



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107001866 B

(45) 授权公告日 2021.05.04

(21) 申请号 201480083859.1

(22) 申请日 2014.12.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107001866 A

(43) 申请公布日 2017.08.01

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.06.05

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/084513 2014.12.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/103449 JA 2016.06.30

(73) 专利权人 日绊株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 藤泽博充 南波真广 木幡佳奈子

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理
有限责任公司 11290

代理人 张淑珍 王维玉

(51) Int.Cl.
A61F 13/02 (2006.01)
A61L 15/58 (2006.01)
A61L 24/06 (2006.01)
C09J 7/30 (2018.01)
C09J 7/29 (2018.01)
C09J 7/21 (2018.01)
C09J 7/25 (2018.01)
C09J 133/04 (2006.01)

审查员 孟凡娜

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

贴附材料

(57) 摘要

本发明的目的是提供一种贴附材料,其特征
在于,粘合剂层由(a)粘合剂A和(b)粘合剂B混合
制成的混合粘合剂形成,同时,(i)该粘合剂A与
该粘合剂B的混合比例为15/85~85/15,同时,
(ii)该混合粘合剂为交联产物,其中,(a)粘合剂
A:含有共聚物的丙烯酸类粘合剂,所述共聚物由
具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基
酯65~99.5质量%、具有官能团的乙烯基单体
0.5~8质量%、不具有亲水性的乙烯基单体0~
34.5质量%制成;(b)粘合剂B:含有共聚物的丙
烯酸类粘合剂,所述共聚物由具有碳原子数8~
12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯50~90质量%、
具有官能团的乙烯基单体0.5~8质量%、具有亲
水性的乙烯基单体9.5~49.5质量%制成。

1. 一种贴附材料,其特征在于,前述贴附材料具备支撑体层和粘合剂层,该粘合剂层由(a)粘合剂A和(b)粘合剂B混合制成的混合粘合剂形成,同时,(i)在该粘合剂A与该粘合剂B的总质量为100质量份时,该粘合剂A与该粘合剂B混合比例(粘合剂A/粘合剂B)为15/85~85/15质量比,同时,(ii)该混合粘合剂为交联产物,其中,

(a) 粘合剂A:含有共聚物的丙烯酸类粘合剂,所述共聚物由具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯65~99.5质量%、可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚且具有官能团的乙烯基单体0.5~8质量%作为必要成分,以及进一步在单体合计100质量%的范围内,与该(甲基)丙烯酸烷基酯和该乙烯基单体不同的乙烯基单体并且可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚不具有亲水性的乙烯基单体0~34.5质量%作为剩余成分制成,

(b) 粘合剂B:含有共聚物的丙烯酸类粘合剂,所述共聚物由在单体合计100质量%的范围内,具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯50~90质量%、可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚且具有官能团的乙烯基单体0.5~8质量%、与该(甲基)丙烯酸烷基酯和该乙烯基单体不同的乙烯基单体并且可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚且具有亲水性的乙烯基单体9.5~49.5质量%作为必要成分制成,

此处,前述官能团为羧基、羟基、氨基、酰胺基或环氧基,

前述不具有亲水性的乙烯基单体为具有碳原子数1~6的丙烯酸基的(甲基)丙烯酸烷基酯、具有饱和碳环的(甲基)丙烯酸酯、乙烯基酯、含有氰基的乙烯基单体、乙烯基芳香族化合物或丙烯酰胺,此外,

前述具有亲水性的乙烯基单体为具有烷氧基的乙烯基单体,

前述粘合剂A的具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯与前述粘合剂B的具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的溶解度参数(SP)的差在0.50的范围内。

2. 根据权利要求1中所记载的贴附材料,其中,前述粘合剂层的交联通过交联剂进行。

3. 根据权利要求1中所记载的贴附材料,其中,前述官能团为羧基或羟基。

4. 根据权利要求1至3中任意一项所记载的贴附材料,其中,前述粘合剂层中形成粘合剂层的粘合剂不含有在室温下为液体状的增塑剂。

5. 根据权利要求1至3中任意一项所记载的贴附材料,其中,前述支撑体层含有膜。

6. 根据权利要求1至3中任意一项所记载的贴附材料,其中,前述支撑体层为膜与布(layer)的层压。

7. 根据权利要求1至3中任意一项所记载的贴附材料,其中,透湿度为 $300\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以上。

8. 根据权利要求1至3中任意一项所记载的贴附材料,其中,在前述粘合剂A与前述粘合剂B的总质量为100质量份时,前述粘合剂A与前述粘合剂B的混合比(粘合剂A/粘合剂B)为35/65~65/35质量比。

9. 根据权利要求1至3中任意一项所记载的贴附材料,其中,前述贴附材料为急救橡皮膏。

贴附材料

技术领域

[0001] 本发明涉及医疗领域,涉及贴附材料,所述贴附材料特别是促进割伤、擦伤、刺伤、划伤、脚部磨泡等创伤和轻度烧伤的治疗,减轻疼痛,保持湿润环境,此外还用于保护目的;本发明特别是涉及适用于急救橡皮膏的贴附材料。此外,本发明涉及可作为医用胶带或可经皮给药的经皮吸收制剂有用的贴附材料。

背景技术

[0002] 通常,贴附材料具有具备塑料膜、机织布、无纺布、针织布、纸等制成的支撑体层和在支撑体层的至少单面上设置的粘合剂层的层结构。进一步,为了保护粘合剂层的表面,可设置隔离层,此外,例如在支撑体层极薄的情况下,具有在支撑体层上具备载体层的层结构。

[0003] 作为贴附材料的支撑体,使用机织布、无纺布、针织布、纸等的情况下,由于透湿性优异,但防水性较差,在湿式作业场所等使用的情况下,存在粘合力降低、剥离等问题。

[0004] 对此,为保证防水性,在支撑体中使用膜,通过膜降低透湿度,因此,存在皮肤起皱、易产生皮疹等问题。因此,要求在具有防水性的同时,透湿性和粘合力也优异的粘合剂。

[0005] 通常,贴附材料中,作为构成粘合剂层的粘合剂,已知有橡胶类、丙烯酸类、有机硅类和聚氨酯类粘合剂,其中,从耐热、耐候性优异的同时粘合力也很优异的观点并且从容易改性的观点出发,优选使用丙烯酸类粘合剂。

[0006] 在丙烯酸类粘合剂的情况下,由亲水性单体比例高的共聚物制成的粘合剂透湿性高但粘合力弱,另一方面,若丙烯酸烷基酯(疏水性单体)的比例增高,可使粘合力增高但透湿性降低。为了提高丙烯酸类粘合剂的粘合力 and 透湿性,改变丙烯酸类粘合剂中作为其主要成分的(甲基)丙烯酸酯单体的种类,可制造为了提高透湿性改变各种亲水性单体和共聚性单体等的共聚物,可制造具有多种特性的丙烯酸类粘合剂。但是,即使是可预测粘合力 and 透湿性两方面都很优异的共聚物的情况,往往得到粘合力 and 透湿性任意一方面都不充分的粘合剂,很难获得充分满足粘合力 and 透湿性兼备的粘合剂。因此,可以考虑将不同特性的丙烯酸类粘合剂混合使用。

[0007] 专利文献1中,报道了作为粘合剂层,含有下述(A)、(B)和(C)交联后的粘合剂,其中,(A)含有羧基或羟基的单体与(甲基)丙烯酸酯作为必要成分共聚制成的共聚物,(B)侧链上含有不具有盐结构的氮原子的单体与(甲基)丙烯酸酯作为必要成分共聚制成的共聚物,(C)与上述(A)成分和(B)成分相容的有机液体成分。此外,专利文献2中,报道了含有(A)成分和(B)成分,作为前述(A)成分的共聚物与从由金属螯合物、金属氧化物和金属氢氧化物所组成的组中选出的至少一种交联剂通过反应交联后的粘合剂,其中,所述(A)成分由具有含有羧基的单体和(甲基)丙烯酸酯作为单体单元的共聚物制成,所述(B)成分由具有含有吡咯烷酮基的单体和(甲基)丙烯酸酯作为单体单元的共聚物制成。但是,这两篇文献中,粘合力以及药物的溶解性具有效果,但并未考虑使用防水性的膜作为支撑体的情况下的透湿性。

[0008] 专利文献3中,报道了使用(A)和(B)两种粘合剂的混合物,其中,(A)含有甲基丙烯酸2-乙酰乙酰氧基乙酯与其他乙烯基单体作为构成成分的共聚物的粘合性聚合物A,(B)以烷基的碳原子数为4个~10个的(甲基)丙烯酸烷基酯与其他乙烯基单体作为构成成分、含有与前述粘合性聚合物A不同的共聚物的粘合性聚合物B。此外,专利文献4中,报道了含有重均分子量为50万~100万的粘合性聚合物A、重均分子量为100万~150万的粘合性聚合物B以及液体增塑剂的医用非交联粘合剂,粘合性聚合物A为(甲基)丙烯酸烷基酯与N-乙烯基-2-吡咯烷酮共聚得到的聚合物、粘合性聚合物B为(甲基)丙烯酸烷基酯单独聚合得到的聚合物或者(甲基)丙烯酸烷基酯与N-乙烯基-2-吡咯烷酮以外的共聚单体共聚得到的聚合物的医用非交联粘合剂。但是,这两篇文献中,考虑了粘合性和皮肤刺激性,为了使粘合剂相互之间的混合中的相溶性良好,使用液体增塑剂,但是并未进一步考虑防水性、透湿性和粘合性。

[0009] 如上所述,组成不同的两种丙烯酸类粘合剂混合时,相溶性变差,必须添加增塑剂的情况增多。此外,在以防水性高的膜作为支撑体使用的情况下,要求提高透湿性和粘合性且两种丙烯酸类粘合剂的相溶性优异的贴附材料。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:特开2000-44904号公报

[0013] 专利文献2:特开2006-241179号公报

[0014] 专利文献3:国际公开第2006/64747号公报

[0015] 专利文献4:特开2005-314251号公报

发明内容

[0016] 发明要解决的技术问题

[0017] 本发明的课题提供了通过两种丙烯酸类粘合剂混合作为混合粘合剂,即使为提高防水性、作为支撑体使用膜材料的情况下,也没有皮肤起皱、皮疹的情况且防水性、透湿性和粘合性兼备的贴附材料。

[0018] 解决技术问题的手段

[0019] 本发明者们为解决上述课题深入研究的结果,联想到作为粘合剂层,通过以特定的比例配合相溶性良好的、特定的两种丙烯酸类粘合剂并进一步交联,即使在作为支撑体使用膜材料的情况下,能否制成防水性、柔软性、粘合性完全兼备的贴附材料。

[0020] 就丙烯酸类粘合剂而言,通常,作为单体单元,(甲基)丙烯酸烷基酯作为主要成分。根据具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的含量在一定值以上时,由皮肤分泌的皮脂成分容易被粘合剂吸收、贴附材料难以剥离的知识,本发明者们联想到以具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯作为主要成分。

[0021] 即,设想能否以主要成分为具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的两种丙烯酸类粘合剂,通过形成混合粘合剂并进一步交联,获得所要求的防水性、透湿性和粘合性兼备的粘合剂。

[0022] 本发明者们考虑,通常主要成分为具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的丙烯酸类粘合剂可以说具有疏水性的特性,将其与亲水性的特性的丙烯酸类粘合剂

混合并进一步交联,能否由此制成防水性、透湿性和粘合性兼备的粘合剂。

[0023] 因此,本发明者们基于在(甲基)丙烯酸烷基酯中,以交联必要的程度少量配合了出于交联目的可与(甲基)丙烯酸烷基酯共聚的、具有官能团的乙烯基单体的粘合剂,探索了产生亲水性的特性的第3成分。在该情况下,混合中,必须考虑两种丙烯酸类粘合剂的相容性是合适的。但是,由于使用增塑剂使粘合剂的特性降低,故不为优选。

[0024] 本发明者们在深入研究过程中,考虑相容性,发现为得到亲水性的特性的丙烯酸类粘合剂,将具有亲水性的乙烯基单体作为第3成分是适当的。即,本发明者们发现通过第3成分的存在与否,粘合剂A(没有第3成分)与粘合剂B(含有第3成分)特性不同的丙烯酸类粘合剂的混合粘合剂,通过将该混合粘合剂交联,可得到防水性、透湿性和粘合性兼备的粘合剂。

[0025] 即,通过本发明,(1)可提供一种贴附材料,其特征在于,前述贴附材料具备支撑体层和粘合剂层,该粘合剂层由(a)粘合剂A和(b)粘合剂B混合制成的混合粘合剂形成,同时,(i)在前述粘合剂A与前述粘合剂B的总质量为100质量份时,该粘合剂A与该粘合剂B混合比例(粘合剂A/粘合剂B)为15/85~85/15(质量比),同时,(ii)该混合粘合剂为交联产物,其中,

[0026] (a)粘合剂A:含有共聚物的丙烯酸类粘合剂,所述共聚物由具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯65~99.5质量%、可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚的具有官能团的乙烯基单体0.5~8质量%作为必要成分,以及进一步在单体合计100质量%的范围内,与该(甲基)丙烯酸烷基酯和该乙烯基单体不同的乙烯基单体并且可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚且不具有亲水性的乙烯基单体0~34.5质量%作为剩余成分制成;

[0027] (b)粘合剂B:含有共聚物的丙烯酸类粘合剂,所述共聚物由在单体合计100质量%的范围内,具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯50~90质量%、可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚的具有官能团的乙烯基单体0.5~8质量%、与该(甲基)丙烯酸烷基酯和该乙烯基单体不同的乙烯基单体并且可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚且具有亲水性的乙烯基单体9.5~49.5质量%作为必要成分制成。

[0028] 此外,通过本发明,(2)可提供前述(1)的贴附材料,其中,前述粘合剂层的交联通过交联剂进行。

[0029] 此外,通过本发明,(3)可提供前述(1)的贴附材料,其中,前述官能团为羧基或羟基。

[0030] 此外,通过本发明,(4)可提供前述(1)~(3)中任意一项所记载的贴附材料,其中,前述粘合剂层不含有在室温下为液体状的增塑剂。

[0031] 此外,通过本发明,(5)可提供前述(1)~(4)中任意一项所记载的贴附材料,其中,前述支撑体层含有膜。

[0032] 此外,通过本发明,(6)可提供前述(1)~(5)中任意一项所记载的贴附材料,其中,前述支撑体层为膜与布的层压。

[0033] 此外,通过本发明,(7)可提供前述(1)~(6)中任意一项所记载的贴附材料,其中,透湿度为 $300\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以上。

[0034] 此外,通过本发明,(8)可提供前述(1)~(7)中任意一项所记载的贴附材料,其中,在前述粘合剂A与前述粘合剂B的总质量为100质量份时,前述粘合剂A与前述粘合剂B的混

合比(粘合剂A/粘合剂B)为35/65~65/35(质量比)。

[0035] 此外,通过本发明,(9)可提供前述(1)~(8)中任意一项所记载的贴附材料,其中,作为粘合剂A与粘合剂B的主要构成成分的具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的溶解度参数(SP)的差在0.50以内。

[0036] 此外,通过本发明,(10)可提供前述(1)~(9)中任意一项所记载的贴附材料,其中,前述贴附材料为急救橡皮膏。

[0037] 发明效果

[0038] 通过本发明,可以实现如下效果:没有必要使用增塑剂,将具有相溶性的疏水性丙烯酸类粘合剂与亲水性的丙烯酸类粘合剂制成的混合粘合剂作为贴附材料的粘合剂,进一步将该混合粘合剂交联,由此可以提供即使支撑体为具有防水性的膜,也不会发生皮肤起皱、产生皮疹、同时兼备防水性、透湿性和粘合性的贴附材料。

[0039] 上述贴附材料可作为急救橡皮膏、医用胶带或经皮吸收制剂使用。

具体实施方式

[0040] 本发明的贴附材料基本上为具备支撑体层和粘合剂层的贴附材料。

[0041] 1. 支撑体层

[0042] 本发明的贴附材料的支撑体层可列举膜、机织布、针织布、无纺布等布等,尤其是,优选含有膜,所述膜具有防水性同时可紧贴皮肤并可追随皮肤运动这样程度的柔软材质、且可抑制在长时间贴附贴附后皮肤的皮疹等产生。

[0043] 作为本发明的支撑体层使用的膜,可列举例如聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(以下也称为“PET”)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、尼龙、棉、乙酸人造丝、人造丝、人造丝/聚对苯二甲酸乙二醇酯复合物、聚丙烯腈、聚乙烯醇、丙烯酸类聚氨酯、聚酯类聚氨酯、聚醚类聚氨酯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯橡胶、乙烯-乙酸乙酯共聚物、玻璃纸等作为成分的单层膜或膜的层压体。此外,为了抑制皮肤皮疹的产生等,作为支撑体层,优选使用支撑体层的透湿度(根据JIS Z0208中规定的B条件(温度40℃、相对湿度90%)测定)为 $1,000\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 小时以上,特别是 $2,000\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 小时以上。

[0044] 此外,本发明中,作为具有防水性、进一步具有柔软性和透湿性的支撑体层,优选使用弹性体膜。作为形成弹性体膜的弹性体,可列举例如聚氨酯弹性体、1,2-聚丁二烯类热塑性弹性体、聚苯乙烯类热塑性弹性体、聚烯烃类热塑性弹性体以及上述两种以上的混合物等。上述弹性体中,优选聚氨酯弹性体膜。

[0045] 作为本发明的支撑体层,在具有防水性的上述膜上,为了进一步具有柔软性和吸湿性,优选将布层压后的支撑体层。布为除了天然纤维之外,由聚酯纤维、聚丙烯酸纤维、聚氨酯纤维制成的无纺布、机织布和针织布,其中,从具有弹性的观点出发,由聚氨酯纤维制成的无纺布为优选。膜与布的层压在涂布粘合剂的一侧可为膜,也可为布。

[0046] 支撑体层的厚度

[0047] 本发明的贴附材料所具备的支撑体层的厚度在只有膜的情况下,为 $10\sim 50\mu\text{m}$ 的范围,在由膜和布制成层压体的情况下,可为 $20\sim 250\mu\text{m}$ 、优选为 $70\sim 200\mu\text{m}$ 。由膜和布制成层压体的情况下,膜的厚度为 $2\sim 20\mu\text{m}$ 、优选为 $3\sim 10\mu\text{m}$ 。支撑体层的厚度在支撑体层的厚度过

薄的情况下,支撑体层的强度变得不充分,贴附材料贴附于皮肤,当从皮肤上剥离贴附材料时,会产生支撑体层撕破的情况。此外,支撑体层的厚度过大时,贴附材料的厚度变大,其结果贴附材料很难紧贴于具有皮沟等细小凹凸的皮肤表面,贴附状态变得显眼,容易产生严重的不协调感。

[0048] 添加剂

[0049] 在贴附中,为了使贴附材料不显眼,即,从所谓容易透出贴附下的皮肤颜色的观点出发,形成支撑体层的膜大多优选采用透明性优异的塑料膜,但形成支撑体层的膜中,根据需要,可含有颜料和染料等着色剂、稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂等各种添加剂。上述添加剂的含量根据添加剂的种类可选定最合适的范围,相对于构成膜的树脂材料100质量份,上述添加剂的含量通常大多为0.001~30质量份、优选为0.01~25质量份、进一步优选为0.1~20质量份的范围。

[0050] 压花加工

[0051] 贴附材料贴附于人的皮肤表面时,为了改善贴附材料的手感、光滑性、外观等,在构成贴附材料的支撑体层的背面(表示位于粘合剂层侧的相对侧的支撑体层的表面)上,优选形成微小的凹凸的情况。即,可对粘合剂层侧的相对侧的支撑体层的表面进行压花加工的贴附材料。通过压花加工,支撑体层表面的动摩擦系数可降低至不到1.0。此外,若在载体层的表面上通过压花加工可形成微小的凹凸、在该微小的凹凸面上形成支撑体层,在由弹性体膜形成的支撑体层的表面(背面)上可转印该微小的凹凸。

[0052] 此外,以提高与粘合剂的锚固性等为目的,支撑体层也可在单面或两面进行喷砂处理、电晕处理等表面处理。此外,为了容易从包装材料中取出贴附材料,也可在支撑体层的单面或两面上通过喷砂之外的方法设置凹凸。

[0053] 2. 粘合剂层

[0054] 就本发明的贴附材料而言,形成粘合剂层的粘合剂为以下两种丙烯酸类粘合剂混合制成的混合粘合剂。

[0055] (a) 粘合剂A:

[0056] 含有共聚物的丙烯酸类粘合剂,所述共聚物由具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯65~99.5质量%、可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚的具有官能团的乙烯基单体0.5~8质量%作为必要成分,以及进一步在单体合计100质量%的范围内,与该(甲基)丙烯酸烷基酯和该乙烯基单体不同的乙烯基单体并且可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚且不具有亲水性的乙烯基单体0~34.5质量%作为剩余成分制成。

[0057] (b) 粘合剂B:

[0058] 含有共聚物的丙烯酸类粘合剂,所述共聚物由在单体合计100质量%的范围内,具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯50~90质量%、可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚的具有官能团的乙烯基单体0.5~8质量%、与该(甲基)丙烯酸烷基酯和该乙烯基单体不同的乙烯基单体并且可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚且具有亲水性的乙烯基单体9.5~49.5质量%作为必要成分制成。

[0059] 进一步地,就该混合粘合剂而言,在粘合剂A与粘合剂B的总质量为100质量份时,粘合剂A与粘合剂B的混合比(粘合剂A/粘合剂B)为15/85~85/15(质量比)、优选为25/75~75/25(质量比)、进一步优选为35/65~65/35,此外,粘合剂A与粘合剂B为交联产物。

[0060] 粘合剂A为双成分体系或3成分体系,决定成分比的方法取决于粘合剂A的量,然后将必要成分的成分置于规定范围内,以全部作为100质量%的方式,将剩余成分置于规定范围内。粘合剂B为3成分体系,以全部为100质量%来决定成分比。

[0061] (1) 粘合剂A

[0062] 粘合剂A为疏水性。

[0063] 本发明的贴附材料中所使用的丙烯酸类粘合剂A是含有共聚物的丙烯酸类粘合剂,所述共聚物由具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯65~99.5质量%、优选为75~99.3质量%、进一步优选为80~98质量%,可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚的具有官能团的乙烯基单体0.5~8质量%、优选为0.7~6质量%、进一步优选为0.9~5质量%所述作为必要成分,以及进一步在单体合计100质量%的范围内,与该(甲基)丙烯酸烷基酯和该乙烯基单体不同的乙烯基单体并且可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚且不具有亲水性的乙烯基单体0~34.5质量%、优选为0~24.3质量%、进一步优选为0~19.1质量%作为剩余成分制成。

[0064] (1-1) 具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯

[0065] 作为粘合剂A中必要成分的具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯,可列举(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等。上述(甲基)丙烯酸烷基酯中,特别优选丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异壬酯等具有碳原子数8~9的烷基的丙烯酸烷基酯。上述(甲基)丙烯酸烷基酯可分别单独使用或两种以上组合使用。

[0066] (1-2) 可与(甲基)丙烯酸烷基酯共聚的具有官能团的乙烯基单体

[0067] 就官能团而言,作为为使粘合剂A与粘合剂B交联的官能团发挥作用,作为官能团,可为羧基、羟基、氨基、酰胺基和环氧基,其中优选为羧基和羟基。作为含有羧基的单体,可列举(甲基)丙烯酸、衣康酸、马来酸,作为含有羟基的单体,可列举(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯,此外,可列举(甲基)丙烯酸二乙二醇单酯等聚亚烷基二醇的(甲基)丙烯酸单酯。作为具有氨基的单体,可列举(甲基)丙烯酸氨乙酯;作为含有酰胺基的单体,可列举(甲基)丙烯酸酰胺;作为含有环氧基的单体,可列举丙烯酸缩水甘油酯。上述物质可两种以上组合使用。优选丙烯酸、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯。

[0068] (1-3) 可与(甲基)丙烯酸烷基酯共聚且不具有亲水性的乙烯基单体

[0069] 该乙烯基单体是与前述(1-1)、(1-2)的乙烯基单体不同的单体,不具有亲水性。

[0070] 即,此处,作为不具有亲水性的乙烯基单体,将作为前述(1-1)的(甲基)丙烯酸烷基酯以及作为前述(1-2)的乙烯基单体所使用的具有官能团的乙烯基单体排除在外。

[0071] 即,粘合剂A中,(甲基)丙烯酸烷基酯或具有官能团的乙烯基单体与不具有亲水性的乙烯基单体不重复。

[0072] 作为与该前述(1-1)、(1-2)的乙烯基单体不同的乙烯基单体,可列举具有碳原子数1~6的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯或乙烯基酯等。

[0073] 即,具有碳原子数1~6的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯可以列举(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯等。

[0074] 此外,可列举:具有环己基等饱和碳环的(甲基)丙烯酸酯;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯

酯等乙烯基酯;丙烯腈、甲基丙烯腈等含有氰基的乙烯基单体(不饱和腈);苯乙烯等乙烯基芳香族化合物;丙烯酰胺等。上述物质可两种以上组合使用。优选乙酸乙烯酯。

[0075] (1-4) 作为如上所述的粘合剂A, 具体来说, 可列举例如含有由丙烯酸异壬酯96质量%、丙烯酸4质量%制成的共聚物的粘合剂; 含有由丙烯酸异壬酯98质量%、丙烯酸2质量%制成的共聚物的粘合剂; 含有由丙烯酸2-乙基己酯85质量%、丙烯酸4质量%、乙酸乙烯酯11质量%制成的共聚物的粘合剂。

[0076] (2) 粘合剂B

[0077] 粘合剂B为亲水性。

[0078] 本发明的贴附材料中所使用的丙烯酸类粘合剂B是含有共聚物的、具有亲水性的丙烯酸类粘合剂, 所述共聚物由在单体合计100质量%的范围内, 具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯50~90质量%、优选为51~88质量%、进一步优选为52~86质量%, 可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚的具有官能团的乙烯基单体0.5~8质量%、优选为0.7~6质量%、进一步优选为0.9~5质量%, 与该(甲基)丙烯酸烷基酯和该乙烯基单体不同的乙烯基单体并且可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚且具有亲水性的乙烯基单体9.5~49.5质量%、优选为11.3~48.3质量%、进一步优选为13.1~47.1质量%作为必要成分制成。

[0079] (2-1) 粘合剂B的具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯可从前述(1-1)中选出。

[0080] (2-2) 粘合剂B的可与(甲基)丙烯酸烷基酯共聚的具有官能团的乙烯基单体可从前述(1-2)中选出。

[0081] (2-3) 可与(甲基)丙烯酸烷基酯共聚且具有亲水性的乙烯基单体

[0082] 为了产生亲水性的特性, 作为第3成分, 使用具有亲水性的乙烯基单体。

[0083] 该乙烯基单体是与前述(2-1)的(甲基)丙烯酸烷基酯、前述(2-2)的乙烯基单体不同的乙烯基单体, 具有亲水性。

[0084] 即, 此处, 作为具有亲水性的乙烯基单体, 将作为前述(2-1)的(甲基)丙烯酸烷基酯、前述(2-2)所述的具有官能团的乙烯基单体使用的具有官能团的乙烯基单体排除在外。

[0085] 即, 粘合剂B中, 具有亲水性的乙烯基单体与(甲基)丙烯酸烷基酯或具有官能团的乙烯基单体不重复。

[0086] 作为具有亲水性的乙烯基单体, 通常使用具有烷氧基的乙烯基单体。

[0087] 作为具有烷氧基的乙烯基单体, 可列举(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-丙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基甲酯。进一步, 可列举甲氧基乙二醇的(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二乙二醇等的烷氧基(聚)亚烷基二醇的(甲基)丙烯酸酯。优选为丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯。

[0088] (2-4) 作为如上所述的粘合剂B, 可列举例如: 含有由丙烯酸异壬酯68质量%、丙烯酸2质量%、丙烯酸2-甲氧基乙酯30质量%制成的共聚物的粘合剂; 含有由丙烯酸异壬酯83质量%、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$ 1质量%、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_3$ 16质量%制成的共聚物的粘合剂。

[0089] 丙烯酸共聚物的制造

[0090] 构成形成本发明的贴附材料的粘合剂层的粘合剂A和粘合剂B的丙烯酸共聚物可通过自由基聚合进行制造。作为丙烯酸共聚物的聚合方法,已知溶液聚合法、乳化聚合法、本体聚合法等,从容易获得良好的粘合特性的观点出发,本发明的贴附材料所具备的粘合剂层优选溶液聚合法。作为为得到丙烯酸共聚物的聚合引发剂,可列举过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等有机过氧化物;偶氮二异丁腈等偶氮类引发剂等。具体来说,相对于形成丙烯酸共聚物的前述b-1)、b-2)和b-3)组成的全部单体100质量份,加入0.1~3质量份的自由基聚合引发剂,在氮气保护下,在40~90℃左右的温度下,搅拌30分钟~30小时进行共聚。溶液聚合法中,作为溶剂,通常使用乙酸乙酯、丙酮、甲苯或它们的混合物。

[0091] 构成粘合剂A和粘合剂B的丙烯酸共聚物的重均分子量通常为100,000~1,500,000、优选为300,000~1,000,000、进一步优选为450,000~650,000的范围。通过丙烯酸共聚物的重均分子量在上述范围内,可平衡粘合剂层中的凝聚性、粘合力、与其他成分的混合加工性、与其他成分的亲和性等。丙烯酸共聚物的重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)法以标准苯乙烯换算值作为求出的值。

[0092] 相溶性

[0093] 就本发明的粘合剂层而言,在粘合剂A与粘合剂B的总质量为100质量份时,粘合剂A与粘合剂B以15/85~85/15(质量比)的比例混合,进一步具有交联的结构。粘合剂A具有疏水性,此外,粘合剂B具有亲水性,为了将混合粘合剂作为粘合剂层并一体化,相互之间具有相溶性是很重要的,本发明中,作为两者的主要构成成分的具有碳原子数8~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯为同一物质,即使是在不同的情况下,优选使用溶解度参数的SP值的差在0.50以内的物质。粘合剂A与粘合剂B的优选混合比为25/75~75/25(质量比)、进一步优选为35/65~65/35(质量比)。

[0094] 交联和交联剂

[0095] 本发明中,通过粘合剂A与粘合剂B混合处理,在没有交联剂的条件下也可进行交联,但优选通过交联剂进行交联,作为交联剂,可列举多官能异氰酸酯化合物(甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、六亚甲基二异氰酸酯、亚二甲苯二异氰酸酯、间亚二甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化亚二甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等)、多官能环氧化合物、乙酰丙酮金属盐等,作为市售品,可选择购买日本ポリウレタン工業株式会社制造的コロネート(注册商标)HL、コロネートL、コロネートEH、三菱ガス化学株式会社制造的TETRAD-X(注册商标)、TETRAD-C(注册商标)、ナーセム(注册商标)铝等。相对于粘合剂A和粘合剂B中的丙烯酸共聚物的总量100质量份,交联剂的含量优选为0.01~1质量份、进一步优选为0.03~0.5质量份、特别优选为0.04~0.1质量份。交联剂可单独或两种以上使用,也可不同时添加两种以上,可列举在形成粘合剂层的粘合剂涂布前或涂布中添加的方法。

[0096] 添加剂

[0097] 本发明的粘合剂层中,除了前述粘合剂A、粘合剂B和交联剂之外,根据需要,可含有各种添加剂。作为添加剂,可含有药物、填充剂、抗氧化剂(抗氧化剂、防腐剂)、着色剂、香料、增粘剂、增塑剂等形成贴附材料所具备的粘合剂层的粘合剂中所惯常使用的添加剂。例如,为了调整粘合剂的粘合特性,可配合增粘剂。作为增粘剂,可列举例如萜烯类、萜烯酚类、香豆酮-茛类、苯乙烯类、松香类、二甲苯类、苯酚类、石油类等增粘树脂。

[0098] 增塑剂

[0099] 本发明中形成粘合剂层的粘合剂A和粘合剂B是使用具有相溶性的粘合剂并进一步进行交联处理,因此,贴附材料中的粘合剂通常没有必要含有增塑剂。作为这些增塑剂,已知例如多元醇类(甘油、山梨醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,3-四亚甲基二醇、聚乙二醇等);酚类(百里酚、黄樟素、异黄樟素、丁香油酚、异丁香油酚等);高级醇类(苯甲醇、油醇、鲸蜡醇、硬脂醇、鲸蜡硬脂醇、辛基十二醇等);酯类表面活性剂(失水山梨醇倍半油酸酯、聚氧乙烯氢化蓖麻油、聚乙二醇硬脂酸酯等);脂肪酸酯类(肉豆蔻酸异丙酯、肉豆蔻酸辛基十二醇酯、油酸油醇酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯等);有机酸类(乳酸、柠檬酸、酒石酸、马来酸、苹果酸等)等室温下为液体的增塑剂。

[0100] 本发明中,反而优选不含有室温下为液体状的增塑剂。此外,本发明中所谓“不含有室温下为液体状的增塑剂”,表示含有室温下为液体状的增塑剂不会因此影响粘合特性的含量,通常,相对于丙烯酸类粘合剂100质量份,允许室温下为液体状的增塑剂的含量通常为至多2质量份以下、优选至多0.5质量份以下。

[0101] 药物等

[0102] 本发明中的粘合剂层中可含有通常贴附材料中的粘合剂中所含有的各种药物。作为这些药物,可列举吡哆醇二辛酸酯、甘草酸二钾、吡哆醇二棕榈酸酯、甘草酸、盐酸苯海拉明、黄柏提取物、甘草亭酸硬脂酸酯、溶菌酶氯化物、氨基己酸、灵芝提取物、薏苡、木樨提取物、牡丹提取物(ボタンエキス)、当归提取物、当归根提取物、川芎提取物、童氏老鹤草提取物、尿囊素以及山金车花提取物(アルニカエキス)等抗炎药;紫草素、桉醇、柏木脑、苯扎氯铵、苜蓿氯铵、感光素201号以及己二酸等抗菌药;雌二醇、维生素B2、维生素B6、蜂王浆提取物、核黄素等皮脂分泌抑制剂;多孔尼龙粉末以及多孔纤维素粉末等吸油性多孔质粉体;高岭土、滑石、粘土、氧化锌等皮脂吸收剂;水杨酸、硫磺、膨润土、环糊精等去角质剂;二丁基羟基甲苯、生育酚乙酸酯、抗坏血酸、苯甲酸类、对羟基苯甲酸酯类、苯扎氯铵以及苜蓿氯铵等抗氧化剂(防腐剂);山金车提取物、甘草提取物、视黄醇、甘草酸二钾、芍药提取物、鼠尾草叶提取物、枇杷叶提取物、迷迭香提取物等皮肤粗糙改善剂;维生素以及丁基羟基甲苯等抗氧化剂;进一步,各种镇痛消炎剂;抗组胺剂;皮质类固醇剂;保湿剂;维生素类;香料;美容成分等。

[0103] 本发明的贴附材料作为经皮吸收制剂使用的情况下,分别根据目的,通过皮肤所吸收的药物可添加治疗疾病所需要的药物。例如,作为镇痛剂,可列举甾体类镇痛药、非甾体类消炎镇痛药、麻醉类镇痛药或局部麻醉剂等。作为其他药物,可列举镇静剂、抗抑郁药、失眠改善药、抗高血压药等。

[0104] 进一步,根据需要,形成本发明中的粘合剂层的粘合剂可含有碳酸钙、碳酸镁、硅酸盐、氧化锌、二氧化钛、硫酸镁、硫酸钙等填充剂。

[0105] 根据药物或填充剂的种类不同其有效含量有所不同,当将粘合剂层的总质量作为100质量%时,前述药物或填充剂的含量适当地含有0.001~10质量%、特别优选含有0.01~2质量%。

[0106] 粘合剂层的厚度

[0107] 本发明的贴附材料中的粘合剂层的厚度为10~200 μm 的范围、优选为15~150 μm 、进一步优选为20~100 μm 的范围。

[0108] 3. 隔离层

[0109] 本发明的贴附材料除支撑体层、粘合剂层之外,通常,作为急救橡皮膏使用的情况下,直到粘合剂层贴附于皮肤时,为了保护粘合剂层,所述贴附材料具备与粘合剂层紧邻的隔离层。

[0110] 作为本发明中的隔离层,没有特别限制,在贴附材料的技术领域中,通常,可使用被称为离型纸、离型膜、剥离纸、剥离膜、剥离衬里等物质。具体来说,可列举例如表面进行过硅处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、表面进行过硅处理的聚乙烯和纸的层压体等。作为同一厚度或不同厚度的两片以上的片材,隔离层可保护粘合剂层。此外,为了提高可操作性(即,从粘合剂层的剥离性),隔离层也可设置断开部,形成较贴附材料大的面积,也可在周边部设置握持部分。此外,就隔离层而言,以提高操作性和印刷适应性等为目的,在隔离层的面向粘合剂层的面或粘合剂层相对侧的面上,通过喷砂处理等可设置凹凸。进一步,隔离层可设置为一片大的片材,在其上,也可排列多个由粘合剂层、支撑体层以及载体层组成的组合,在该情况下,隔离层可在多个贴附材料中共有。

[0111] 隔离层的厚度可适当设置,没有特别限制,通常为20 μm 以上、优选为40 μm 以上,其上限值为500 μm 左右。

[0112] 4. 载体层

[0113] 通常,在支撑体层薄的情况下,贴附材料优选为由载体层、支撑体层、粘合剂层以及隔离层依次层压的贴附材料。就贴附材料而言,通过具备与支撑体层紧邻的载体层,可提高贴附材料的可操作性、对皮肤的贴附性,此外,在贴附材料的制造方法中,可使支撑体层的形成容易进行。即,当将贴附材料贴附于皮肤时,会在支撑体层产生褶皱或者贴附材料发生折弯进而粘合剂层相互粘合的情况,但是,通过贴附材料具备与支撑体层紧邻的载体层,可提高贴附材料的保形性,因而防止上述问题。载体层的厚度可进行适当设置,没有特别限制,通常为20 μm 以上、优选为40 μm ,其上限值为500 μm 左右。

[0114] 载体层可使用由各种热塑性树脂制成的膜形成,例如,可使用由聚氨酯、聚乙烯、聚丙烯、离聚物、聚酰胺、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、热塑性聚酯、聚四氟乙烯等制成的膜。此外,可使用上述膜与纸的层压体。

[0115] 载体层为使用时(即,将贴附材料贴附于皮肤时)可容易地从支撑体层剥离的层。因此,载体层与支撑体层通过热压接或粘合形成可剥离的形态。为了调整载体层与支撑体层的剥离力,可在载体层的与支撑体层相对一侧的表面上涂布粘合剂、液体增塑剂、脱模剂等。

[0116] 5. 贴附材料

[0117] 本发明的贴附材料为具备为赋予防水性的支撑体和粘合剂层的贴附材料,作为贴附材料的具有高透湿性和高粘合力的贴附材料。作为透湿度,优选为具有300g/m²·24h以上,此外,探针粘性优选为1.0~4.0N/5mm ϕ 。贴附材料的形状

[0118] 本发明的贴附材料为具备支撑体层、粘合剂层的贴附材料,进一步,只要是具备前述各项特性,不特别限定形状,可制成与作为急救橡皮膏、胶带或经皮吸收制剂的特性相适应的形状,例如作为胶带的情况,可制成卷状;如果是急救橡皮膏或经皮吸收制剂,可为圆形、椭圆形或根据使用目的的形状。

[0119] 透湿度

[0120] 就本发明的贴附材料而言,作为透湿度,为 $300\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以上,优选为 $600\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以上,进一步优选为 $650\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以上,更优选为 $700\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以上,特别优选为 $750\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以上。上限为 $1500\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$,优选为 $1070\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 。由于透湿度大,贴附材料贴附于皮肤时,可防止憋闷、存汗。透湿度为在JIS Z0208中规定的B条件(温度 40°C 、相对湿度90%)下进行测定。

[0121] 探针粘性

[0122] 就本发明的贴附材料而言,探针粘性优选为 $1.0\sim 4.0\text{N}/5\text{mm}\phi$,进一步优选为 $1.95\sim 3.70\text{N}/5\text{mm}\phi$,更优选为 $1.96\sim 3.60\text{N}/5\text{mm}\phi$,特别优选为 $1.97\sim 3.57\text{N}/5\text{mm}\phi$ 。探针粘性过小,会有在贴附过程中贴附材料脱落的情况。此外,探针粘性过大,会有贴附材料贴附后从皮肤表面剥离时感到阻力或疼痛的情况。

[0123] 贴附材料的制造方法

[0124] 只要是能获得如下的贴附材料,本发明的贴附材料的制造方法就没有限制,所述贴附材料的特征为:具备支撑体层和粘合剂层的贴附材料,该粘合剂层由(a)粘合剂A和(b)粘合剂B混合制成的混合粘合剂形成,同时,(i)在前述粘合剂A与前述粘合剂B的总质量为100质量份时,该粘合剂A与该粘合剂B混合比例为 $15/85\sim 85/15$ (质量比),同时,(ii)该混合粘合剂为交联产物,其中,

[0125] (a)粘合剂A:含有共聚物的丙烯酸类粘合剂,所述共聚物由具有碳原子数 $8\sim 12$ 的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯 $65\sim 99.5$ 质量%、可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚的具有官能团的乙烯基单体 $0.5\sim 8$ 质量%作为必要成分,以及进一步在单体合计100质量%的范围内,与该(甲基)丙烯酸烷基酯和该乙烯基单体不同的乙烯基单体并且可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚且不具有烷氧基的乙烯基单体 $0\sim 34.5$ 质量%作为剩余成分制成;

[0126] (b)粘合剂B:含有共聚物的丙烯酸类粘合剂,所述共聚物由在单体合计100质量%的范围内,具有碳原子数 $8\sim 12$ 的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯 $50\sim 90$ 质量%、可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚的具有官能团的乙烯基单体 $0.5\sim 8$ 质量%、与该(甲基)丙烯酸烷基酯和该乙烯基单体不同的乙烯基单体并且可与该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚且具有烷氧基的乙烯基单体 $9.5\sim 49.5$ 质量%作为必要成分制成。

[0127] 本发明的贴附材料可作为片状的层压体进行制造,也可作为卷状的层压体进行制造。可采用通常的贴附剂的制造方法,可采用作为一般的贴附剂制造方法的热熔法、压延法或溶解展开法等,其中优选溶解展开法。所谓溶解展开法,是将必要成分溶解于溶剂后在支撑体上展开,之后蒸除溶剂使与支撑体贴合,然后裁剪成适合的形状得到贴附剂的方法。

[0128] 作为本发明的贴附剂的制造方法之一,可加入两种丙烯酸类粘合剂的混合粘合剂与交联剂,搅拌混合均匀,在涂布有有机硅类剥离剂的工艺纸上,涂布上述混合粘合剂的溶液或乳液形成粘合剂层之后,通过使该粘合剂层与含膜支撑体一体化的方法进行制造。涂布方法没有特别限制,例如可将含有各成分的粘合剂的溶液,使用刮刀涂布机、缺角轮涂布机(コンマコーター)或逆向涂布机等通用涂布机进行涂布。得到的贴附剂可为卷成卷状的卷状贴附材料,也可根据用途裁剪成椭圆形、圆形、正方形、长方形等规定的形状和大小。

[0129] 贴附材料的用途

[0130] 根据需要,本发明的贴附材料可带有载体层、隔离层,根据使用部位制成的形状,可作为一般的急救橡皮膏使用。此外,可直接作为医用胶带使用,也可加入特定的药物作为

经皮吸收制剂。

[0131] 实施例

[0132] 以下,通过所示的实施例和比较例,对于本发明进行具体说明,但本发明不仅限于这些实施例。本发明的贴附材料以及贴附材料所具备的各层的特性以及物理性质的测定方法如下所示。

[0133] 厚度

[0134] 支撑体层、粘合剂层以及贴附材料的厚度用表盘式测厚仪测定(单位: μm , $n=3$ 的平均值)。

[0135] 透湿度

[0136] 贴附材料的透湿度是在JIS Z0208中规定的B条件(温度 40°C 、相对湿度90%)下进行测定(单位: $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$, $n=3$ 的平均值)。

[0137] 探针粘性

[0138] 粘合剂层的探针粘性是使用ニチバン株式会社制造探针粘性测试仪,作为参考,依据JIS Z0237(1996年版)所记载的探针粘性试验法,测定直径5mm的圆柱形探针从粘合面沿垂直方向拔起所需要的力求得(单位: $\text{N}/5\text{mm}\phi$, $n=3$ 的平均值)。

[0139] 实用评价

[0140] 作为贴附材料的实用评价,成人男女5名受试者沐浴后将水分擦去后,在手指第二关节处贴附贴附剂,贴附12小时后,沐浴,评价“沐浴后的附着性”。之后,从贴附开始24小时后,评价“24小时贴附后的附着性”之后,剥离贴附材料,评价“皮肤的起皱”。评价是5名受试者分别以下述基准1~5进行评价,其平均值四舍五入,根据下述标准进行评价。此外,综合评价是根据特性评价和实用评价的结果,由本发明者们进行评价。

[0141] 沐浴后的附着性

[0142] 5:全面良好附着

[0143] 4:外围轻微剥离或卷起

[0144] 3:1/3左右剥离或卷起

[0145] 2:一半以上剥离或卷起

[0146] 1:脱落

[0147] A:平均值为4.0以上

[0148] B:平均值为3.5~3.9

[0149] C:平均值为3.4以下

[0150] 24小时贴附后的附着性

[0151] 5:全面良好附着

[0152] 4:外围轻微剥离或卷起

[0153] 3:1/3左右剥离或卷起

[0154] 2:一半以上剥离或卷起

[0155] 1:脱落

[0156] A:平均值为3.6以上

[0157] B:平均值为3.1~3.5

[0158] C:平均值为3.0以下

- [0159] 皮肤的起皱
- [0160] 5:没有起皱
- [0161] 4:轻微起皱但没有问题
- [0162] 3:因起皱产生问题
- [0163] 2:因起皱产生大问题
- [0164] 1:因过度起皱可产生水疱
- [0165] A:平均值为4.0以上
- [0166] B:平均值为3.5~3.9
- [0167] C:平均值为3.4以下
- [0168] 综合评价
- [0169] AA:综合来说,特别优异
- [0170] A:综合来说,优异
- [0171] C:综合来说,有问题
- [0172] 粘合剂A和粘合剂B的相溶性分析
- [0173] 粘合剂A1:在丙烯酸2-乙基己酯/乙酸乙烯酯/丙烯酸(质量比85/11/4)共聚物的丙烯酸类粘合剂中加入环氧类交联剂(TETRAD-X,三菱ガス化学社制造)0.05份交联获得。
- [0174] 粘合剂B1:在丙烯酸异壬酯/丙烯酸2-甲氧基乙酯/丙烯酸(质量比68/30/2)共聚物的丙烯酸类粘合剂中加入环氧类交联剂(TETRAD-X,三菱ガス化学社制造)0.05份交联获得。
- [0175] 混合粘合剂C1:在粘合剂A(丙烯酸2-乙基己酯/乙酸乙烯酯/丙烯酸(质量比85/11/4)共聚物的丙烯酸类粘合剂)与粘合剂B(丙烯酸异壬酯/丙烯酸2-甲氧基乙酯/丙烯酸(质量比68/30/2)共聚物的丙烯酸类粘合剂)共计100质量份中,加入环氧类交联剂(TETRAD-X,三菱ガス化学社制造)0.05质量份交联获得。
- [0176] 对粘合剂A1、粘合剂B1以及混合粘合剂C1进行动态粘弹性测定,求出各自的 $\tan\delta$ (损耗角正切)的温度依赖性、储能模量(G')的温度依赖性及其损耗模量(G'')的温度依赖性。此外,丙烯酸2-乙基己酯与丙烯酸异壬酯的溶解度参数SP值分别为8.36和8.38,其差值在0.50的范围内。
- [0177] 结果
- [0178] 由动态粘弹性测定的 $\tan\delta$ (损耗角正切)的温度依赖性,通过其峰值得到玻璃化转变温度(T_g),对于粘合剂A1的玻璃化转变温度为 -33.2°C ,粘合剂B1的玻璃化转变温度为 -19.4°C ,确认混合粘合剂C1的玻璃化转变温度仅为 $-29.3\sim-27.6^\circ\text{C}$ 范围内的一个峰值。因此,混合粘合剂C1的玻璃化转变温度为粘合剂A1与粘合剂B1各自的玻璃化转变温度的中点 -26.3°C 附近的值,可确认相溶性。
- [0179] 混合粘合剂C1储能模量(G')与损耗模量(G'')的温度依赖性变化位于粘合剂A1与粘合剂B1之间的位置,显示出同样的变化,因此确认相溶性。
- [0180] 实施例1~7和比较例1~4
- [0181] 在聚氨酯膜上层压有聚氨酯无纺布的支撑体上,通过通常的制造方法,得到设置有由混合粘合剂C1制成的粘合剂层的贴附材料(支撑体层的厚度 $170\mu\text{m}$,粘合剂层的厚度 $40\mu\text{m}$)。改变粘合剂A1和粘合剂B1的混合比,通过同样的方法制作贴附材料,考察粘合剂A1与

粘合剂B1的混合比带来的影响。分别进行贴附材料的实用评价和特性评价。结果如表1所示。

[0182] 实施例8

[0183] 得到在聚氨酯弹性体膜(厚度30 μm)上设置有由混合粘合剂C1制成的粘合剂层(厚度40 μm)的贴附材料。在粘合剂A1为50质量份、粘合剂B1为50质量份的混合比下,进行实用评价和特性评价。结果如表1所示。

[0184] 表1

[0185]

		比较例1	比较例2	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例3	比较例4	实施例8
支撑体		膜/无纺布											
粘合剂A		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	50
粘合剂B		100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0	50
实用评价	沐浴后的附着性	C	C	B	B	A	A	A	A	A	A	B	A
	剥离前的附着性	C	C	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	皮肤的起皱	A	A	A	A	A	A	A	B	B	C	C	B
特性评价	透湿度	1,113	1,089	1,009	998	928	905	787	728	712	614	594	343
	探针粘性	1.81	1.94	2.06	2.04	2.08	2.13	2.35	2.09	2.24	2.32	2.29	3.55
综合评价		C	C	A	A	AA	AA	AA	A	A	C	C	A

[0186] 考察

[0187] 由表1表明,支撑体为膜/无纺布的实施例1~7的情况,粘合剂A单独的情况下,透湿度较低为594 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$,但是透湿性较好的粘合剂B在混合粘合剂100质量份中配合15质量份以上的情况下,透湿度超过650 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 。上述粘合剂A与粘合剂B的混合比为35/65~65/35(质量比)时获得最好的实用评价。

[0188] 但是,粘合剂A与粘合剂B的混合比(粘合剂A/粘合剂B)直到15/85~85/15(质量比)实用评价都为优异,增加粘合剂B,当在混合粘合剂100质量份中,粘合剂B超过85质量份时,实用评价变差。

[0189] 就支撑体而言,在膜的实施例8的情况下,透湿度因支撑体是膜而下降,但与皮肤紧密接触,在实用性评价中,沐浴后的附着性良好。考虑这是由于水不能从侧面进入。

[0190] 相对于实施例,比较例1~4存在实用评价中有C的评价、综合评价中也有C的问题。

[0191] 工业实用性

[0192] 本发明的贴附材料适用于皮肤等,例如,作为医用,适用于例如医疗卫生领域或外用等领域。具体来说,可用于橡皮膏、医用胶带、粘性绷带、敷料、外科手术用的手术胶带、经皮吸收制剂等。

[0193] 由于本发明可提供如下贴附材料,该贴附材料的粘合剂层由疏水性的丙烯酸类粘合剂与亲水性的丙烯酸类粘合剂制成的混合粘合剂形成,即使支撑体为具有防水性的膜,也可避免皮肤起皱、皮疹并且兼备防水性、透湿性和粘合性,因此作为适用于医用胶带或急救橡皮膏的贴附材料,在工业上的实用性很高。特别适用于急救橡皮膏。