IA)を行った。支持フィルム(PET)を、装置の不活性化されたチャンバーに通過させた。裏材上にコーティングされた接着剤を、支持フィルムに付着させて、約9メートル/分の固定速度で電子線発生装置から搬送した。接着剤及びプロセスは、米国特許出願公開番号2011/0212325(Determinら)に記載されている。この接着剤は、全ての実施例及び比較例で用いた。
40

【0105】

実施例2~6(E-2~E-6)

実施例2~6は、実施例1の記載と同様にして、表2に示すポリウレタンと添加物を用いて調製した。

【0106】

実施例7(E-7)

裏材上のプライマー層

10

20

30

40

50

裏材は、「ESTANE(商標)58213」ポリウレタンを0.05mmフィルムに溶融流延することで調製した。酢酸エチル(95重量%)と「PLURONIC(商標)L101」コポリマー(5重量%)をジャーの中で混合して溶解させた。この溶液を「ESTANE(商標)58213」ポリウレタンフィルム上に10番マイヤーロッドを用いてコーティングし、70℃で10分間乾燥させてプライマー層を形成させた。接着剤を実施例1と同様にして調製した。

【0107】

実施例8～19(E-8～E-19)

裏材及びプライマーは、実施例7と同様にして、表3に示す材料を用いて調製した。接着剤はE-1と同様にして調製した。

10

【0108】

実施例20(E-20)

実施例7に記載の方法に従って「ESTANE(商標)58309」ポリウレタンから作製した裏材に、実施例7に記載の方法に従って、調製例1で調製したポリウレタンでプライマー処理をした。接着剤は実施例1と同様にして調製した。

【0109】

実施例21(E-21)

実施例7に記載の方法に従って「ESTANE(商標)58309」ポリウレタンから作製した裏材に、実施例7に記載の方法に従って、調製例2で調製したポリウレタンでプライマー処理をした。接着剤を実施例1と同様にして調製した。

20

【0110】

実施例22

実施例7に記載の方法に従って「ESTANE(商標)58213」ポリウレタンから作製した裏材(プライマー層を有しないもの)に、実施例1と同様にして接着剤をコーティングした。この接着剤に対し、実施例7に記載と同様にして「PLURONIC(商標)P65」コポリマーでプライマー処理した「ESTANE(商標)58309」ポリウレタンフィルムを当該フィルムに積層し、48時間放置してから試験を行った。「ESTANE(商標)58213」フィルムを取り除くと、接着剤は全て、プライマー処理済みの「ESTANE(商標)58309」フィルムに移動した。この結果、得られた粘着性物品は、その後、上述の「外観」試験法に従って試験して、合格であることが分かった。

30

【0111】

実施例23

実施例23は、実施例22の記載と同様にして、「PLURONIC(商標)P65」コポリマーの代わりに「PLURONIC(商標)L61」コポリマーを用いるという点を変更して行った。この結果得られた粘着性物品は、その後、上述の「外観」試験法に従って試験して、合格であることが分かった。

【0112】

比較例1～3(C-1～C-3)

比較例1～3は、添加物を使用しなかったこと以外は実施例1の記載と同様にして調製した。使用したポリウレタンは、表2に示す。

40

【0113】

具体的実施例1～8(I-1～I-8)

具体的実施例1～8は、実施例1の記載と同様にして、表2に示すポリウレタン及び添加物を用いて調製した。

【0114】

比較例4及び5(C-4及びC-5)

裏材及び接着剤は、プライマー層を使用なかったこと以外は実施例7と同様にして調製した。裏材に使用したポリウレタンを、表3に示す。

【0115】

具体的実施例9及び10(I-9及びI-10)

50

具体的実施例 9 及び 10 は、裏材及びプライマー層に関しては表 3 に示す材料を用いて、実施例 7 と同様にして調製した。

【 0 1 1 6 】

結果

実施例、具体的実施例及び比較例において使用した材料及び外観検査試験法による結果を、表 2 及び表 3 に示す。添加物の割合は、コーティング溶液中の固形分(%)を基準とする。

【 0 1 1 7 】

【表2】

【0118】 表2 添加物を含む裏材

サンプル	裏材	添加物	添加物(重量%)	外観
E-1	「ESTANE (商標) 58309」	PPO 2500	5	合格
E-2	「ESTANE (商標) 58309」	「PLURONIC (商標) P65」	5	合格
E-3	「IROGRAN (商標) A60 E4902」	「PLURONIC (商標) P65」	5	合格
E-4	「ESTANE (商標) 58237」	「PLURONIC (商標) P65」	10	合格
E-5	「ESTANE (商標) 58237」	「PLURONIC (商標) P65」	5	合格
E-6	「ESTANE (商標) 58309」	PEO-ran-PPO	5	合格
C-1	「ESTANE (商標) 58237」	なし	なし	不合格
C-2	「ESTANE (商標) 58309」	なし	なし	不合格
C-3	「IROGRAN (商標) A60 E4902」	なし	なし	不合格
I-1	「ESTANE (商標) 58237」	「PLURONIC (商標) F127」	5	不合格
I-2	「ESTANE (商標) 58309」	「PLURONIC (商標) F127」	5	不合格
I-3	「ESTANE (商標) 58237」	PPO 425	5	不合格
I-4	「ESTANE (商標) 58309」	PPO 425	5	不合格
I-5	「IROGRAN (商標) A60 E4902」	「PLURONIC (商標) F127」	5	不合格
I-6	「ESTANE (商標) 58237」	「PLURONIC (商標) P65」	2.5	不合格
I-7	「ESTANE (商標) 58237」	「PLURONIC (商標) P65」	1	不合格
I-8	「ESTANE (商標) 58237」	「PLURONIC (商標) P65」	0.5	不合格

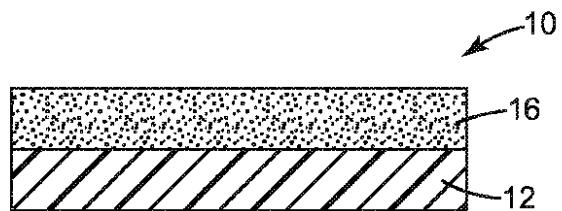
【表3】

サンプル	裏材	プライマー	外観
E-7	「ESTANE(商標) 58213」	「PLURONIC(商標) L101」	合格
E-8	「ESTANE(商標) 58213」	「PLURONIC(商標) P65」	合格
E-9	「ESTANE(商標) 58213」	「PLURONIC(商標) L61」	合格
E-10	「ESTANE(商標) 58213」	「PLURONIC(商標) P103」	合格
E-11	「ESTANE(商標) 58213」	「PLURONIC(商標) L121」	合格
E-12	「ESTANE(商標) 58213」	「PLURONIC(商標) F87」	合格
E-13	「ESTANE(商標) 58213」	「PLURONIC(商標) L105」	合格
E-14	「ESTANE(商標) 58213」	「PLURONIC(商標) P85」	合格
E-15	「ESTANE(商標) 58309」	「PLURONIC(商標) L61」	合格
E-16	「ESTANE(商標) 58309」	「PLURONIC(商標) P65」	合格
E-17	「ESTANE(商標) 58309」	「PLURONIC(商標) P103」	合格
E-18	「ESTANE(商標) 58309」	「PLURONIC(商標) L121」	合格
E-19	「ESTANE(商標) 58309」	「PO 2500」	合格
E-20	「ESTANE(商標) 58309」	調製例1	合格
E-21	「ESTANE(商標) 58309」	調製例2	合格
C-4	「ESTANE(商標) 58309」	--	不合格
C-5	「ESTANE(商標) 58213」	--	不合格
I-9	「ESTANE(商標) 58213」	「PLURONIC(商標) F68」	不合格
I-10	「ESTANE(商標) 58213」	「PLURONIC(商標) 108」	不合格

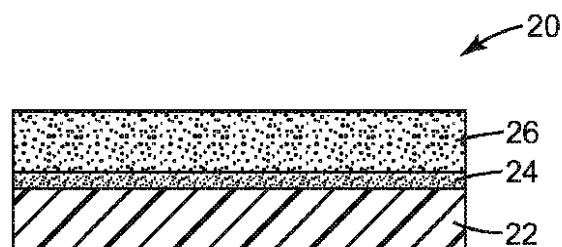
【0119】

本開示は、本開示の趣旨及び範囲から逸脱することなく様々な修正及び変更が可能である。したがって、本開示は、上記の実施形態に限定されないが、以下の請求項及び全てのその等価物に詳述する制限によって規制される。本開示は、本明細書に具体的に開示されていない要素を欠いても適切に実施することが可能である。

【図1】

*Fig. 1*

【図2】

*Fig. 2*

フロントページの続き

(74)代理人 100111903
弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知

(72)発明者 サイモン エス . ファンゲ
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 ディー . ディターマン
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 ツェ キウユウ
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 デイビッド ティー . アモス
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

審査官 常見 優

(56)参考文献 米国特許出願公開第2011/0212325(US, A1)
特表2007-532179(JP, A)
特開2001-179912(JP, A)
特開平07-227947(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

A 61 L 15 / 00 - 33 / 18
A 61 F 2 / 00 - 4 / 00
13 / 00 - 13 / 14
15 / 00 - 17 / 00
A 61 B 13 / 00 - 18 / 18
A 61 M 25 / 00 - 99 / 00
B 32 B 1 / 00 - 43 / 00
C 09 J 1 / 00 - 5 / 10
9 / 00 - 201 / 10