

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4650613号  
(P4650613)

(45) 発行日 平成23年3月16日(2011.3.16)

(24) 登録日 平成22年12月24日(2010.12.24)

(51) Int. Cl. F 1  
**A 6 1 K 9/70 (2006.01)** A 6 1 K 9/70 4 0 5  
**A 6 1 K 47/32 (2006.01)** A 6 1 K 47/32  
**A 6 1 K 47/34 (2006.01)** A 6 1 K 47/34

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-296697 (P2004-296697)	(73) 特許権者	000006769
(22) 出願日	平成16年10月8日(2004.10.8)		ライオン株式会社
(65) 公開番号	特開2006-104174 (P2006-104174A)		東京都墨田区本所1丁目3番7号
(43) 公開日	平成18年4月20日(2006.4.20)	(73) 特許権者	000003159
審査請求日	平成19年7月30日(2007.7.30)		東レ株式会社
			東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
		(74) 代理人	100079304
			弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 貼付剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ウレタン樹脂層と繊維シート層とを積層してなる支持体シートの繊維シート層側に、含水膏体を展延してなる貼付剤であって、前記ウレタン樹脂層が、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとポリエーテルポリオールとを反応させることにより得られるポリウレタン樹脂を含有することを特徴とする貼付剤。

【請求項 2】

ウレタン樹脂層と繊維シート層とを積層してなる支持体シートの繊維シート層側に、含水膏体を展延してなる貼付剤であって、前記ウレタン樹脂層が、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと、ポリエーテルポリオールと、鎖伸長剤とを反応させることにより得られるポリウレタン樹脂を含有することを特徴とする貼付剤。

【請求項 3】

ポリエーテルポリオールが、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレンエーテルグリコールであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の貼付剤。

【請求項 4】

ウレタン樹脂層が、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとポリエーテルポリオールとを反応させることにより得られるポリウレタン樹脂 100 質量部と、フッ化ウレタン樹脂 0.1 ~ 10 質量部との樹脂混合物を含有することを特徴とする請求項 1 又は 3 に記載の貼付剤。

【請求項 5】

ウレタン樹脂層が、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと、ポリエーテルポリオールと、鎖伸長剤とを反応させることにより得られるポリウレタン樹脂100質量部と、フッ化ウレタン樹脂0.1～10質量部との樹脂混合物を含有することを特徴とする請求項2又は3に記載の貼付剤。

【請求項6】

繊維シートが編布である請求項1～5のいずれか1項に記載の貼付剤。

【請求項7】

支持体シートの透湿度が、JIS一般試験法「防湿包装材料の透湿度試験法(カップ法)」の条件B試験において、 $200 \sim 4000 \text{ g/m}^2/24 \text{ hr}$ であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の貼付剤。

10

【請求項8】

含水性膏体が、ポリアクリル酸及び/又はポリアクリル酸塩を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の貼付剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ウレタン樹脂層を有する支持体シートと、含水性膏体とを備えた貼付剤であって、ウレタン樹脂層を有する支持体シートが、長期保存した後にも含水性膏体中の成分に対し優れた耐性を有し、貼付しても目立たない貼付剤に関する。

【背景技術】

20

【0002】

従来から、不織布等の支持体に含水系粘着剤を展延した貼付剤が用いられているが、皮膚へ貼付した後に、水分が蒸散することから含水系粘着剤が硬化し、有効成分の皮膚移行性の低下、粘着力の低下が問題であった。さらに、これらの貼付剤は厚みがあるために皮膚に貼ると違和感や目立つという問題があった。

【0003】

そこで、高分子フィルムと多孔性シートが一体化されたシート状体の支持体を用いる方法が提案されており(特許文献1:特許第3044352号公報参照)、また、繊維の太さ、及び坪量を特定範囲にした編布と透明なフィルムとを積層した支持体の前記繊維層に含水系粘着剤を積層することによって、貼付剤を透明化する技術が提案されている(特許文献2:特開2003-169823号公報参照)。さらに、ポリウレタンフィルムを用いた貼付剤が提案されている(特許文献3:特許第2136023号公報)。

30

【0004】

しかしながら、特許文献3のように、支持体にポリウレタンフィルムのみを用いた場合には、含水系粘着剤は投錨されない。また、特許文献1及び2に記載されているように多孔性シートと一体化し、含水系粘着剤の投錨性を確保した場合でも、皮膚の動きに追従しやすい伸縮性の高いポリウレタンを使用した場合、含水系粘着剤は水分を含むため、含水系粘着剤中の有効成分、溶解剤及び界面活性剤等の成分により、支持体に変形したり劣化してしまうといった問題があった。

以上により、支持体シートが、長期保存した後にも含水系粘着剤中の有効成分、溶解剤及び界面活性剤等の成分に対して耐性を有し、かつ貼付しても目立たない貼付剤が望まれていた。

40

【0005】

【特許文献1】特許第3044352号公報

【特許文献2】特開2003-169823号公報

【特許文献3】特許第2136023号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、貼付しても目立たず、支持体シートが含水

50

性膏体中の成分に対し優れた耐性を有し、長期保存した後においても、シワ、べたつきがなく、強度が弱くなりやすく、かつ貼付しても目立たない貼付剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記目的を達成するため、ウレタン構造に着目し鋭意検討した結果、芳香族イソシアネートとポリエーテルポリオールとを反応させることにより得られるウレタン樹脂層を含む支持体シートとすることにより、支持体シートが含水性膏体中の成分に対し優れた耐性を有し、かつ貼付しても目立たない貼付剤を得ることができることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

10

【0008】

従って、本発明は、下記貼付剤を提供する。

[1] . ウレタン樹脂層と繊維シート層とを積層してなる支持体シートの繊維シート層側に、含水性膏体を展延してなる貼付剤であって、前記ウレタン樹脂層が、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとポリエーテルポリオールとを反応させることにより得られるポリウレタン樹脂を含有することを特徴とする貼付剤。

[2] . ウレタン樹脂層と繊維シート層とを積層してなる支持体シートの繊維シート層側に、含水性膏体を展延してなる貼付剤であって、前記ウレタン樹脂層が、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと、ポリエーテルポリオールと、鎖伸長剤とを反応させることにより得られるポリウレタン樹脂を含有することを特徴とする貼付剤。

20

[3] . ポリエーテルポリオールが、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレンエーテルグリコールであることを特徴とする[1]又は[2]に記載の貼付剤。

[4] . ウレタン樹脂層が、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとポリエーテルポリオールとを反応させることにより得られるポリウレタン樹脂100質量部と、フッ化ウレタン樹脂0.1~10質量部との樹脂混合物を含有することを特徴とする[1]又は[3]に記載の貼付剤。

[5] . ウレタン樹脂層が、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと、ポリエーテルポリオールと、鎖伸長剤とを反応させることにより得られるポリウレタン樹脂100質量部と、フッ化ウレタン樹脂0.1~10質量部との樹脂混合物を含有することを特徴とする[2]又は[3]に記載の貼付剤。

30

[6] . 繊維シートが編布である請求項[1]~[5]のいずれかに記載の貼付剤。

[7] . 支持体シートの透湿度が、JIS一般試験法「防湿包装材料の透湿度試験法(カップ法)」の条件B試験において、200~4000g/m<sup>2</sup>/24hrであることを特徴とする[1]~[6]のいずれかに記載の貼付剤。

[8] . 含水性膏体が、ポリアクリル酸及び/又はポリアクリル酸塩を含有することを特徴とする[1]~[7]のいずれかに記載の貼付剤。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、ウレタン樹脂層を有する支持体シートと、含水性膏体とを備えた貼付剤であって、支持体シートが含水性膏体中の成分に対し優れた耐性を有し、長期保存した後においても、シワ、べたつきがなく、強度が弱くなりやすく、かつ貼付しても目立たない貼付剤を提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の貼付剤は、ウレタン樹脂層を有する支持体シートと、含水性膏体とを備えた貼付剤であって、前記ウレタン樹脂層が、芳香族イソシアネートとポリエーテルポリオールと、必要により鎖伸長剤を反応させることにより得られるポリウレタン樹脂を含有するものである。

【0011】

ポリウレタン樹脂は、芳香族イソシアネートとポリエーテルポリオールと、必要により

50

鎖伸長剤を反応させることにより得られるものが使用される。このウレタン樹脂としては、2種以上のウレタン樹脂を任意にブレンド又は共重合して使用することもできる。

【0012】

芳香族イソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、パラクロルフェニルイソシアネート、オルソクロルフェニルイソシアネート、3,4-ジクロルフェニルイソシアネート、2,5-ジクロルフェニルイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(4-フェニルイソシアネートチオホスフェート)、N,N'(4,4'-ジメチル-3,3'-ジフェニルジイソシアネート)ウレジオン、4,4',4''-トリメチル-3,3'',3'''-トリイソシアネート-2,4,6-トリフェニルシアネート、イソプロペニルジメチルベンジルイソシアネート及びこれらの誘導体等が挙げられる。これらの中でも、特に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及びその誘導体が好ましい。

10

【0013】

本発明のポリウレタン樹脂に用いられるポリエーテルポリオールとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフランの1種又は2種以上のランダム及び/又はブロック付加物が挙げられる。特に、テトラヒドロフラン単独又はそれを含む2種以上のアルキレンオキサイド(炭素数2~4)の開環重合体及び付加物が好ましい。ポリエーテルポリオールは1種単独で又は2種以上を適且組み合わせ用いることができる。ポリエーテルポリオールとしては、ポリテトラメチレンエーテルグリコール及びその誘導体が好ましい。

20

【0014】

鎖伸長剤は特に限定されるものではないが、エチレングリコール等の低分子グリコール、低分子ジアミン、低分子アミノアルコール等の活性水素を2個以上含有する化合物を使用することができる。これらは1種単独で又は2種以上を適且組み合わせ用いることができる。

【0015】

本発明に用いるポリウレタン樹脂としては、上記芳香族イソシアネートとポリエーテルポリオールと、必要により鎖伸長剤を反応させることにより得られるポリウレタン樹脂(以下、芳香族イソシアネート・ポリエーテルポリオール樹脂)とフッ化ウレタン樹脂との樹脂混合物を用いることが好ましい。フッ化ウレタン樹脂としては、フッ素原子、パーフルオロアルキル基及びパーフルオロアルキレン基から少なくとも1種類導入されているウレタン樹脂が挙げられる。フッ化ウレタン樹脂は1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

30

【0016】

芳香族イソシアネート・ポリエーテルポリオール樹脂とフッ化ウレタン樹脂の混合割合は、芳香族イソシアネート・ポリエーテルポリオール樹脂100質量部に対し、フッ化ウレタン樹脂0.1~10質量部が好ましく、さらに好ましくは0.5~1.0質量部である。フッ化ウレタン樹脂の割合が少ないと、含水性膏体中の成分に対する耐性の効果が発揮できない場合がある。また、多すぎると、含水性膏体との接着性が低下する場合がある。

40

【0017】

ウレタン樹脂層の作製は特に限定されないが、例えば、下記の方法で得ることができる。

芳香族イソシアネート・ポリエーテルポリオール樹脂単独、芳香族イソシアネート・ポリエーテルポリオール樹脂とフッ化ウレタン樹脂との樹脂混合物、又はこれらと他のウレタン樹脂との樹脂混合物を、15~30質量%の溶媒(DMF:MEK=1:10)の溶液にする。この溶液を、コンマコーター等により離型紙上に塗布した後、80~150の乾熱で1~5分処理する。

【0018】

50

ウレタン樹脂層の厚さは5～30 μmが好ましく、より好ましくは10～20 μmである。ポリウレタン樹脂の20質量%溶液(溶媒DMF)の粘度は、BH型粘度計を用い、ローターNo.7、20回転により測定した。

【0019】

本発明の支持体シートは、ウレタン樹脂層を有する支持体シートを有するものであるが、含水性膏体を投錨する点から、ウレタン樹脂層と繊維シート層とを積層してなる支持体シートが好ましい。この場合、この繊維シート層側に、含水性膏体を展延するのがよい。

【0020】

繊維シート層に用いる繊維としては、編物、織物及び不織布から選ばれる少なくとも1種の繊維を使用することができる。この中でも、伸縮性を有し、伸長後のストレッチバック性に優れ、肌に貼付した時、皮膚の伸縮に対して円滑に追従する点から、編物が好ましい。

10

【0021】

繊維としては、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリアクリル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリウレタン繊維等の合成繊維、アセテート、レーヨン、キュプラ等の半合成繊維、木綿、麻、羊毛等の天然繊維を1種単独で又は2種以上を適且組み合わせ用いることができる。この中でも、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維が好ましい。

【0022】

本発明の編物の編み方としては、特に限定されるものではないが、経編(トリコット、ラッセル)又は緯編(横編、丸編)が採用される。編組織としては、特に限定されるものではないが、例えば、経編では、ハーフ編、逆ハーフ編、アトラス編、ダブルアトラス編、クインズコード編、緯編では、天竺編、ゴム編、パール編が挙げられる。

20

【0023】

ウレタン樹脂層と繊維シート層とを積層してなる支持体シートは、この2層を積層し一体化して得ることができる。積層方法としては、特に限定されるものではないが、接着剤法、加熱圧着法、ラミネーター法、エクストルージョンラミネーター法等が挙げられる。接着部分は、繊維シート層の一部あるいは全面いずれでもよい。接着剤法により一体化する場合の接着剤としては、熱硬化性接着剤、熱可塑性接着剤、ゴム系接着剤等が挙げられる。具体的には、熱硬化性接着剤としては、アミノ樹脂、フェノール樹脂、レゾノール樹脂、キシレン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル等が、熱可塑性接着剤としては、ポリイソシアネート、ポリウレタン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルエーテル、ポリエチレン酢酸ビニル、ポリアミド、ポリエステル等が、ゴム系接着剤としては、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、アクリルニトリルブタジエンゴム等が挙げられる。

30

【0024】

本発明の支持体シートの透湿度は、200～4000 g/m<sup>2</sup>/24hrが好ましく、より好ましくは1000～3000 g/m<sup>2</sup>/24hr以上、さらに好ましくは1500～2500 g/m<sup>2</sup>/24hrであることが好ましい。透湿度が200未満であると、貼付時に蒸れてしまう場合がある。一方、4000 g/m<sup>2</sup>/24hrを超えると水分の蒸散により膏体が硬化して粘着性が低下したり、有効成分の吸収性が低下する。ここで、上記透湿度は、JIS一般試験法「防湿包装材の透湿度試験法(カップ法)」条件Bより測定することによって確認することができる。

40

【0025】

本発明の支持体シートの伸長回復率は、特に制限されるものではないが、下記50%伸長回復率がタテ方向、横方向共に75%以上、好ましくは85%以上が好適である。75%未満であると、貼付時に皮膚の伸縮に円滑に追従しない場合がある。

【0026】

<50%伸長回復率>

タテ(展延時の流れ方向)、ヨコ(展延時の流れ方向に対して直角方向)両方向に25

50

× 150 mmの試料を採取し、引っ張り試験機を用い、つかみ間隔100 mm、引っ張り速度200 mm/分で50 mm引き伸ばし、同速度で応力が0になるまで戻す。試料の初期の長さA(100 mm)、引っ張り試験後の試料の長さBをチャート紙から読み取り、下記式より算出する。

【0027】

$$50\% \text{伸長回復率}(\%) = 100 - (B - A) \times 100 / (A \times 0.5)$$

(但し、上記式中、Aは試料の初期の長さ(100 mm)、Bは引っ張り試験後の試料の長さ(mm)を表す。)

【0028】

本発明の支持体シートの下記30%モジュラスは、特に制限されるものではないが、8.0 N/25 mm以下、好ましくは6.0 N/25 mm以下、さらに好ましくは3.0 N/25 mm以下であることが好ましい。8.0 N/25 mmを超えると、貼付時に皮膚の伸縮に円滑に追従しない場合がある。

【0029】

<30%モジュラス>

タテ(展延時の流れ方向)、ヨコ(展延時の流れ方向に対して直角方向)両方向に25 × 150 mmの試料を採取し、引っ張り試験機を用い、つかみ間隔100 mm、引っ張り速度200 mm/分で45 mm引き伸ばした時の応力を測定する。

【0030】

本発明の貼付剤に用いる含水性膏体は、粘着性高分子化合物と水を含む含水ゲルが好ましい。粘着性高分子化合物は架橋剤や放射線照射等により架橋されていることが好ましい。特に、ポリアクリル酸及び/又はポリアクリル酸塩を含むマトリックスに多価金属塩等の架橋剤を添加してゲル化した含水ゲルが好適である。さらに、他の高分子化合物をマトリックス基材に配合すると、使用感がよい粘着性(含水ゲル)が得られるので、より好ましい。

【0031】

上記ポリアクリル酸としてはいずれのものでも使用でき、その分子量及び直鎖状、分岐鎖状等の形状には特に制限はないが、重量平均分子量1~1,000万のものを用いることが好ましく、特に重量平均分子量が1~50万未満、50~200万未満、200~700万の平均分子量を有するポリアクリル酸又はその塩を2種以上組み合わせると、使用感が向上するので好適である。なお、通常のアクリル酸を重合して得られた重合体の他、カルボキシビニルポリマー、例えばアクベック(商品名:住友精化(株)製)等のアクリル酸重合体を一部架橋したのも好適に使用し得る。

【0032】

また、ポリアクリル酸塩としてはポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム等のポリアクリル酸の一価金属塩、ポリアクリル酸モノエタノールアミン、ポリアクリル酸ジエタノールアミン、ポリアクリル酸トリエタノールアミン等のポリアクリル酸のアミン塩、ポリアクリル酸のアンモニウム塩及び部分中和物等の1種又は2種以上が好適に使用し得る。

【0033】

ポリアクリル酸及び/又はポリアクリル酸塩の配合量は、含水性膏体全体の1~20質量%、特に3~15質量%とすることが好ましい。配合量が少なすぎると投錨力が不足する場合があります、多すぎると粘度が高くなり、製造時の作業性に問題を生じ、貼付剤を剥がす時に痛みを感じる場合がある。

【0034】

上記架橋剤としては多価金属イオン架橋剤、有機カチオン架橋剤が挙げられる。多価金属イオン架橋剤としては、水溶液中で多価金属イオンを放出する化合物であり、金属と架橋する水溶性高分子化合物を金属架橋し得る限り、その種類は特に制限されるものではない。例えば、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、亜鉛化合物、カドミウム化合物、アルミニウム化合物、チタン化合物、錫化合物、鉄化合物、クロム化合物、マンガン化合

10

20

30

40

50

物、コバルト化合物、ニッケル化合物等が挙げられる。本発明の貼付剤は皮膚に適用するものであり、皮膚に対する安全性を考慮するならば、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物等を用いることが好ましい。

【0035】

この場合、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物及びカルシウム化合物は、いずれのものも好適に使用し得うる。例えば、カリウムミョウバン、アンモニウムミョウバン、鉄ミョウバン等のミョウバン類、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムグリシネート、酢酸アルミニウム、酸化アルミニウム、含ケイ酸アルミニウム、メタケイ酸アルミニウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カルシウム、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、酸化カルシウム、リン酸カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化アルミナマグネシウム、メタケイ酸アルミン酸マグネシウム、ケイ酸アルミン酸マグネシウム、合成ヒドロタルサイト、これら金属を含む複塩等の水可溶性化合物及び水難溶性化合物から選ばれる1種又は2種以上を適且組み合わせて用いることができる。さらに、アルミニウム、マグネシウムを含む制酸剤も多価金属塩として配合し得る。この中でも、ケイ酸アルミン酸マグネシウム、メタケイ酸アルミン酸マグネシウム、アルミニウムグリシネート、合成ヒドロタルサイト、ミョウバン類が好ましい。

10

【0036】

上記有機カチオン架橋剤としては、分子内に $N^+$ 、 $S^+$ 等のカチオン基を少なくとも2つ有するものであれば特に制限はないが、カチオン基が $N^+$ 基であるものが好ましい。より好ましくは、カチオン基がトリメチルアンモニウム基、又はポリジメチルジアルルアンモニウム基であるものが挙げられる。さらに、主鎖が多糖類系の高分子化合物であるのが好ましい。例えば、ビニル系カチオン高分子及びカチオン化多糖類が挙げられ、具体的には、ポリ-4(2)-ビニルピリジン、イオネンポリマー(アルドリッチ社製)、N-トリアルキルアミノメチルポリスチレン、アミノアセタール化ポリビニルアルコール、ポエイ-4(5)-ビニルイミダゾール、線状ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミン、ポリジアルキルジアルルアンモニウム塩、ジアルキルジアルルアンモニウム塩- $SO_2$ 共重合体、カチオン化デキストラン、カチオン化デンプン、カチオン化ポリビニルピロリドン(カチオン化PVP)、トリメチルアンモニウム型カチオン化セルロース、ポリジメチルジアルルアンモニウム型カチオン化セルロース、ジメチルラウリルアンモニウム型カチオン化セルロース等のカチオン化セルロース類、カチオン化PVA、ポリジメチルジアルルアンモニウム塩-アクリルアミド共重合体、ジメチルジアルルアンモニウム塩-アクリルアミド共重合体、カチオン化グアガム、キトサン、ゼラチン又はこれらの塩、例えばフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物等が挙げられる。これらは1種単独で又は2種以上を適且組み合わせて用いることができる。この中でも、カチオン化デンプン、カチオン化PVP、カチオン化セルロース類、カチオン化グアガムが好ましい。

20

30

【0037】

有機カチオン架橋剤の分子量は、通常、1,000~100,000,000である。良好な弾力性及びゲルが良好に生成するための保形性を得る点から、10,000~10,000,000,000が好ましく、より好ましくは50,000~10,000,000である。

40

【0038】

架橋剤の配合量は、その種類により種々異なり、特に制限されるものではないが、含水性膏体全体の0.001~40質量%、特に0.05~20質量%とすることが好ましい。配合量が少なすぎると凝集性が不足する場合があります、多すぎると粘度が高くなり、粘性や製造性に問題を生じる場合がある。

【0039】

架橋剤に加えて、硬化調整剤を配合することが好ましい。硬化調整剤としては、例えばクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、エデト酸塩等を挙げることができる。これらは1種単独で

50

又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。硬化調整剤の配合量は適宜選定することができるが、通常、含水性膏体全体の0.001～10質量%、好ましくは0.005～2質量%である。

【0040】

さらに、その他の高分子化合物を配合する場合、その種類は特に制限されず、従来より使用されているものを使用することができる。例えば、ゼラチン、カンテン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、キサンタンガム、アラビアガム、トラガントガム、カラヤガム、無水マレイン酸共重合体、プロピレングリコール、カルボキシメチルスターチナトリウム、カラギーナン等が挙げられる。これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせて使用することができるが、本発明の場合、特にカルボキシメチルセルロースナトリウムを上記ポリアクリル酸及び/又はポリアクリル酸塩に混合し、さらに、必要に応じて他の高分子化合物を混合して用いることが好ましい。なお、これら他の高分子化合物の配合量は、本発明の含水性膏体の透明性を損なわない範囲で適宜選定することができる。

10

【0041】

本発明の含水性膏体には、必要に応じて他の成分を任意に配合しても差し支えない。例えば、薬効成分、温感付与成分、乳化剤、保湿成分(多価アルコール)、清涼化剤、無機粉体、防腐剤、香料、色素等を1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせて配合することができる。

20

【0042】

より具体的には、薬効成分としては、サリチル酸とその塩類、アスピリン等のサリチル酸誘導体、アセトアミノフェン、アミノピリン、アンチピリン、オキシフェンブタゾン、スルピリン、インドメタシン、ジクロフェナックナトリウム、イブプロフェン、スリダック、ナプロキセン、ケトプロフェン、エトフェナメート、サリチルアミド、トリエタノールアミンサリチレート、フルフェナム酸、その塩類及びその誘導体、メクロフェナム酸とその塩類及びその誘導体、コルヒチン、プフェキサマック、イブフェナック、ロキソプロフェン、フェンブフェン、ジフルニサル、アルクロフェナック、フェニルブタゾン、フェルピナク、メフェナム酸、その塩類及びその誘導体、フェノプロフェン、ベンダザック、ピロキシカム、フルルビプロフェン、ザルトプロフェン、エトドラク等が挙げられる。

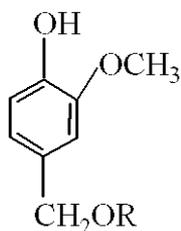
30

【0043】

上記温感付与成分としては、カプサイシノイド、カプサイシン、ジヒドロキシカプサイシン、カプサンチン等のカプサイシン類似体、カプシコシド、トウガラシエキス、トウガラシチンキ、トウガラシ末等のトウガラシ由来物質、ニコチン酸ベンジル、ニコチン酸-プトキシエチル、N-アシルワニルアミド、ノニル酸ワニルアミド、及び下記一般式(1)で表わされるバニルアルコールアルキルエーテルであり、これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

【0044】

【化1】



40

(式中、Rは炭素数1～6のアルキル基を示す。)

【0045】

本発明の含水性膏体に対する上記温感付与物質の配合量(2種以上併用の場合は合計配

50

含量)は、含水性膏体全体に対して0.0001~5質量%が好ましく、より好ましくは0.001~3質量%、さらに好ましくは0.005~1質量%である。上記温感付与物質の配合量が少なすぎると十分な温感が付与されない場合があり、多すぎると皮膚刺激性を生じる場合がある。

#### 【0046】

上記乳化剤としては、例えば、ジグリセリンモノステアレート等のポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン(POE)(10)グリセリルモノオレート等のポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、POE(25)ラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸(エステル)塩、脂肪酸石けん、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アルキル硫酸塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキルアンモニウム塩、酢酸ベタイン、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ビタミン誘導體、グリチルリチン酸、グリチルレチン酸及びこれらの誘導體等が挙げられる。具体的にはソルビタンモノオレート、グリセリルモノオレート、デカグリセリルモノオレート、ジグリセリルジオレート、ヘキサグリセリルモノラウレート、プロピレングリコールモノステアレート、POE(20)ソルビタンモノオレート、POE(60)ソルビットテトラオレート、POE(40)モノステアレート、POE(10)オレイルエーテル、POE(10)ノニルフェニルエーテル、POE(50)硬化ヒマシ油、POE(5)オレイン酸アミド、ラウリル硫酸ナトリウム、POEアルキルエーテル硫酸ナトリウム、POEアルキルエーテル酢酸ナトリウム、トリPOE(10)アルキルエーテルリン酸、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、卵黄、レシチン、イミダゾリニウムベタイン、セバシン酸ジエチル等が挙げられる。

#### 【0047】

上記保湿成分(多価アルコール)としては、グリセリン、ソルビトール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、マルチトール、キシリトール等が挙げられ、これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ

#### 【0048】

上記清涼化剤としては、カンフル、チモール、メントール、N-エチル-p-メントン-カルボキシアミド、p-メントン-3,8-ジオール、1-イソプレゴール、1-メントルグリセリルエーテル等のメントール誘導體等が挙げられ、これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

#### 【0049】

上記防腐剤としては、メチルパラベン、プロピルパラベン、チモール等が挙げられ、これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

#### 【0050】

香料としては、例えばウイキョウ油、ヒマシ油、ハッカ油、ハッカハク油、ダイウイキョウ油、ケイヒ油、チョウジ油、チミアン油、テレピン油、ヘノボジ油、ヤマジン油、ユーカリ油、ラベンダー油、レモン油、オレンジ油、トウカ油、ベルガモット油、ローズ油、シトロネラ油、レモンガラス油、樟脳油、ゼラニウム油等の精油類が挙げられる。また、植物抽出物としては、例えばアロエ、アニス、アンジェリカ、安息香、イモータル、カミツレ、カモミール、ガーリック、カルダモン、ガルバナム、キャラウェイ、キャロットシード、グアヤックウッド、グレープフルーツ、サイプレス、サンダルウッド、シダーウッド、ジュニパー、スターアニス、セージ、ゼラニウム、セロリ、タイム、タラゴン、テレピン、乳香、バイオレット、パイン、パセリ、バーチ、パチュリー、バラ、ヒソップ、フェネル、ブラックペッパー、ボダイジュ花、没薬、ヤロウ、レモン、レモンガラス、

ローズマリー、ローレル、シモツケギク、シモツケソウ、ヤグルマギク、アーモンド、アザミ、アルニカ、イトスギ、ウイキョウ、エニシダ、エリカ、オオグルマ、カラシ、カロコン、カンズイ、キクニガナ、ギョウギシバ、キンセンカ、クサノオウ、クレソン、ゲンカ、ゲンチアナ、サリランボ、シカゼンシ、シラカバ、シダ、シツリシ、ショウノウ、ショウリク、ジンギョウ、スモモ、セイヨウナシ、セイヨウヒメスノキ、タイソウ、タクシヤ、タンポポ、チモ、チャービル、チョレイ、テンモンドウ、トウガシ、ノイバラ、ノラニンジン、ハゴロモグサ、ハッカ、トネリコ、ヒメオドリコソウ、ヒメスイバ、ブクリョウ、ポリジ、マグワート、マヨラナ、メリッサ、モクツウ、モモ、ヤドリギ、ユーカリ、ヨクイニン、ラベンダー、レンギョウ、ワサビダイコン等からの抽出物を挙げる事ができるが、これらの中でも、特にカモミール、セージ、パセリ、ローズマリー、シモツケギク、シモツケソウ、ヤグルマギク、アニス、ローレル、アンジェリカ、フェネル、ハッカ(ペパーミント、レモンバーム)、ラベンダー、タイム等からの抽出物が好適であり、このような抽出物の具体的な成分として、例えば、モノテルペン炭化水素、シネオール、ボルネオール、他にカンファー(樟脳)、リナロール、ベルベノール、フラボノイド類、コリン、アミノ酸、タンニン、植物酸、脂肪酸、靑酸配糖体、サリチル酸誘導体、サルビン、縮合タンニン、フェノール酸、カルノシン酸、トリテルペン酸、ツヨン、サルペン、ピネン、アピオール、アピオリン、ミリスチシン、クマリン、カマアズレン、ファルネセン、ピサボロール、ゲラニオール、オイゲノール、テルペン、フェランドリン、アネトール、メントール、メントン、リモネン、シトラール、シトロネラール、オイゲノールアセテート等を挙げる事ができる。

10

## 【0051】

色素としては、その種類は特に限定されず、法定色素ハンドブック記載の色素を配合することができる。

## 【0052】

また、本発明の含水性膏体の含水率は、特に制限されるものではないが、最終組成物100質量部あたりの含水率は、30~98質量部、より好ましくは40~95質量部が好ましい。含水率が低すぎると支持体シートと含水性膏体との投錨性が悪くなる場合があり、高すぎると粘着ゲルとしての物性が得られない場合がある。また、含水性膏体のpHは、配合される薬剤の安定性及び皮膚刺激等の点から、pH3.5~6.0の範囲が好ましく、さらに好ましくはpH4.0~5.5の範囲が好適である。

30

## 【0053】

本発明の貼付剤は、上記支持体シートに上記含水性膏体を展延したものであり、ウレタン樹脂層と繊維シート層とを積層してなる支持体シートを用いる場合は、繊維シート層側に、含水性膏体を展延するのがよい。展延する含水性膏体量は、特に制限されるものではないが、通常、100~20,000(g/m<sup>2</sup>)、好ましくは200~1,500(g/m<sup>2</sup>)が好ましい。展延量が多すぎると、透明性(L値)を確保することが困難となる場合がある。

## 【0054】

上記含水性膏体中の成分のうち、本発明のウレタン樹脂層を有する支持体シートが、特に優れた耐性を示す成分としては、酸性薬物や油性成分が挙げられ、具体的にはサリチル酸、その塩類、インドメタシン、カンフル、1-メントール等が挙げられる。

40

## 【0055】

本発明の貼付剤の製造法は、特に制限されるものではなく、例えば上記含水性膏体の組成成分を公知の方法にて練り合わせて含水性膏体を調製し、この含水性膏体を上記支持体シートの編布側に均一に展延し、さらに、プラスチックフィルムで含水性膏体表面(膏体面)を覆い、適当な大きさに裁断し、貼付剤とすることができる。

## 【0056】

本発明の貼付剤は、その厚さは2mm以下が好ましく、より好ましくは1.5mm以下である。また、透明度(L値)は、下記に記載した方法で得られたL値が15以上となる事が好ましい。

50

## 【 0 0 5 7 】

< 透明度 ( L 値 ) の測定方法 >

色差計 ( 日本電色香料 Z - I I ) を用いて 2 5 にて透過法により測定して、( L、a、b ) 値を求め、L 値をもって透明性を評価した。なお、測定の標準としては ( L、a、b ) = ( 9 4 . 5 9、9 2 . 5 7、1 1 1 . 4 3 ) なる特性値を有する標準白色板を用いる。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 5 8 】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において特に明記のない場合は、組成の「%」は質量%、比率は質量比を示す。

10

## 【 0 0 5 9 】

[ ウレタン樹脂層の調製例 1 : ]

芳香族イソシアネート・ポリエーテルポリオール樹脂のみ

表 1 中の実施例 1、3、5、比較例 1、2 に記載のイソシアネートとポリオールとを反応させて得られるポリウレタン樹脂の 2 5 % 溶液 ( 溶媒 : D M F : M E K = 1 : 1 0 ) を、コンマコーターにより離型紙上に塗布した後、1 0 0 ~ 1 4 0 の乾熱で 1 分処理し、膜厚 1 5 μ m のフィルム状ウレタン樹脂層を得た。

## 【 0 0 6 0 】

[ ウレタン樹脂層の調製例 2 : ]

芳香族イソシアネート・ポリエーテルポリオール樹脂とフッ化ウレタン樹脂

表 1 中の実施例 2、4、6、比較例 3 に記載のイソシアネートとポリオールとを反応させて得られるポリウレタン樹脂 1 0 0 質量部とフッ化ポリウレタン樹脂 ( 大日本インキ化学工業 ( 株 ) 製、商品名 : S D - 2 7 ) 0 . 5 質量部を混合した 2 5 % 溶液 ( 溶媒 : D M F : M E K = 1 : 1 0 ) をコンマコーターにより離型紙上に塗布した後、1 0 0 ~ 1 4 0 の乾熱で 1 分処理し、膜厚 1 5 μ m のフィルム状ウレタン樹脂層を得た。

20

## 【 0 0 6 1 】

[ 繊維シート調製例 1 : 天竺 ]

3 3 デシテックスのポリエステルマルチフィラメントを使用し、丸編機により天竺組織に製編した後、精練 / セットを行い目的の編み目 ( ウエル × コース ) のポリエステルニットを得た。

30

## 【 0 0 6 2 】

[ 繊維シート調製例 2 : アトラス ]

3 3 デシテックスポリエステルマルチフィラメントを使用し、トリコット編機により 4 コースアトラス組織に製編し後、精練 / セットを行い目的の編み目 ( ウエル × コース ) のポリエステルニットを得た。

## 【 0 0 6 3 】

[ 支持体シート調製 : ラミネート方法 ]

ウレタン樹脂層とポリエステルニットとを、ポリウレタン系反応型ホットメルト接着剤 ( 大日本インキ化学工業 ( 株 ) 製、商品名 : N H - 1 2 3 ) を用いてラミネートし支持体部を得た。得られた支持体シートの透湿度、5 0 % 伸長回復率及び 3 0 % モジュラスを測定した。

40

## 【 0 0 6 4 】

[ 含水性膏体の調製 ]

インドメタシン 0 . 4 質量部を乳化剤 ( P O E ( 2 0 ) ソルピタンモノオレート 2 . 0 質量部 ) に分散し、この混合物に水を加えてヘンシェルミキサーを用いて通常の貼付剤を調製する際の温度条件、攪拌条件で攪拌しながら攪拌槽内に徐々に添加し、攪拌を続けながら水溶性高分子化合物 ( ポリアクリル酸ナトリウム 1 . 5 質量部、ポリアクリル酸 6 . 0 質量部、カルボキシビニルポリマー 1 . 0 質量部、カルボキシメチルセルロースナトリウム 4 . 0 質量部 ) を添加し、さらに、清涼化剤 ( 1 - メントール 0 . 5 質量部 ) を順次

50

添加し、最後に硬化剤（合成ヒドロタルサイト 0.2 質量部）を加えて全体が均一になるまで練合した。なお、最終組成物の合計は 100 質量部である。

【0065】

[ 実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 3 ]

上記方法で得られた含水性膏体を、直ちに 1 枚（8 × 12 cm）当り 9.6 g となるように、支持体シートの繊維シート上に展延し、ポリプロピレン製フィルムで含水性膏体表面を覆い、裁断（8 × 12 cm）して貼付剤を得た。得られた貼付剤を 5 枚 1 袋とし、40・75% RH の条件下で 6 ヶ月保存した。保存後の支持体シートの（シワ、べたつき、強度）を官能評価により評価した。その結果を表 1 に示す。

【0066】

なお、表中のポリウレタン樹脂の粘度、支持体の透湿度、50% 伸長回復率、30% モジュラスの測定法は上記記載の方法による。ポリウレタン樹脂のモジュラスは、膜厚 30 μm のウレタン樹脂層を作製し、5 × 25 mm にカットしたものを試料とした。引っ張り試験機を用い、つかみ間隔 20 mm とし、引っ張り速度 300 mm / 分で引き伸ばした時の応力を測定した。

【0067】

【表 1】

			実施例						比較例		
			1	2	3	4	5	6	1	2	3
支持体シート構成	樹脂層	イソシアネート	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	HMDI	HMDI
		ポリオール	PTMG/ PPG	PTMG/ PPG	PTMG	PTMG	PTMG	PTMG	EG-AA	PTMG/ PPG	PTMG/ PPG
		鎖伸長剤	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG
		100%モジュラス (N/m <sup>2</sup> )	3.4 ×10 <sup>6</sup>	3.4 ×10 <sup>6</sup>	8.8 ×10 <sup>6</sup>	8.8 ×10 <sup>6</sup>	8.8 ×10 <sup>6</sup>	8.8 ×10 <sup>6</sup>	6.9 ×10 <sup>6</sup>	4.9 ×10 <sup>6</sup>	4.9 ×10 <sup>6</sup>
		300%モジュラス (N/m <sup>2</sup> )	6.9 ×10 <sup>6</sup>	7.4 ×10 <sup>6</sup>	32.4 ×10 <sup>6</sup>	32.4 ×10 <sup>6</sup>	24.0 ×10 <sup>6</sup>	24.0 ×10 <sup>6</sup>	27.5 ×10 <sup>6</sup>	10.3 ×10 <sup>6</sup>	10.3 ×10 <sup>6</sup>
		粘度 (mPa·s)	9000	9000	3000	3000	5000	5000	5000	10000	10000
	フッ化ウレタン樹脂	-	SD-27	-	SD-27	-	SD-27	-	-	SD-27	
繊維シート層	綿布の 編組織	天竺	天竺	アトラス編	アトラス編	アトラス編	アトラス編	天竺	天竺	天竺	
支持体シートの物性	透湿度(g/m <sup>2</sup> /24hr)		3100	3000	2300	2300	2100	2100	1500	3900	3800
	50% 伸長 回復率(%)	タテ	87	87	92	92	93	95	90	95	95
		ヨコ	91	91	93	93	93	94	91	95	95
	30%モジュラス (N/25mm)	タテ	7.1	7.1	2.7	2.8	2.9	3.0	6.9	2.9	2.9
ヨコ		2.4	2.4	2.1	2.1	2.1	2.2	2.5	1.3	1.4	
保存後の支 持体シート	シワ		無	無	無	無	無	無	有	有	有
	べたつき		無	無	無	無	無	無	有	有	有
	強度		中程度	強い	強い	強い	強い	強い	弱い	弱い	弱い
貼付剤の透明度(L 値)			29.1	29.5	28.0	27.7	28.3	27.9	28.5	28.3	29.0

【0068】

表中の略名称を下記に示す。

MDI : 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

HMDI : 4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート  
(脂肪族イソシアネート)

10

20

30

40

50

P T M G : ポリテトラメチレンエーテルグリコール  
P P G : ポリプロピレングリコール  
E G - A A : エチレングリコール - アジピン酸付加物 ( ポリエステル系ポリオール )  
E G : エチレングリコール

## フロントページの続き

- (72)発明者 小嶋 博臣  
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
- (72)発明者 太垣 成実  
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
- (72)発明者 蓮井 卓宏  
滋賀県大津市大江一丁目1番地1号 東レ株式会社 瀬田工場内
- (72)発明者 関 昌夫  
滋賀県大津市園山一丁目1番地1号 東レ株式会社 滋賀事業場内

審査官 岩下 直人

- (56)参考文献 特開2000-248037(JP,A)  
特開平05-123354(JP,A)  
特開2000-167036(JP,A)  
ポリウレタンの基礎と応用, 普及版, 第5頁, 第229頁, 第243頁

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |         |           |
|---------|-----------|
| A 6 1 K | 9 / 7 0   |
| A 6 1 K | 4 7 / 3 2 |
| A 6 1 K | 4 7 / 3 4 |