

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4527949号
(P4527949)

(45) 発行日 平成22年8月18日(2010.8.18)

(24) 登録日 平成22年6月11日(2010.6.11)

(51) Int.Cl.		F I	
C09J 7/02	(2006.01)	C09J 7/02	Z
C08F 20/02	(2006.01)	C08F 20/02	
C08F 20/28	(2006.01)	C08F 20/28	
C09J 133/00	(2006.01)	C09J 133/00	

請求項の数 12 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2003-179163 (P2003-179163)	(73) 特許権者	000174622 ニプロパッチ株式会社 埼玉県春日部市南栄町8番地1
(22) 出願日	平成15年6月24日(2003.6.24)	(74) 代理人	100127926 弁理士 結田 純次
(65) 公開番号	特開2005-15536 (P2005-15536A)	(74) 代理人	100091731 弁理士 高木 千嘉
(43) 公開日	平成17年1月20日(2005.1.20)	(74) 代理人	100080355 弁理士 西村 公佑
審査請求日	平成18年5月31日(2006.5.31)	(72) 発明者	川村 尚久 埼玉県春日部市南栄町8番地1 埼玉第一製薬株式会社内
		(72) 発明者	澤田 英範 埼玉県春日部市南栄町8番地1 埼玉第一製薬株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着テープ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子内にアセトアセチル基を有する(メタ)アクリル系モノマーと、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、ジアセトンアクリルアミド、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレートおよびヘキサエチレングリコールジメタクリレートからなる群から選ばれる1種または2種以上の(メタ)アクリル系モノマーとを重合して得られる共重合体を非水性溶媒中に含む非水性粘着剤を、可塑剤とともに支持体の上面の全面または一部に塗布して粘着剤層を設けた粘着テープであって、該粘着剤層は経皮吸収性薬剤を含まず、共重合体はアセトアセチル基により自己架橋されていることを特徴とするばんそう膏、サージカルテープ、サージカルシート、テーピング用テープまたは被覆テープに用いる粘着テープ。

【請求項2】

前記アセトアセチル基を有する(メタ)アクリル系モノマーが、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルアクリレート、3-アセトアセトキシプロピルメタクリレート、および3-アセトアセトキシプロピルアクリレートからなる群から選ばれる1種または2種以上のモノマーであることを特徴とする請求項1に記載された粘着テープ。

【請求項3】

前記アセトアセチル基を有するモノマーが、共重合体の総重量の1重量%~40重量%

であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載された粘着テープ。

【請求項 4】

前記共重合体がアセトアセチル基を有する(メタ)アクリル系モノマーと、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、ジアセトンアクリルアミド、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレートおよびヘキサエチレングリコールジメタクリレートからなる群から選ばれる1種または2種以上の(メタ)アクリル系モノマーとを重合して得られる共重合体であって、該共重合体の計算上のガラス転移温度(T_g)が-60~-5であることを特徴とする請求項 1 記載の粘着テープ。

10

【請求項 5】

2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ジアセトンアクリルアミド、メチルメタクリレートおよびテトラエチレングリコールジメタクリレートを構成モノマーとして含む共重合体を非水性溶媒に溶解して得られる非水性粘着剤を、可塑剤とともに支持体の上面の全面または一部に塗布して粘着剤層を設けた請求項 1 に記載の粘着テープ。

【請求項 6】

前記可塑剤がミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ヒマシ油からなる群の1種または2種以上であることを特徴とする請求項 1~5 のいずれか1項に記載の粘着テープ。

20

【請求項 7】

前記可塑剤がミリスチン酸イソプロピルであることを特徴とする請求項 1~6 のいずれか1項に記載の粘着テープ。

【請求項 8】

前記可塑剤が、粘着剤層の総重量の10重量%~40重量%含まれていることを特徴とする請求項 1~7 のいずれか1項に記載の粘着テープ。

【請求項 9】

粘着剤層の上に剥離フィルムを積層した請求項 1~8 のいずれか1項に記載の粘着テープ。

【請求項 10】

30

共重合体総重量の5重量%~40重量%の2-アセトアセトキシエチルメタクリレートと、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、ジアセトンアクリルアミド、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、およびテトラエチレングリコールジメタクリレートからなる群から選ばれる1種または2種以上の(メタ)アクリル系モノマーとを重合して得られる共重合体を非水性溶媒に溶解した非水性粘着剤を、可塑剤とともに、支持体上に塗布した後、加熱乾燥することにより粘着剤層を形成させて製造することを特徴とする粘着テープの製造法。

【請求項 11】

請求項 9 の粘着テープの製造法において、非水性粘着剤と可塑剤とを加熱乾燥する温度が、40~150であることを特徴とする請求項 10 に記載した粘着テープの製造法。

40

【請求項 12】

粘着剤層の上に剥離フィルムを積層した請求項 10 または 11 に記載の粘着テープの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明はアセトアセチル基を分子内に含む(メタ)アクリル系モノマーと、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、ジアセトンアクリルアミド、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレング

50

リコールジメタクリレートおよびヘキサエチレングリコールジメタクリレートからなる群から選ばれる1種または2種以上の(メタ)アクリル系モノマーとを重合して得られる共重合体を非水性溶媒に溶解した非水性粘着剤を、可塑剤とともに支持体の上面の全面または一部に塗布し、加熱乾燥して粘着剤層を形成した後、さらに必要により剥離フィルムを積層して製造した粘着テープとその製造法に関する。本発明の粘着テープは、安定性に優れ、かつ人体に用いても毒性の少ない粘着テープに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

2-アセトアセトキシエチルメタクリレートと他の(メタ)アクリル系モノマーとを重合して得られる共重合体を、ポリアミン化合物やイソシアネート化合物などの外部架橋剤で架橋された塗料、感圧接着剤、被覆剤は知られていた。(例えば、特許文献1、特許文献2を参照)しかしながら、アセトアセチル基を有する(メタ)アクリル系モノマーと、アセトアセチル基を有しない他の(メタ)アクリル系モノマーを重合して得られる共重合体からなる粘着剤でアセトアセチル基により自己架橋した粘着剤を用いた粘着テープに関する先行技術は見出せなかった。

10

【0003】

【特許文献1】

特開平6-108033号公報

【特許文献2】

特開平7-238203号公報

20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、支持体上に粘着剤層を積層した、ばんそう膏、サージカルテープ、サージカルシート、テーピング用テープ、被覆テープなどに用いられる薬剤不含の貼付後再剥離することができる粘着テープにおいて、該粘着剤層中に多量の可塑剤を含ませることが可能であり、接着性、凝集性、安定性に優れた粘着テープを提供することにある。

【0005】

本発明の粘着テープ製剤の粘着剤層には経皮吸収性の薬剤を含まないが、粘着剤層の硬さ(凝集力)を調節するために可塑剤を配合する。本発明の粘着テープの粘着剤層中に配合する可塑剤は、親油性の油状物質である場合が多く、また可塑剤の配合量は、テープの使用目的によってはかなりの量を配合することもある。

30

従来の非架橋性の粘着剤を用いた粘着テープでは、粘着剤層中に多量の油状物質を保持することが難しく、目的の粘着テープとすることができなかつたり、またはテープ作製後に粘着剤層から油状物質が分離するなどして、粘着剤層中への油状物質の配合量に制限があるなどの問題点があった。

【0006】

この問題点を解決するためにケトン基などの官能基を有するモノマーを重合させた粘着剤に、ポリアミン化合物、イソシアネート化合物、または多価金属キレート化合物などの外部架橋剤によって架橋を施したテープ製剤も検討されてきた。しかしながら、これらの外部架橋剤は、毒性のある化合物である場合があり、ばんそう膏、サージカルテープ、あるいはテーピング用テープのように人の皮膚に用いる場合には、安全性の面から使用するのに制限があった。人の皮膚に用いない場合であっても、外部架橋剤を用いた場合、時間がたつと着色するなど、安定性に問題があった。

40

【0007】

また、外部架橋剤が不要の、自己架橋粘着剤として知られたN-メチロールアクリルアミドは、徐々に有害なホルムアルデヒドが放出されるなどの問題点があり、また2-ヒドロキシエチルアクリレートモノマーを含む共重合体からなる粘着剤は十分な粘着力と凝集力が得られず、容易に油状物質が分離するいわゆるブリーディングが起るために粘着剤中に多量の油状物質を保持させることができないなどの問題点があった。

【0008】

50

また、アセトアセチル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを構成モノマーの一つとして含む共重合体を、ポリアミン誘導体、イソシアネート誘導体および多価金属キレート化合物のような外部架橋剤で架橋した共重合体組成物が、塗料、接着剤、被覆剤として知られていたが、ばんそう膏、サージカルテープ用の粘着テープとしての用途は知られていなかった。そこで、安全性が高く、安定性に優れたテープが求められていた。

【0009】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは上記課題を解決するために研究を重ねた結果、分子内にアセトアセチル基を有する（メタ）アクリル系モノマーと、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、ジアセトンアクリルアミド、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレートおよびヘキサエチレングリコールジメタクリレートからなる群から選ばれる1種または2種以上の（メタ）アクリル系モノマーとを重合して得られる共重合体を非水性溶媒中に含む非水性粘着剤を用いることにより、外部架橋剤を用いることなく、油状の可塑剤などの油状物質を多量に保持させることができることが可能であることを知った。このようにして得られる非水性粘着剤を、可塑剤とともに、支持体または剥離フィルムの上面の全面または一部に塗布した後、加熱乾燥する工程において、溶媒が蒸散するとともに、アセトアセトキシ基が自己架橋して、網目構造を形成して、この網目構造中に可塑剤などの油状物質を保持することが可能となる。

【0010】

原料のアセトアセチル基を有する（メタ）アクリル系モノマーの量を増減することにより、粘着剤の自己架橋度を制御することが可能となり、自己架橋度を調整することによって、粘着剤中への親油性油状物質の配合量を調整することが可能である。粘着剤と可塑剤との配合比を適当に調整することにより、希望する適度な貼着力、凝集力を持たせることができ、再剥離することができる、安定な薬剤不含の粘着テープを得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】**【発明の実施の形態】**

本発明の経皮吸収性薬剤を含まない粘着テープは、ばんそう膏、サージカルテープ、サージカルシート、テーピング用テープ、被覆テープ、被覆シートなどに用いられるものであって、その用途によって形態は異なるが、テープまたはシート状の支持体の上面の全面または一部に粘着剤層を塗布し、ばんそう膏、サージカルテープ、サージカルシートのときは、粘着剤層の上にさらに剥離フィルムやガーゼ等を積層する。また、一部のサージカルテープまたは被覆テープなどは剥離フィルムなしにロール状にしたものを用いることもできる。

【0012】

本発明の経皮吸収性薬剤不含の粘着テープに用いられる非水性粘着剤は、分子中にアセトアセチル基を有する（メタ）アクリル系モノマーと、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、ジアセトンアクリルアミド、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレートおよびヘキサエチレングリコールジメタクリレートからなる群から選ばれる1種または2種以上の（メタ）アクリル系モノマーとを重合して得られる共重合体を、非水性溶媒中に溶解することによって得ることができる。

【0013】

アセトアセチル基を有する（メタ）アクリル系モノマーとしては、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルアクリレート、3-アセトアセトキシプロピルメタクリレート、3-アセトアセトキシプロピルアクリレート、4-アセトアセトキシブチルメタクリレート、4-アセトアセトキシブチルアクリレートなどのようなアセトアセトキシアルキルメタクリレート誘導体あるいはアセトアセトキシアルキルアクリレート誘導体を挙げることができ、この中から1種または2種以上のモノマーを選択し

10

20

30

40

50

て用いることが可能である。好ましくは、2 - アセトアセトキシエチルメタクリレートまたは2 - アセトアセトキシエチルアクリレートを用いる。

【0014】

本発明の共重合体において、アセトアセチル基を有する(メタ)アクリル系モノマーの占める割合は、共重合体の総重量に対して、1重量%~40重量%である。その割合が1重量%より少ないと、油状物質の保持能力が低下して好ましくなく、また40重量%を越えると、網目構造が密になりすぎるために、可塑剤の保持能力が逆に低下するので好ましくない。

【0015】

本発明の粘着テープで十分に粘着力が得られない場合には、粘着剤層中に脂環式炭化水素樹脂やロジンエステルなどの粘着付与剤をさらに配合することも可能である。

10

【0016】

本発明の非水性粘着剤の溶媒は、製造工程中の加熱乾燥工程で揮散する有機溶媒であれば用いることができ、そのような溶媒としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類などの有機溶媒を挙げることができ、その中から1種または2種以上の溶媒を単独で、または混合して用いることができる。

【0017】

本発明の非水性粘着剤は、当該技術分野で周知な方法で製造することができる。具体的には、有機溶剤中にモノマー群を溶解させラジカル開始剤にて重合する方法がもっとも好ましい。

20

【0018】

予め所定の有機溶剤に全量のモノマー群を溶解し、窒素置換後、加熱により重合することも、またモノマー群を分割して逐次溶剤中に投入して重合を行なうことも可能である。この際、有機溶剤中のモノマー濃度は、10重量%~80重量%が好ましい。この濃度が10重量%未満では、高重合度を得られにくく、80重量%を超えると、重合中に生ずる重合熱の制御が難しくなるため好ましくない。重合に使用される有機溶剤は先にあげた有機溶剤の群から選ばれた1種または2種以上の溶剤を用いる。さらには、重合中に同種あるいは別種の溶剤を逐次投入してもよい。

30

【0019】

本発明で使用されるラジカル開始剤は、過酸化物、アゾ系開始剤などから選ばれた化合物又はそれらの混合物が使用でき、その使用量は単量体100重量部に対して、0.001重量部~2.00重量部が好ましく、より好ましくは、0.005重量部~0.1重量部である。

【0020】

具体的な過酸化物としては、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサンなどが挙げられる。また、具体的なアゾ系開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩などが挙げられる。重合温度は、ラジカル開始剤が適度のラジカルを発生する温度であればよく、一般的には50~120が好ましい。

40

【0021】

本発明の非水性粘着剤における残存モノマーの量は、皮膚への刺激性およびテープの安定性のためできる限り少なくすることが好ましい。粘着剤固形分に対して20000ppm以下が好ましい。残存モノマーを低減するために、例えば、重合が完結した後にラジカル開始剤を追加したり、あるいは加圧状態でより高温での処理などを施すことも可能である。

【0022】

本発明粘着剤の共重合体の分子量が大きくなれば粘着性が劣る結果となり、また分子量が

50

小さくなれば凝集力が劣る結果となる。共重合体の分子量は、重量平均分子量で数万～数百万の分子量であればよい。

【0023】

本発明粘着剤の共重合体のガラス転移温度（以下T_gという）も、粘着剤の粘着力、凝集力に与える影響が大きく、T_gが高くなれば粘着剤が硬くなる傾向を示し、低くなれば柔らかくなる傾向にあるため、共重合体のT_gは-60～-5の範囲にあることが好ましい。さらに好ましくは-50～-10である。T_gが-60未満であると可塑剤を添加した場合に粘着剤の凝集力が弱くなりすぎ、一方-5を越えたT_gでは、可塑剤を大量に添加しても粘着力を発現させにくくなる。

【0024】

一般にガラス転移点は、DSC装置による測定や粘弾性の測定などで得ることができる。また、ホモポリマーのガラス転移点から下記式1によって計算によって導いても良い。

【数1】

$$\frac{100}{T_g} = \sum \frac{W_i}{T_{g_i}} \quad (1)$$

（式中、W_iは、i成分の単量体の重量分率（%）、T_{g i}は、i成分のホモポリマーのガラス転移点（°K）を表す。）

【0025】

本発明の粘着テープの粘着剤層に配合する可塑剤としては、一般的に高沸点を有する油状物を用いることができる。例えば、ミリスチン酸イソプロピル、セバチン酸ジエチル、アジピン酸ジイソプロピル、オレイン酸エチル、パルミチン酸イソプロピル、ラウリン酸エチル、パルミチン酸オクチル、ミリスチン酸イソトリデシル、中鎖脂肪酸トリグリセリドなどのような脂肪酸エステル誘導体；ヘキシルドデカノール、オクチルドデカノールのような高級アルコール誘導体；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリ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のようなグリコール類；オリーブ油、ヒマシ油などのような油脂類、を用いることができ、単独でまたは2種以上のものを混合して用いることもできる。なかでもミリスチン酸イソプロピル、またはパルミチン酸イソプロピルが好ましい。可塑剤の配合量は粘着剤層の総重量に対して、50重量%以下であることが好ましく、またさらに好ましい量は10重量%～40重量%である。可塑剤の配合量が50重量%を越えると粘着剤層中に保持することができず、粘着剤層から油状物がもれ出るブリーディングが起るので好ましくない。

【0026】

本発明の粘着テープの粘着剤層は、非水性粘着剤のほかに適量の可塑剤を含ませることにより、適度な粘着力が得られるが、さらに強い粘着力が所望の際には粘着剤層中に粘着付与剤を配合して粘着力をあげることも可能である。粘着付与剤としては、例えば、脂環式飽和炭化水素樹脂やロジンエステル誘導体が好適に用いられる。脂環式飽和炭化水素としてはアルコンP-100（商品名；荒川化学工業製）などがあり、またロジンエステル誘導体としてはエステルガムH（商品名；荒川化学工業製）などがあり、それらの1種または2種以上を混合して用いることが可能である。

【0027】

本発明の粘着テープの粘着剤層中には、粘着剤および可塑剤以外に必要な応じてその他の賦形剤などを配合することも可能である。

【0028】

賦形剤としては、例えば、無水ケイ酸、軽質無水ケイ酸などのケイ素化合物、エチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子、ジブチルヒドロキソトルエンなどの抗酸化剤、カオリン、酸化チタンなどの粉末があり、その他

10

20

30

40

50

香料、着色料などを許容できる範囲内で添加することができる。

【0029】

本発明の粘着テープの支持体としては、特に限定されず、使用目的に応じて、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどの伸縮性または非伸縮性の織布、不織布、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エチレン酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルなどのフィルム、あるいはウレタン、ポリウレタンなどの発泡性フィルムを用いることができ、これらは単独あるいは積層されたもののいずれでもよい。

【0030】

本発明の粘着テープに用いる剥離フィルムとしては、保存中の粘着剤層を保護するものであって、テープ製剤を使用するときには剥離して用いるもので、紙、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリウレタン、金属箔の薄いフィルムまたはそれらの素材を組合せた積層構造のフィルムや、粘着剤層に接着する表面にシリコン処理したフィルム、あるいはフィルム表面にアルミニウムなどの金属を蒸着させたフィルムも用いることができる。

【0031】

本発明の粘着テープは、非水性粘着剤、可塑剤、および必要に応じて賦形剤を含む液を、支持体の上面の全面または必要な部分に塗布した後、加熱乾燥して粘着剤層を形成した後、剥離フィルムを必要とするシート状のものについては、粘着剤層の上にさらに剥離フィルムを積層することによって製造することができる。また、ばんそう膏としての用途には、粘着剤層の中央の一部にガーゼ等を貼付し、その上から剥離フィルムを積層する。また、ロール状のものについては加熱乾燥工程後で粘着剤層面を内面にして円筒状の芯材に巻きつけてロール状にすることによって製造することができる。

【0032】

また本発明の粘着テープは、非水性粘着剤、可塑剤、および必要に応じて賦形剤を含む液を剥離フィルムの表面の全面または一部に塗布した後、同様に乾燥し粘着剤層を形成した後、さらに支持体を粘着剤層の上面に積層することによっても製造することも可能である。

【0033】

本発明の粘着テープを製造する工程で、加熱乾燥する温度は、溶媒が揮散し、かつ架橋反応が起こる温度以上であればよく、加熱乾燥温度は好ましくは40～150であり、40より低い温度であると溶媒が完全に揮散しなくなることがあり好ましくなく、また150より高い温度では可塑剤等の分解が起こるため好ましくない。

【0034】

【実施例】

以下に実施例に基づいて、本発明の粘着テープ製剤について、さらに具体的に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

【0035】

参考例1 非水性粘着剤1の製造

ジムロート氏冷却器、温度計、窒素ガス吹き込み管および攪拌翼を備えた2リットルの4つ口フラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート(以下2EHAと略す)157.5g、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート(以下AAEMと略す)35g、ジアセトンアクリルアミド(以下DAAMと略す)80.5g、メチルメタクリレート(以下MMAと略す)76gを仕込み、溶剤として酢酸エチル525gを加えて均一になるまで溶解した。100ml/分の流量の窒素ガスを吹き込みながら75℃まで昇温した。75℃で30分間維持した後、開始剤として過酸化ベンゾイル0.21gを5gの酢酸エチルに溶解して添加し、外温を85℃に設定した。開始剤投入後、3、5、7時間後にトルエン300gを3回100gづつ分割して投入した。重合中は、100ml/分の流量の窒素ガスを吹き込み続けた。最後のトルエン投入から12時間後に、過酸化ベンゾイル0.35gを追加触媒として投入し、その後、外温設定を95℃にして12時間、熱処理した後に冷却して非水性粘着剤1を得た。

【0036】

(非水性粘着剤1の物性)

溶液粘度(B型粘度計で測定) : 30000 mPa・s

固形分(150 × 1時間処理) : 28.5%

残存モノマー : 2EHA ; 300 ppm、AAEM 20 ppm、DAAM 1000 ppm、MMA 150 ppm (HPLCにて測定)

【0037】

参考例2~10 非水性粘着剤2~10

参考例1と同様な方法で非水性粘着剤2~10の非水性の粘着剤を製造した。製造した粘着剤を表1に示す。

【0038】

【表1】

表1 非水性粘着剤

参考例	モノマー							溶媒	計算 Tg値
	AAEM	DAAM	MMA	2EHA	BA	DEGME	TEGMA		
1	10.0	23.1	21.8	45.1				EtOAc, トリエ	-12.3
2	29.9		24.9	22.5	22.5	0.2		EtOAc, トリエ	-15.0
3	0.1		28.9	35.4	35.4	0.2		EtOAc, トリエ	-32.2
4	1.0		29.0	34.8	35.0	0.2		EtOAc, トリエ	-31.6
5	5.0		25.0	34.8	35.0	0.2		EtOAc, トリエ	-33.7
6	10.0		10.0	40.0	39.8	0.2		EtOAc, トリエ	-47.6
7	10.0	22.9	21.8	45.0			0.3	EtOAc, トリエ	-12.0
8	20.0		20.0	29.8	30.0	0.2		EtOAc, トリエ	-29.3
9	30.0		25.0	22.4	22.4	0.2		EtOAc, トリエ	-15.0
10	40.0		19.9	20.0	19.9	0.2		EtOAc, トリエ	-27.5
比較例1	0	23.1	25.2	25.8	25.8	0.1		EtOAc, トリエ	-9.2
比較例2	0		25.8	37.1	37.1			EtOAc, トリエ	-36

AAEM: 2-アトアトキシエチルメタクリレート; DAAM: ジアトアクリルアミド; MMA: メチルメタクリレート; 2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート; BA: nブチルアクリレート; DEGME: ジエチルグリコールジメタクリレート; TEGMA: テトラエチルグリコールジメタクリレート; EtOAc: 酢酸エチルモノマーの欄の数値は、乾燥共重合体の総重量を100としたときの、各モノマーの重量%を示す。

【0039】

次に本発明の粘着テープの製造法を示す。

実施例1 粘着テープ1の製造

ねじロビンに参考例1の粘着剤1を40.19g量りとり、次いでミリスチン酸イソプロピル0.6gを量り、ビン中で1時間以上攪拌した。乾燥した後の被膜重量が1g/70cm²となるように、コーティング試験機(LTE-S、Wener Mathis AG社)を用いて、支持体(ポリエステルフィルム)上に本液を塗膏・乾燥した後、ライナー(シリコン処理が施されたポリエステルフィルム)のシリコン面が粘着剤と接するように被覆し、粘着テープ1を得た。

【0040】

実施例2 粘着テープ2の製造

ねじロビンに参考例1の粘着剤1を37.19g量りとり、次いで可塑剤のミリスチン酸イソプロピル1.18gを量りとり、1時間以上攪拌した。乾燥した後の被膜重量が1g/70cm²となるように、コーティング試験機(LTE-S、Wener Mathis AG社)を用いて、支持体(ポリエステルフィルム)上に本液を塗膏・乾燥した後、ライナー(シリコン処理が施されたポリエステルフィルム)のシリコン面が粘着剤と接するように被覆し、粘

10

20

30

40

50

着テープ2を得た。

【0041】

実施例3～21 粘着テープ3～21の製造

所要の粘着剤と可塑剤を用いて、実施例2に示した方法に準じて行い、実施例3～21の粘着テープを製造した。

【0042】

比較例3、4、5 比較例粘着テープ3、4、5の製造

アセトアセトキシ基を有する(メタ)アクリル系モノマーを含まない比較例1、2の非水性粘着剤と市販のアクリル型溶剤型粘着剤S-3403(商品名アロンタックS-3403;東亜合成)、および可塑剤としてミリスチン酸イソプロピルを用いて、実施例2と同様な方法で行い、比較例3～5の比較例粘着テープを製造した。

10

【0043】

【表2】

表2 粘着テープ

実施例	モノマー						溶媒	可塑性	貼着力	凝集力	
	AAEM	DAAM	MMA	2EHA	BA	DEGMA					TEGMA
1	10.0	23.1	21.8	45.1			EtOAc, NPr	IPM 5	○	○	
2	10.0	23.1	21.8	45.1			EtOAc, NPr	IPM 10	○	○	
3	10.0	23.1	21.8	45.1			EtOAc, NPr	IPM 20	○	○	
4	10.0	23.1	21.8	45.1			EtOAc, NPr	IPM 30	○	○	
5	10.0	23.1	21.8	45.1			EtOAc, NPr	IPM 40	○	○	
6	10.0	23.1	21.8	45.1			EtOAc, NPr	IPP 20	○	○	
7	10.0	23.1	21.8	45.1			EtOAc, NPr	HD 20	○	○	
8	10.0	23.1	21.8	45.1			EtOAc, NPr	DES 20	○	○	
9	10.0	23.1	21.8	45.1			EtOAc, NPr	DPA 20	○	○	
10	10.0	23.1	21.8	45.1			EtOAc, NPr	MFTG 20	○	○	
11	10.0	23.1	21.8	45.1			EtOAc, NPr	PETA 20	○	○	
12	10.0	23.1	21.8	45.1			EtOAc, NPr	ヒマ油 20	○	○	
13	29.9		24.9	22.5	22.5	0.2	EtOAc, NPr	IPM 20	○	○	
14	0.1		28.9	35.4	35.4	0.2	EtOAc, NPr	IPM 20	○	△	
15	1.0		29.0	34.8	35.0	0.2	EtOAc, NPr	IPM 20	○	○	
16	5.0		25.0	35.0	35.0	0.2	EtOAc, NPr	IPM 20	○	○	
17	10.0		10.0	40.0	39.8	0.2	EtOAc, NPr	IPM 20	○	○	
18	10.0	22.9	21.8	45.0		0.3	EtOAc, NPr	IPM 20	○	○	
19	20.0		20.0	29.8	30.0	0.2	EtOAc, NPr	IPM 20	○	○	
20	30.0		25.0	22.4	22.4	0.2	EtOAc, NPr	IPM 20	○	○	
21	40.0		19.9	20.0	19.9	0.2	EtOAc, NPr	IPM 20	○	○	
比較例3	0	23.1	25.2	25.8	25.8	0.1	EtOAc, NPr	IPM 20	○	×	
比較例4	0		25.8	37.1	37.1		EtOAc, NPr	IPM 20	○	×	
比較例5		アクリル系溶剤型粘着剤 S-3403(商品名 プロタック S-3403 東亜合成)							IPM 20	○	×

AAEM: 2-アトキシエチルメタクリレート; DAAM: ジアトキシエチルメタクリレート; MMA: メチルメタクリレート; 2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート; BA: n-ブチルアクリレート; TEGMA: テトラエチルゲリルメタクリレート;
 EtOAc: 酢酸エチル; IPM: ミリスチン酸n-ブチル; IPP: パルミチン酸n-ブチル; HD: ヘキシルデカノール; DES: セバチン酸ジエチル; DPA: ジブチルジペンテノール; MFTG: 中鎖脂肪酸トリグリセリド
 モノマーの欄の数値は、乾燥共重合体の総重量を100としたときの各モノマーの重量%を示す。可塑性の欄の数値は、粘着剤層の総重量を100としたときの
 各可塑性の重量%を示す。

【0044】

試験例1 粘着剤と油状物質との相溶性、粘着剤の貼着力、凝集力の評価
 表2に示した実施例1~21の粘着テープ、および比較例3~5の粘着テープを用い、下記の方法で粘着剤と油状物質との相溶性、粘着剤の貼着力、凝集力の評価を実施した。結

果を表 2 に示した。

【 0 0 4 5 】

1) 粘着剤と油状物質との相溶性の評価

粘着テープのライナーを剥がし、ライナーの表面に液状の物質が付着していないことを光学顕微鏡を用いて観察した。

評価基準

○ : ライナー表面上に液状物質なし

× : ライナー表面上に液状物質あり

【 0 0 4 6 】

2) 粘着テープの貼着力の評価

10

粘着テープのライナーを剥がしたあと、粘着剤面を指で触り、下記の評価基準に基づいて評価する。

○ : (優) スチレン - イソブレン - スチレン共重合体を使用したモーラステープ (商品名 : 久光製薬)、ヤクバン (商品名 : 三笠製薬) と同程度の貼着力

○ : (良) 天然ゴムラテックスを使用したセラスター (商品名 : 山之内製薬)、ファルジー (商品名 : 沢井製薬) と同程度の貼着力

× : (不良) 市販品以下の貼着力

- : 凝集力が著しく低いため (半固形の状態) 評価不能

【 0 0 4 7 】

3) 粘着テープの凝集力 (硬さ) の評価

20

粘着テープの剥離ライナーを剥がし、粘着剤面を指で触り、下記の評価基準に基づいて評価する。

評価基準

○ : (優) 天然ゴムラテックスを使用したセラスター (商品名 : 山之内製薬)、ファルジー (商品名 : 沢井製薬) と同程度の凝集力 (固さ)

○ : (良) スチレン - イソブレン - スチレン共重合体を使用したモーラステープ (商品名 : 久光製薬)、ヤクバン (商品名 : 三笠製薬) と同程度の凝集力

× : (不良) 市販品以下の凝集力

【 0 0 4 8 】

本発明のアセトアセトキシ基を有する (メタ) アクリル系モノマーを含む実施例 1 ~ 2 1 の粘着テープは、非水性粘着剤と可塑剤との相溶性、貼着力、凝集力いずれも優れた評価が得られたのに反し、アセトアセトキシ基を有する (メタ) アクリル系モノマーを含まない比較例 3、4 の粘着テープは、粘着剤と可塑剤との相溶性は、本発明のテープとほぼ同様優れていたが、貼着力、凝集力は、本発明の粘着テープに比して、劣る効果であった。

30

【 0 0 4 9 】

比較例 6 架橋型粘着テープ 6 の製造

実施例 1 7 の粘着剤、可塑剤としてミリスチン酸イソプロピルを用い、これとともに外部架橋剤としてアジポイルジヒドラジドを追加して、実施例 2 の方法と同様に行い、比較例 6 の架橋型粘着テープ 6 を製造した。

【 0 0 5 0 】

40

比較例 7 架橋型粘着テープ 7 の製造

外部架橋剤としてグリシン亜鉛キレート剤を用いる他は、比較例 6 と同様にして、架橋型粘着テープ 7 を製造した。

【 0 0 5 1 】

試験例 2 安定性試験

粘着テープの剥離ライナーを剥がし、粘着剤層表面の色度を色彩色差計を用いて測定し、製剤作製直後と 6 0 - 2 ヶ月保存後の製剤の色調変化を下記の式で算出した。白 - 黒の程度を示す L - スケール、赤 - 緑の程度を示す a - スケール、青 - 黄の程度を示す b - スケールで表す。色調変化の程度は、各スケールの差の二乗和の平方根 $E = ((a)^2 + (b)^2 + (L)^2)^{1/2}$ で表す。

50

【 0 0 5 2 】

実施例 15 ~ 21 の本発明の粘着テープと、比較例 6、7 の架橋型粘着テープを用いて、試験例 2 の 60 で 2 ヶ月後の色調の変化を指標として、安定性試験を実施し、その結果を表 3 に示した。

【 0 0 5 3 】

【表 3】

表 3 粘着テープの安定性

	粘着剤	可塑剤 (量)	架橋剤 (量)	変色 (ΔE)
実施例 15	参考例粘着剤 4	IPM 20	—	1.2
実施例 16	参考例粘着剤 5	IPM 20	—	1.3
実施例 17	参考例粘着剤 6	IPM 20	—	0.7
実施例 18	参考例粘着剤 7	IPM 20	—	0.8
実施例 19	参考例粘着剤 8	IPM 20	—	0.4
実施例 20	参考例粘着剤 9	IPM 20	—	1.0
実施例 21	参考例粘着剤 10	IPM 20	—	0.8
比較例 6	参考例粘着剤 6	IPM 20	ADH 0.1	2.9
比較例 7	参考例粘着剤 6	IPM 20	Zn 0.1	3.7

IPM: ミリスチン酸イソプロピル; ADH: アジポイルジヒドラジド;

Zn: グリシン-亜鉛キレート剤

可塑剤、架橋剤の数値は、粘着剤層の乾燥総重量を 100 としたときの各重量%を示す。

【 0 0 5 4 】

本発明のアセトアセトキシ基を有する (メタ) アクリル系モノマーを含む外部架橋剤による架橋をしていない粘着テープ 15 ~ 21 の 60、2 ヶ月保存後の変色は、比較例 6、7 の外部架橋剤を用いて架橋した架橋型粘着テープの変色よりも少なく、安定性に優れていた。

【 0 0 5 5 】

試験例 3 累積皮膚刺激試験 (ウサギ)

前日までにウサギの背部被毛を電気バリカンを用いて刈毛し、試験に用いた。ウサギ又はモルモットの背部に、製剤を適用し、不浸透油紙をのせ、その上を不織布粘着性包帯 (メッシュポア、ニチバン) で貼付固定し、適用部全体をガーゼで覆い、粘着性布伸縮包帯 (エラストポア、ニチバン) で被覆した。6 時間後に被験製剤を除去し、適用部位を微温湯を湿らせた脱脂綿で軽く拭き取り、30 分間放置した後、適用部を観察した。観察終了後、同一部位に被験製剤を適用し、同様の操作を 7 日間繰り返した。適用部を観察し、下記の Draize の評価基準に基づいて採点した。

【 0 0 5 6 】

Draize の評価基準

A: 紅斑及び痂皮形成

紅斑なし 0; ごく軽度の紅斑 1; 明らかな紅斑 2;

中等度から強度の紅斑 3; 強度の紅斑から軽度の痂皮形成 4

B: 浮腫形成

浮腫なし 0; ごく軽度の浮腫 1; 軽度の浮腫 2;

中等度の浮腫 (約 1mm 隆起) 3; 強度の浮腫 4

【 0 0 5 7 】

日本薬局方ばんそう膏と、表 2 に示した本発明の実施例 18 の粘着テープを用いて、試験例 3 に示す 7 日間の累積皮膚刺激試験を実施し、ウサギ皮膚皮膚刺激スコアを求めた。その結果、本発明の実施例 18 の粘着テープの第 7 日目のスコアは 0.20 に対し、日本薬

局方ばんそう膏のスコアは1.80であり、本発明の粘着剤のウサギ皮膚に対する皮膚刺激は少なく、安全性が高いことが示された。結果を表4に示す。

【0058】

【表4】

表4 ウサギ7日間累積皮膚刺激性試験（平均スコア）

	平均スコア（7日目）
日本薬局方ばんそう膏	1.80
実施例18 粘着テープ	0.20

10

平均スコア数は下記の式より算出した。

$$\text{平均スコア} = [(\text{発赤スコアの総点}) + (\text{浮腫スコアの総点})] / 5$$

【0059】

【発明の効果】

本発明のアセトアセチル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを構成モノマーの一つとして含む共重合体の非水性粘着剤は加熱乾燥する工程において、溶媒が蒸散するとともにアセトアセチル基が自己架橋して網目構造を形成して、この網目構造中に可塑剤等の油状を多く含むことができる。本発明においては、粘着剤の架橋剤として、ポリアミン誘導体、イソシアネート化合物および多価金属キレート化合物等を使用しないので、毒性の心配が無く、また皮膚を刺激したりすることがない。本発明の粘着テープは、貼着力、凝集力が優れ、かつ皮膚刺激性も少なく安全性に優れているので、粘着テープに適している。

20

フロントページの続き

(72)発明者 小林 孝行
埼玉県春日部市南栄町8番地1 埼玉第一製薬株式会社内

審査官 木村 伸也

(56)参考文献 特開平06-108033(JP,A)
特開2004-097730(JP,A)
特開2004-035533(JP,A)
特表2002-535475(JP,A)
特開2002-272831(JP,A)
特開平07-268208(JP,A)
特開平07-238203(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 7/02 - 7/04
C08F 20/02 - 20/60
C09J 133/00 - 133/26