

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-13132

(P2009-13132A)

(43) 公開日 平成21年1月22日(2009.1.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>A 6 1 K 9/70 (2006.01)</b>	A 6 1 K 9/70 4 0 1	4 C 0 7 6
<b>A 6 1 F 13/02 (2006.01)</b>	A 6 1 F 13/02 3 1 0 J	
<b>A 6 1 K 47/34 (2006.01)</b>	A 6 1 K 47/34	
<b>A 6 1 K 47/14 (2006.01)</b>	A 6 1 K 47/14	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2007-178677 (P2007-178677)	(71) 出願人	000000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成19年7月6日(2007.7.6)	(72) 発明者	谷口 修平 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社 カネカ大阪工場内
		(72) 発明者	後藤 正興 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社 カネカ大阪工場内
		(72) 発明者	佐藤 匡生 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会 社カネカ高砂工業所内
		Fターム(参考)	4C076 AA74 BB31 CC50 DD45E EE23G EE27G FF15 FF17

(54) 【発明の名称】 皮膚貼付用粘着シートおよび経皮吸収製剤

(57) 【要約】

【課題】 本発明の粘着シートによればこれまでの粘着シートに比較して皮膚刺激性が小さく、皮膚への濡れ性、なじみが良好で、十分な量の薬剤を含有させることが出来る粘着シートを提供する。

【解決手段】 支持体上に粘着剤組成物層が形成された皮膚貼付用の粘着シートであって、該粘着剤組成物層が

(A) 末端に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリエーテル系重合体

(B) 分子中に1~10個のヒドロシリル基を有する化合物

(C) ヒドロシリル化触媒

からなる混合物を硬化してなり、重合体(A)が少なくとも2種類以上の重合体より構成されることを特徴とする皮膚貼付用の粘着シート。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体上に粘着剤組成物層が形成された皮膚貼付用の粘着シートであって、該粘着剤組成物層が

(A) 末端に少なくとも 1 個のアルケニル基を有するポリエーテル系重合体

(B) 分子中に 1 ~ 10 個のヒドロシリル基を有する化合物

(C) ヒドロシリル化触媒

からなる混合物を硬化してなり、重合体 (A) が少なくとも 2 種類以上の重合体より構成されることを特徴とする皮膚貼付用の粘着シート。

## 【請求項 2】

重合体 (A) のポリエーテル系重合体がポリオキシプロピレンであることを特徴とする請求項 1 に記載の粘着シート。

## 【請求項 3】

サイズ排除クロマトグラフィーで測定した重合体 (A) のポリスチレン換算数平均分子量が 3000 ~ 50000 である請求項 1 ~ 2 に記載の粘着シート。

## 【請求項 4】

重合体 (A) を構成する 2 種類以上の重合体のうち少なくともひとつが、末端に 1 個のアルケニル基を有するポリエーテル系重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 に記載の粘着シート。

## 【請求項 5】

重合体 (A) を構成する末端に 1 個のアルケニル基を有するポリエーテル系重合体の含有分率が 0.1% ~ 70% であることを特徴とする請求項 4 に記載の粘着シート。

## 【請求項 6】

ヒドロシリル化触媒 (C) が白金 - ビニルシロキサン錯体であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の粘着シート。

## 【請求項 7】

粘着剤組成物層が、さらに、

(D) 有機液状成分

を含有する混合物を硬化してなることを特徴とする請求項 1 ~ 6 に記載の粘着シート。

## 【請求項 8】

液状成分 (D) が脂肪酸エステルであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 に記載の粘着シート。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 に記載の粘着シートに、生理活性物質を含有してなる経皮吸収製剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、皮膚面に貼付して皮膚面の保護や治療に用いる粘着シート、および皮膚を通して生理活性物質を生体内に投与し、各種疾患の治療や予防を行うための粘着シート型の経皮吸収製剤に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

サージカルテープや絆創膏、創傷治癒用のフィルムドレッシング材、ハイドロコロイド材あるいは心電図測定用ベース材等のように、医療分野では種々の形態で粘着シートが用いられている。また、皮膚面を通して疾患治療用や予防用の生理活性物質を生体内へ投与するための粘着シートとしては、不織布やプラスチックフィルムなどの支持体の片面に接着剤層を形成した粘着シートが提案されている。これら皮膚貼付用に用いられる粘着シートとしては、接着性および透湿性に優れたアクリル系粘着剤が用いられている。ところが、アクリル系粘着剤は接着力が強いため、皮膚から剥離する際に痛みを与え、皮膚の角質層に損傷を与えることがあった。また、アクリル系重合体は、有機溶媒等を用いて粘度を

10

20

30

40

50

調整した後に、例えば、支持体基材や剥離紙へ塗布されるのが一般的である。粘度調整に使用した有機溶媒等は、塗布後に揮発除去されるが、完全に除去することは難しく、粘着剤の中に残留した有機溶媒が皮膚から体内に吸収されて発疹等の炎症を引き起こすことがある。

【 0 0 0 3 】

このような皮膚に対する物理的刺激を低減させ、かつ有機溶媒を用いない粘着剤としてオキシアルキレン系重合体を用いる粘着剤である、ウレタン架橋を用いた粘着剤が知られている（例えば、特許文献 1、2）。前記粘着剤は、透湿性、吸水性等に優れた特性を有することが報告されているが、ウレタン架橋を用いるため、硬化速度の調整が困難であったり、未反応のイソシアネートが有する毒性が危惧される。

ヒドロシリル化架橋を用いた粘着剤が提案されている（例えば、特許文献 3）。上記粘着剤では未反応のイソシアネートによる毒性も危惧されなく、また、透湿性が高いため皮膚のムレ等の刺激性が低減された粘着剤が提案されている。しかしながら、上記粘着剤では、皮膚に対する接着力が十分でなく、長時間の皮膚貼付に適さないことがある。特に、生理活性物質の投与を目的とした粘着シートにおいては、皮膚への接着力が低いことは治療効果への影響が懸念される。

【特許文献 1】特開平 7 - 3 1 0 0 6 6

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 6 0 4 5 6

【特許文献 3】特開 2 0 0 5 - 1 1 0 8 7 5

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

本発明の目的は、有機溶剤を用いない、皮膚への濡れ性、なじみが良好でかつ、皮膚接着性に優れた皮膚貼付用の粘着シートを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

そこで、本発明者らは上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、以下のような特徴のある本発明を完成した。

【 0 0 0 6 】

すなわち本発明は、支持体上に粘着剤組成物層が形成された皮膚貼付用の粘着シートであって、該粘着剤組成物層が

(A) 末端に少なくとも 1 個のアルケニル基を有するポリエーテル系重合体

(B) 分子中に 1 ~ 1 0 個のヒドロシリル基を有する化合物

(C) ヒドロシリル化触媒

からなる混合物を硬化してなり、重合体 (A) が少なくとも 2 種類以上の重合体よりなることを特徴とする皮膚貼付用の粘着シートに関する。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明の粘着シートによればこれまでの粘着シートに比較して皮膚刺激性が小さく、皮膚への濡れ性、なじみが良好で、十分な接着性を有し、十分な量の薬剤を含有させることが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 8 】

以下本発明について詳細に説明する。

本発明は支持体上に少なくとも一層の粘着剤層が設けられてなる。

【 0 0 0 9 】

本発明の粘着シートに用いる支持体は、硬化前の粘着剤組成物を保持し得るものであれば特に限定はない。支持体の材料としては、ポリエーテルウレタン等のウレタン系ポリマー、ポリエーテルアミド等のアミド系ポリマー、ポリアクリレート等のアクリル系ポリマー、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等のオレフィン系ポ

10

20

30

40

50

リマー、ポリエーテルポリエステル等のエステル系ポリマー等が例示される。支持体は、単層であっても複数の層からなる積層体でもよく、積層体の場合には、各層が同一材料からなるものでも、異なる種類の材料からなるものでもよい。皮膚貼付中に蒸れ等が生じないように、支持体の材料を、不織布、織布等の布、水蒸気透過性のポリマーシートから選択することが好ましい。さらには同じ理由で基材に適宜穿孔を設けてもよい。基材の厚みは特に限定されず、目的や用途に応じて適宜選択することができ、 $10 \sim 5000 \mu\text{m}$  が例示される。

#### 【0010】

支持体の上に積層される粘着剤組成物は(A)末端に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリエーテル系重合体(B)分子中に1~10個のヒドロシリル基を有する化合物(C)ヒドロシリル化触媒からなる混合物を硬化してなり、重合体(A)が少なくとも2種類以上の重合体からなる。

10

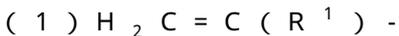
#### 【0011】

重合体(A)を構成する2種類以上の重合体は、それぞれ末端に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリエーテル系重合体である。アルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素-炭素二重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。アルケニル基としては、炭素数が好ましくは2~20個、より好ましくは2~6個の脂肪族不飽和炭化水素基(例:ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等)、炭素数が好ましくは3~20個、より好ましくは3~6個の環式不飽和炭化水素基(例:シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等)、メタクリル基等が挙げられる。

20

#### 【0012】

合成反応上、容易に行える点から、好ましいアルケニル基には、以下の(1)、(2)が挙げられる。下記式において、 $R^1$  および  $R^2$  は水素原子または炭素数1~10の炭化水素基であり、好ましくは水素原子またはメチル基である。



重合体(A)を構成する2種類以上のポリエーテル系重合体は、いずれも、1分子中に平均して少なくとも1個、好ましくは1~5個、より好ましくは1~3個、さらに好ましくは1~2個のアルケニル基を有する。重合体(A)を構成するポリエーテル系重合体1分子中のアルケニル基の数が平均して1個未満では硬化性が不十分になり、また1分子中に含まれるアルケニル基の数が多すぎると網目構造が密になるため、粘着特性が低下する傾向にある。

30

#### 【0013】

重合体(A)を構成するポリエーテル系重合体の典型例としては、一般式( $-\text{R}^3-\text{O}-$ )で表される繰り返し単位からなるポリオキシアルキレン系重合体が挙げられる。ここで、 $-\text{R}^3-$  は、2価のアルキレン基である。粘着特性、皮膚刺激性、皮膚への濡れ性から、重合体(A)を構成するポリエーテル系重合体の好ましい主鎖はポリオキシプロピレンである(すなわち、上記 $-\text{R}^2-$  が $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ である)。また、入手上、作業性の点からも好ましい。上記ポリエーテル系重合体は、1種類の繰り返し単位からなるものであっても、複数の繰り返し単位からなるものであってもよい。上記ポリエーテル系重合体は、直鎖状の重合体であってもよいし、分岐を有する重合体であってもよい。

40

#### 【0014】

重合体(A)を構成するポリエーテル系重合体は、いずれもアルケニル基以外の部分はすべてポリエーテル骨格からなることが好ましいが、それ以外の構造単位を含んでもよい。その場合、重合体(A)を構成するポリエーテル系重合体は、いずれも重合体に占めるポリエーテル骨格の総和が、80重量%以上であることが好ましく、より好ましくは90重量%以上である。

#### 【0015】

室温での作業性がよく、良好な粘着特性が得られる点から、重合体(A)を構成するポ

50

リエーテル系重合体は、いずれも数平均分子量が3000~50000であることが好ましく、6000~50000であることがより好ましく、10000~30000であることが特に好ましい。数平均分子量が3000未満のものでは、得られる硬化物が脆くなる傾向があり、逆に数平均分子量が50000を超えると、高粘度になって作業性が低下する傾向にある。上記分子量は、GPCで測定されるポリスチレン換算数平均分子量である。アルケニル基のポリエーテル系重合体への結合様式は特に限定はなく、アルケニル基の直接結合、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、ウレア結合等が例示される。

#### 【0016】

重合体(A)を構成する、末端に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリエーテル系重合体の製造方法は特に限定なく、例えば、ポリエーテル系重合体を得た後にアルケニル基を導入する方法が例示される。この場合、ポリエーテル系重合体は種々の公知の製造法を適用することができ、さらに市販のポリエーテル系重合体を用いてもよい。また、ポリエーテル系重合体にアルケニル基を導入する方法もまた公知であり、例えば、アルケニル基を有するモノマー(例:アリルグリシジルエーテル)とポリエーテル系重合体を合成するためのモノマーとを共重合させる方法や、官能基(例:水酸基、アルコキシド基)を所望の部分(主鎖の末端等)に予め導入しておいたポリエーテル系重合体に、当該官能基に対して反応性を有する官能基とアルケニル基とを両方有する化合物(例:アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリル酸クロライド等)を反応させる方法等が挙げられる。

10

20

#### 【0017】

重合体(A)において、末端に1個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体の、含有分率は、重合体(A)全量に対し、0.01%~80%が好ましく、0.1%~70%であることが特に好ましい。含有分率が0.01%以下である場合は、良好な粘着特性が得にくく、含有分率が80%を超える場合は、適当な架橋構造が得にくく、硬化不十分となる。

#### 【0018】

化合物(B)は、分子中に1~10個のヒドロシリル基を有する化合物である。ヒドロシリル基とはSi-H結合を有する基を意味する。本発明においては、同一ケイ素原子(Si)に水素原子(H)が2個結合している場合は、ヒドロシリル基2個と計算する。化合物(B)の、ヒドロシリル基以外の化学構造は特に限定はない。滴定によって得られるSiH基価から算出される化合物(B)の数平均分子量は、好ましくは400~3000であり、より好ましくは500~1000である。数平均分子量が低すぎると加熱硬化時に揮発し易く、十分な硬化物が得られ難い傾向にあり、高すぎると硬化速度が遅くなる傾向にあるためである。

30

#### 【0019】

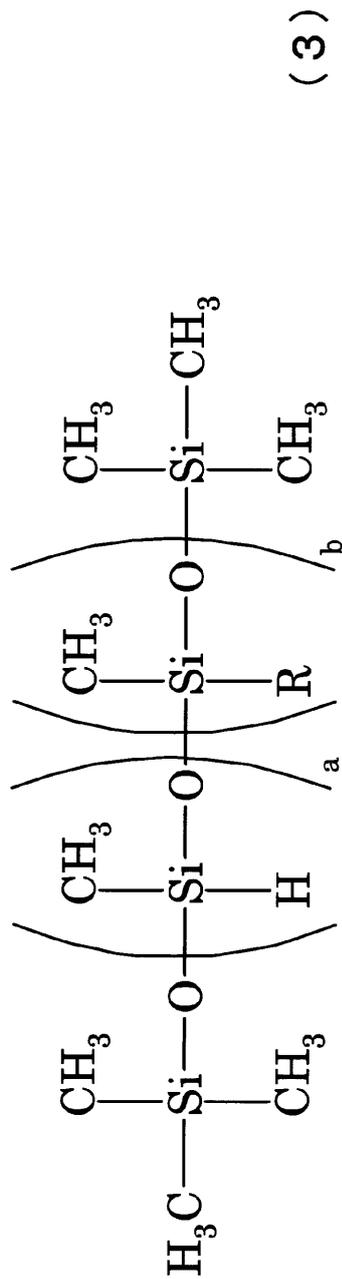
化合物(B)1分子に含まれるヒドロシリル基の個数は、1~10個であり、好ましくは2~8個である。ヒドロシリル基が2個以上であれば、硬化の際に複数の重合体(A)分子を架橋することができ、経皮吸収剤として好ましい凝集力を発現し、皮膚へ貼付して剥離した時に糊残り等が起こり難くなる。但し、ヒドロシリル基の数が多すぎると、架橋が密になりすぎて、経皮吸収剤として皮膚粘着力、タック感等の粘着物性が低下しやすくなる。なお、架橋の粗密は、重合体(A)の主鎖たるポリエーテル部同士間の粗密に影響し、さらには経皮吸収剤全体の透湿性にも影響を及ぼす。よって、粘着特性とのバランスを考慮して化合物(B)のヒドロシリル基の数を選択すべきである。また化合物(B)は単独で用いてもよいし、2種類以上併用してもよい。化合物(B)は、重合体(A)を構成する、2種類以上のポリエーテル系重合体のいずれとも良好に相溶するものが好ましい。原材料の入手のし易さや、重合体(A)への相溶性の面から、好適な化合物(B)として、有機基で変性されたオルガノヒドロジェンシロキサンが例示される。オルガノヒドロジェンシロキサンの典型例は、下記式(3)で表される化合物である。

40

#### 【0020】

50

【化 1】



上記式(3)のaの値が分子中のヒドロシル基の数の数と一致する。a + bの値は特に限定はないが好ましくは2 ~ 50である。Rは主鎖の炭素数が2 ~ 20の炭化水素基である。上記式(3)の化合物は、未変性のメチルヒドロジェンシリコーンを変性してRを導入することにより得ることができる。未変性のメチルヒドロジェンシリコーンとは、上記(3)においてRが全てHである化合物に相当し、株式会社シーエムシー発行(1990.1.31)の「シリコーンの市場展望 - メーカー戦略と応用展開 -」にも記載されているように、各種変性シリコーンの原料として用いられている。Rの導入のための有機化合物としては、 $\alpha$ -オレフィン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アリルアルキルエーテル、アリルアルキルエステル、アリルフェニルエーテル、アリルフェニルエステル等が挙げられる。変性のために加える上述の有機化合物の量によって、変性後の分子中のヒドロシル基の数を調節することができる。

【0021】

10

20

30

40

50

粘着剤層を形成するための粘着剤組成物における重合体(A)を構成する、2種類以上のポリエーテル系重合体と化合物(B)の量の比は、すべての重合体(A)に由来するアルケニル基の総量に対する、化合物(B)に由来するヒドロシリル基の総量によって表現される。粘着剤組成物中のアルケニル基の総量1モルあたりのヒドロシリル基の総量の大小によって、硬化後の架橋密度の高低がきまる。適度な粘着性付与と糊残りの減少等とのバランスを考慮すると、アルケニル基の総量1モルあたりのヒドロシリル基の総量は、好ましくは0.1~5.0モルであり、より好ましくは0.4~4.0モルである。

#### 【0022】

触媒(C)であるヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、ヒドロシリル化反応を促進するものであれば任意のものを使用できる。具体的には、塩化白金酸、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3,-テトラメチルジシロキサン錯体や白金-1,3,5,7-テトラビニル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン錯体)、白金-オレフィン錯体(例えば、 $Pt_x(ViMe_2SiO_2SiMe_2Vi)_y$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_z$ (但し、x、y、zは正の整数を示す))等が例示される。これらのうちでも、触媒の活性の点からは、強酸の共役塩基を配位子として含まない白金錯体触媒が好ましく、白金-ビニルシロキサン錯体がより好ましく、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3,-テトラメチルジシロキサン錯体または白金-1,3,5,7-テトラビニル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン錯体が特に好ましい。

10

#### 【0023】

触媒(C)の量は特に制限はないが、すべての重合体(A)のアルケニル基の総量1モルに対して、好ましくは $5 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-3}$ モルであり、より好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3}$ モルである。上記範囲内であれば、適切な硬化速度、安定な硬化性、必要なポットライフの確保等が達成し易くなる。

20

#### 【0024】

本発明においては、粘着剤組成物中に成分(D)として、有機液状成分を含有させる。液状成分(D)の添加は、皮膚貼付用粘着テープや経皮吸収製剤を皮膚面から剥離する際の痛みや皮膚刺激性の低減や、粘着剤が可塑化されることによる生理活性物質の拡散性向上、皮膚面への生理活性物質の放出性向上等に寄与する場合がある。

30

#### 【0025】

本発明に用いる液状成分(D)としては、特に限定するものではないが、各成分と相溶性を有し、粘着剤層中に均一に溶解分散できるものが好ましい。

#### 【0026】

このような液状成分(D)としては、

a) エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、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、ブタンジオール、トリエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール

b) オリーブ油、つばき油、大豆油、ひまし油、ラノリンなどの油脂類

c) オレイン酸などの脂肪酸

d) ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンテトラオレエート、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンラウレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンセキスオレエート、などの液状界面活性剤

40

e) カプロン酸メチル、カプリル酸メチル、カプリン酸メチル、ラウリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、ステアリン酸メチル、オレイン酸メチル、ラウリン酸エチル、ミリスチン酸エチル、オレイン酸エチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸ブチル、ラウリン酸イソステアリル、パルミチン酸イソステアリル、パルミチン酸オクチル、ステアリン酸オクチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン

50

酸イソトリデシル、アジピン酸ジイソプロピル、パルミチン酸オクチル、ステアリン酸オクチル、セバシン酸ジエチル、カプリル酸グリセリド、ペラルゴン酸グリセリド、カプリン酸グリセリド、クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチルなどのその他の脂肪酸エステル

f) 流動パラフィン、スクワラン、スクワレンなどの炭化水素

g) エタノール、酢酸エチル、ジメチルスルホキシド、イソソルビトール、ジメチルデシルスルホキシド、メチルオクチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ドデシルピロリドンなどの有機溶剤

等が挙げられる。これら有機液状成分は必要に応じて1種類以上を混合して用いることができる。

#### 【0027】

上記有機液状成分のうち、好ましい液状成分として、生理活性物質の拡散性に優れることから脂肪酸エステルが挙げられる。

#### 【0028】

これら液状成分(D)の含有量は、すべての重合体(A)の重量1に対して、0.001~2.0、好ましくは0.001~1.5である。液状成分(D)の含有量がこの重量比を外れた場合には、実用的な皮膚接着性や低皮膚刺激性を得ることができず、また、生理活性物質の放出性の点でも十分ではない。

#### 【0029】

粘着剤層の形成のための粘着剤組成物には、上記(A)~(D)の以外の成分を含んでもよい。それらの成分としては、粘着剤、粘着付与剤、接着付与剤、化合物(B)のための貯蔵安定剤さらにその他の成分が挙げられる。

#### 【0030】

粘着剤としては、

a) 天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、1,2 ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、ポリイソブチレンゴム、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体(SIBS)等の合成ゴム

b) ポリジメチルシロキサン、メチルフェニルシロキサン等のポリオルガノシロキサン系ポリマー

c) ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリ2-エチルヘキシルアクリレート等のポリアクリル酸エステル、ポリブチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリ2-エチルヘキシルメタクリレート等のポリメタアクリル酸エステル、アクリル酸・アクリル酸ブチル共重合体等の(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体などのポリアクリレート系ポリマー

d) ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル等のビニル系ポリマー

e) ナイロン12、ナイロン-6,6等のポリアミド系ポリマー

f) ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系ポリマー

g) アクリル酸デンプン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロース(CMC)、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMCNa)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルピロリドン(PVP)、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、ペクチン、ゼランタンガム、キサンタンガム、ローカストビーンガム、グアーガム、アラビアノガラクトン、ヒアルロン酸ナトリウム等の親水性高分子

等が挙げられる。これら、粘着成分は必要に応じて、1種類以上を適宜組み合わせる混合することができる。

#### 【0031】

10

20

30

40

50

粘着付与剤、接着付与剤としては、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、キシレンフェノール樹脂、シクロペンタジエン-フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、フェノール-変性石油樹脂、ロジンエステル樹脂、低分子量ポリスチレン系樹脂、テルペン樹脂などが挙げられる。粘着特性を良好にするためにこれらを用いる場合には、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これら粘着付与剤、接着付与剤を用いる場合の使用量は、すべての重合体(A)と化合物(B)の合計量100重量部に対して、好ましくは10~100重量部、より好ましくは15~50重量部である。使用量が多すぎると、粘着剤層の透湿性が低下するので好ましくない。

#### 【0032】

化合物(B)のための貯蔵安定剤としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、錫系化合物、有機過酸化物などが例示される。貯蔵安定剤は、化合物(B)におけるヒドロシリル基(Si-H基)のSi-OH基への転化(長時間の放置や湿分の混入に起因する)を抑制し、塗工のポットライフを向上させることができる。貯蔵安定剤の配合量は、化合物(B)に起因して粘着剤組成物に含まれるヒドロシリル基の総量1モルに対し、好ましくは $10^{-6}$ ~ $10^{-1}$ モルである。

10

#### 【0033】

粘着剤層を形成するための粘着剤組成物には、粘着剤層の耐水性、耐汗性、吸水性などの向上のための水溶性有機ポリマーや吸水性ポリマーを添加してもよいし、さらにその他可塑剤、軟化剤、充填剤、顔料、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、抗菌剤などを配合してもよい。このとき有機溶剤は使用しないことが好ましいが、その使用を否定するものではない。

20

#### 【0034】

本発明の粘着シートにおける粘着剤層は、上述した粘着剤組成物を硬化してなるものである。ここで、硬化とは、加熱により重合体(A)と化合物(B)とでヒドロシリル化反応を行わせることをいう。硬化条件としては、40~180℃で1~60分間放置することが例示される。硬化をより完全にしたい場合には、さらに40~80℃にて数日間放置しておいてもよい。

#### 【0035】

本発明における生理活性物質は特に制限はなく使用可能である。具体的な生理活性物質としては、

30

1. - アドレナリン性作動薬、例えば、アルブテロール、バンブテロール、ビトルテロール、カルブテロール、クレンブテロール、クロルプレナリン、デノパミン、ジオキセテドリン、ドペキサミン、エフェドリン、エピネフリン、エタフェドリン、エチルノルエピネフリン、フェノテロール、ホルモテロール、ヘキソプレナリン、イボパミン、イソエタリン、イソプロテレナール、マブテロール、メタプロテレノール、メトキシフェナミン、オキシフェドリン、ピルブテロール、プレナルテロール、プロカテロール、プロトキロール、レプロテロール、リミテロール、リトドリン、ソテレノール、テルブテロール及びキサモテロール

2. - アドレナリン性遮断薬、例えば、アセプトロール、アルブレノロール、アモスラロール、アロチノロール、アテノロール、ベフノロール、ベタキシロール、ベバントロール、ピソプロロール、ポピンドロール、ブクモロール、ベフェトロール、ブフラロール、ブニトロロール、ブプラノロール、塩酸ブチドリン、ブトフィロロール、カラゾロール、カルテオロール、カルベジロール、セリプロロール、セタモロール、クロラノロール、ジレバロール、エパノロール、エスモロール、インデノロール、ラベタロール、レボブノロール、メピンドロール、メチプラナロール、メトプロロール、モプロロール、ナドキシロール、ニフェナロール、ニブラジロール、オキシプレノロール、ペンプトロール、ピンドロール、プラクトロール、プロネタロール、プロプラノロール、ソタロール、スルフィナロール、タリノロール、テルタトロール、チモロール、トリプロロール及びキシベノロール

40

50

3. 鎮痛剤、例えば、クロロブタノール；麻薬性鎮痛剤、例えば、アルフェンタニル、アリルプロジン、アルファプロジン、アニレリジン、ベンジルモルフィン、ベンジトラミド、ブプレノルフィン、ブトルファノール、クロニタゼン、コデイン、臭化メチルコデイン、リン酸コデイン、硫酸コデイン、デソモルフィン、デキストロモラミド、デゾシン、ジアンプロミド、ジヒドロコデイン、エノール酢酸ジヒドロコデイン、ジヒドロモルフィン、ジメノキサドール、ジメフェブタノール、ジメチルチアンブテン、酪酸ジオキサフェチル、ジピパノン、エブタゾシン、エトヘブタジン、エチルメチルチアンブテン、エチルモルフィン、エトニタゼン、フェンタニル、ヒドロコドン、ヒドロモルホン、ヒドロキシペンチジン、イソメタドン、ケトベミドン、レボルファノール、ロフェンタニル、メペリジン、メブタジノール、メタゾシン、塩酸メタドン、メトボン、モルフィネ、モルフィネ誘導体、ミロフィネ、ナルブフィネ、ナルセイン、ニコモルフィネ、ノルレボルファノール、ノルメタドン、ノルモルフィネ、ノルピパノン、阿片、オキシコドン、オキシモルホン、パパベレタム、ペンタゾシン、フェナドキシソ、フェナゾシン、フェオペリジン、ピミノジン、ピリトラミド、プロヘブタジン、プロメドール、プロペリジン、プロピラム、プロポキシフェン、スフェンタニル及びチリジン並びに非麻薬性鎮痛剤、例えば、アセトアミノフェン、アセチルサリチルサリチル酸及びアルクロフェナック 10
4. 抗狭心症薬、例えば、アセプトロール、アルプレノロール、アミノダロン、アムロジピン、アロチノロール、アテノロール、ベプリジル、ベバントロール、ブクモロール、ブフェトロール、ブフラロール、ブニトロロール、ブブラノロール、カロゾロール、カルテオロール、カルベジロール、セリプロロール、マレイン酸シネバゼット、ジルチアゼム、エパノロール、フェロジピン、ガロパミル、イモールアミン、インデノロール、二硝酸イソソルビド、イスラジピン、リマプロスト、メピンドロール、メトプロロール、モルシドミン、ナドロール、ニカルジピン、ニフェジピン、ニフェナロール、ニルバジピン、ニブラジロール、ニソルジピン、ニトログリセリン、オキシプレノロール、オキシフェドリン、オザグレル、ペンプトロール、四硝酸ペンタエリスリトール、ピンドロール、プロネタロール、プロプラノロール、ソタロール、テロジリン、チモロール、トリプロロール及びベラパミル 20
5. 抗不整脈薬、例えば、アセプトール、アセカイン、アデノシン、アジマリン、アルプレノロール、アミオダロン、アモプロキサソ、アプリンジン、アロチノロール、アテノロール、ベバントロール、トシル酸ブレチリウム、ブブモロール、ブフェトロール、ブナフチン、ブニトロロール、ブブラノロール、塩酸ブチドリン、プトベンジン、カポベン酸、カラゾロール、カルテオロール、シフェンリン、クロラノロール、ジソピラミド、エンカイニド、エスモロール、フレカイニド、ガロパミル、ヒドロキニジン、インデカイニド、インデノロール、臭化イプラトロピウム、リドカイン、ロラジミン、ロルカイニド、メオベンチン、メチプラノロール、メキシレチン、モリシジン、ナドキシソロール、ニフェナロール、オキシプレノロール、ペンプトロール、ピンドロール、ピルメノール、プラクトロール、プラジマリン、塩酸プロカインアミド、プロネタロール、プロパフェノン、プロプラノロール、ピリノリン、硫酸キニジン、キニジン、ソタロール、タリノロール、チモロール、トカイニド、ベラパミル、ピクイジル及びキシベノロール 30
6. 抗うつ薬：二環系、例えば、ピネダリン、カロキサゾン、シタロプラム、ジメタザン、インダルピン、フェンカミン、塩酸インデロキサジン、ネフォパム、ノミフェンシン、オキシトリプタン、オキシペルチン、パロキセチン、セルトラリン、チアゼシム、トラゾドン及びゾメタピン；ヒドラジド/ヒドラジン系、例えば、ベンモキシソ、イプロクロジド、イプロニアジド、イソカルボキサジド、ニアラミド、オクタモキシソ及びフェネルジン；ピロリドン系、例えば、コチニン、ロリシプリン及びロリプラム；四環系、例えば、マプロチリン、メトラリンドール、ミアンセリン及びオキサプロチリン。三環系、例えば、アジナゾラム、アミトリプチリン、アミトリプチリノキシド、アモキサピン、ブトリプチリン、クロミプラミン、デメキシプチリン、デシプラミン、ジベンゼピン、ジメトラクリン、ドチエピン、ドキシセピン、フルアシジン、イミプラミン、イミプラミンN-オキシド、イプリンドール、ロフェプラミン、メリトラセン、メタプラミン、ノルトリプチリン 40
- 50

、ノキシブチリン、オピブラモール、ピゾチリン、プロピゼピン、プロトリブチリン、キヌプラミン、チアネブチン及びトリミプラミン；及びその他、例えば、アドラフィニル、ベナクチジン、ブプロピオン、ブタセチン、デアノール、アセグルミン酸デアノール、アセトアミド安息香酸デアノール、ジオキサドロール、エトペリドン、フェバルマメート、フェモキセチン、フェンペンタジオール、フルオキセチン、フルボキサミン、ヘマトボルフィリン、ハイパーシニン、レボファセトペラン、メジホキサミン、ミナプリン、モクロベミド、オキサフロザン、ピベラリン、プロリントアン、ピリスクシデアノール、塩化ルビジウム、スルピリド、スルトプリド、テニロキサジン、トザリノン、トフェナシン、トロキサトン、トラニルシプロミン、L-トリプトファン、リスペリドン、ピロキサジン及びジメルジン

7. 抗エストロゲン剤、例えば、酢酸デルマジノン、エタモキシトリフェトール、タモキシフェン及びトレミフェン

8. 抗ゴナドトロピン剤、例えば、ダナゾール、ゲストリノン及びパロキシプロピオン

9. 抗高血圧剤：アリールエタノールアミン誘導体、例えば、アモスラロール、プフラロール、ジレパロール、ラベタロール、プロネタロール、ソタロール及びスルフィナロール；アリールオキシプロパノールアミン誘導体、例えば、アセプトロール、アルプレノロール、アロチノロール、アテノロール、ベタキソロール、ベバントロール、ピソプロロール、ポピンドロール、ブニトロロール、ブプラノロール、ブトフィロロール、カラゾロール、カルテゾロール、カルベジロール、セリプロロール、セタモロール、エバノロール、インデノロール、メピンドロール、メチプラノロール、メトプロロール、モプロロール、ナドロール、ニブラジロール、オキシプレノロール、ペンプトロール、ピンドロール、プロプラノロール、タリノロール、テトラオロール、チモロール及びトリプロロール；ベンゾチアジアジン誘導体、例えば、アルチアジド、ベンドロフルメチアジドベンズチアジド、ベンジルヒドロクロロチアジド、ブチアジド、クロロチアジド、クロルタリドン、シクロペンチアジド、シクロチアジド、ジアゾキシド、エピチアジド、エチアジド、フェンクイゾン、ヒドロクロロチアジド、ヒドロフルメチアジド、メチルクロチアジド、メチ克蘭、メトラゾン、パラフルチジド、ポリチアジド、テトラクロルメチアジド及びトリクロルメチアジド；N-カルボキシアルキル（ペプチド/ラクタム）誘導体、例えば、アラセプリル、カプトプリル、シラザプリル、デラプリル、エナラプリル、エナラプリラット、ホシノプリル、リシノプリル、モベルチプリル、ペリンドプリル、キナプリル及びラミプリル；ジヒドロピリジン誘導体、例えば、アムロジピン、フェロジピン、イスラジピン、ニカルジピン、ニフェジピン、ニルバジピン、ニソルジピン及びニトレンジピン；グアニジン誘導体、例えば、ベタニジン、デブリソクイン、グアナベンズ、グアナクリン、グアナドレル、グアナゾジン、グアナチジン、グアンファシン、グアノクロル、グアノキサベンズ及びグアノキサン；ヒドラジン及びフタラジン系、例えば、ブドララジン、カドララジン、ジヒドララジン、エンドララジン、ヒドラカルバジン、ヒドララジン、フェニブラジン、ピルドララジン及びトドララジン；イミダゾール誘導体、例えば、クロニジン、ロフェキシジン、フェントルアミン、チアメニジン及びトロニジン；四級アンモニウム化合物、臭化アザメトニウム、塩化クロルイソングアミン、ヘキサメトニウム、ビス（硫酸メチル）ペンタシニウム、臭化ペンタメトニウム、酒石酸ペントリニウム、塩化フェナクトピニウム及びメト硫酸トリメチジウナム；キナゾリン誘導体、例えば、アルフゾシン、ブナゾシン、ドキサゾシン、プラソシン、テラゾシン及びトリマゾシン；レセルピン誘導体、ピエタセルピン、デセルピジン、レシンナミン、レセルピン及びシロシンゴピン；スルホンアミド誘導体、例えば、アンブシド、クロパミド、フロセミド、インダパミド、キネタゾン、トリパミド及びキシパミド；及びその他、例えば、アジマリン、 $\alpha$ -アミノ酪酸、ブフェニオード、クロルタリドン、シクレタイン、シクロシドミン、タンニン酸クリプテナミン、フェノルドパム、フロセクイナン、インドラミン、ケタンセリン、メトブタメート、メカミルアミン、メチルドーパ、メチル4-ピリジルケトンチオセミカルバルゾン、メトラゾン、ミノキシジル、ムゾリミン、パルジリン、ペンピジン、ピナシジル、ピペロキササン、プリマベロン、プロトベラトリネス、ラウバシン、レシメトール、リルメニデン、

10

20

30

40

50

サララシン、ニトロブルシッドナトリウム、チクリナフェン、トリメタファン、カムシレート、チロシナーゼ及びウラピジル

10 . 抗炎症（非ステロイド系）剤：アミノアリアルカルボン酸誘導体、例えば、エンフェナム酸、エトフェナメート、フルフェナム酸、イソニキシン、メクロフェナム酸、メファナム酸、ニフルム酸、タルニフルメート、テロフェナメート及びトルフェナム酸；アリアル酢酸誘導体、例えば、アセメタシン、アルクロフェナック、アンフェナック、プフェキサマック、シンメタシン、クロピラック、ジクロフェナックナトリウム、エトドラック、フェルピナック、フェンクロフェナック、フェンクロラック、フェンクロジン酸、フェンチアザック、グルカメタシン、イブフェナック、インドメタシン、イソフェゾラック、イソキセパック、ロナゾラック、メチアジン酸、オキサメタシン、プログルメタシン、スリンダック、チアラミド、トルメチン及びゾメピラック；アリアル酪酸誘導体、例えば、ブマジゾン、ブチブフェン、フェンブフェン及びキセンブシン；アリアルカルボン酸誘導体、例えば、クリダナック、ケトロラック及びチノリジン；アリアルプロピオン酸誘導体、例えば、アルミノプロフェン、ベノキサプロフェン、ブクロキシ酸、カルプロフェン、フェノプロフェン、フルノキサプロフェン、フルルビプロフェン、イブプロフェン、イブプロキサム、インドプロフェン、ケトプロフェン、ロキソプロフェン、ミロプロフェン、ナプロキセン、オキサプロジン、ピケトプロフェン、ピルプロフェン、プラノプロフェン、プロチジン酸、スプロフェン及びチアプロフェン酸；ピラゾール系、例えば、ジフェナミゾール及びエピリゾール；ピラズロン系、例えば、アバゾン、ベンズビペリロン、フェブラゾン、モフェブタゾン、モラゾン、オキシフェンブタゾン、フェニブタゾン、ピペブゾン、プロピフェナゾン、ラミフェナゾン、スキシブゾン及びチアゾリノブタゾン；サリチル酸誘導体、例えば、アセタミノサロール、アスピリン、ベノリレート、プロモサリゲニン、アセチルサリチル酸カルシウム、ジフルニサル、エテルサレート、フェンドサル、ゲンチジン酸、サリチル酸グリコール、サリチル酸イミダゾール、アセチルサリチル酸リシン、メサルアミン、サリチル酸モルホリン、サリチル酸1-ナフチル、オルサラジン、バルサルミド、アセチルサリチル酸フェニル、サリチル酸フェニル、サラセタミド、サリチルアミン $\alpha$ -酢酸、サリチル硫酸、サルサレート及びスルファサラジン；チアジンカルボキサミド系、例えば、ドロキシカム、イソキシカム、ピロキシカム及びテノキシカム；及びその他、例えば、 $\alpha$ -アセトアミドカプロン酸、S-アデノシルメチオニン、3-アミノ-4-ヒドロキシ酪酸、アミキセトリン、ベンダザック、ベンジダミン、ブコローム

11 . 抗腫瘍剤：2-アミノレブリン酸及びアルキル化剤：スルホン酸アルキル系、例えば、プスルファン、インプロスルファン及びピボスルファン；アジリジン系、例えば、ベンゾデバ、カルボクオン、メツレデバ及びウレデバ；エチレンイミン及びメチルメラミン系、例えば、アルトレタミン、トリエチレンメラミン、トリエチレンホスホルアミド、トリエチレンチオホスホルアミド及びトリメチロロメラミン；ナイトロジェンマスタード系、例えば、クロルアンブシル、クロルナファジン、シクロホスファミド、エストラムスチン、イホスファミド、メクロルエタミン、塩酸メクロルエタミンオキシド、メルファラン、ノベンピキン、フェネステリン、プレドニムスチン、トロホスファミド及びウラシルマスタード；ニトロソウレア系、例えば、カルムスチン、クロロゾトシン、ホテムスチン、ロムスチン、ニムスチン及びラニムスチン；及びその他、例えば、ダカルバジン、マンノムスチン、ミトブロニトール、ミトラクトール及びピボプロマン；抗生物質、例えば、アクラシノマイシン、アクチノマイシンF1、アントラマイシン、アザセリン、ブレオマイシン、カクチノマイシン、カルピシン、カルジノフィリン、クロモマイシン、ダクチノマイシン、ダウノルピシン、6-ジアゾ-5-オキソ-L-ノルロイシン、ドキシソルピシン、エピルピシン、ミトマイシン、マイコフェノール酸、ノガラマイシン、オリボマイシン、ペプロマイシン、プリカマイシン、ポルフィロマイシン、プロマイシン、ストレプトニグリン、ストレプトゾシン、ツベルシジン、ウベニメックス、ジノスタチン及びゾルピシ

10

20

30

40

50

ン；抗代謝剤：葉酸類縁体、例えば、デノブテリン、メソトレキセート、プテロプテリン及びトリメトレキセート；プリン類縁体、例えば、フルダラビン、6 - メルカプトプリン、チアミプリン及びチオグアナイン；及びピリミジン類縁体、例えば、アンシタビン、アザシチジン、6 - アザウリジン、カルモフル、シタラビン、ドキシフルリジン、エノシタビン、フロキシウリジン、フルオウラシル及びテガフル；酵素、例えば、L - アスパラギナーゼ；及びその他、例えば、アセグラトン、アンサクリン、ベストラブシル、ピサントレン、カルボプラチン、シスプラチン、デホファミド、デメコルシン、ジアジクオン、エルホルニチン、酢酸エリブチニウム、エトグルシド、エトボシド、硝酸ガリウム、ヒドロキシウレア、インターフェロン - 、インターフェロン - 、インターフェロン - 、インターロイキン - 2、レンチナン、ロニダミン、ミトグアゾン、ミトキサントロン、モピダモール、ニトラクリン、ペントスタチン、フェナメット、ピラルピシン、ポドフィリン酸、2 - エチチドラジド、プロカルバテニボシド、テヌアゾン酸、トリアジクオン、2, 2 , 2 - トリクロロトリエチルアミン、ウレタン、ピンラスチン、ピンクリスチン及びピンデシン；抗腫瘍（ホルモン性）剤：アンドロゲン系、例えば、カルステロン、プロピオン酸ドロモスタノロン、エピチオスタノール、メピチオスタン及びテストラクトン；抗副腎系、例えば、アミノグルテチミド、ミトタン及びトリロスタン；抗アンドロゲン系、例えば、フルタミド及びニルタミド；及び抗エストロゲン系、例えば、タモキシフェン及びトレミフェン

10

1 2 . 抗パーキンソン剤、例えば、アマンタジン、ベンセラジド、ピエタナウチン、ピペリデン、プロモクリブチン、ブジピン、カルビドーバ、デプレニル、デキセチミド、ジエタジン、ドロキシドーバ、エトプロバジン、エチルベンズヒドラミン、レボドーバ、ナキサゴリド、ペルゴリド、ピロヘブチン、プリジノール、プロジピン、テルグリド、チグロイジン及び塩酸トリヘキシフェニジル

20

1 3 . 抗前立腺肥大症剤、例えば、カブロン酸ゲストノロン、メバルトリシン

1 4 . 抗精神病薬：ブチロフェノン系、例えば、ベンペリドール、ブロムペリドール、ドロペリドール、フルアニゾン、ハロペリドール、メルペロン、モペロン、ピバンペロン、スニペロン、チミペロン及びトリフルペリドール；フェノチアジン系、例えば、アセトフェナジン、ブタペラジン、カルフェナジン、クロルプロエタジン、クロルプロマジン、クロスピラジン、シアメマジン、ジキシラジン、フルフェナジン、イミクロバジン、メバジン、メソリダジン、メトキシプロマジン、メトフェナゼート、オキサフルマジン、ペラジン、ペリシアジン、ペリメタジン、ペルフェナジン、ピペラセタジン、ピボチアジン、プロクロルペラジン、プロマジン、スルホリダジン、チオプロパゼート、チオリダジン、トリフルオペラジン及びトリフルプロマジン；チオキサンテン系、例えば、クロルプロチキセン、クロペンチキソール、フルペンチキソール及びチオチキセン；他の三環系、例えば、ベンズキナミド、カルピプラミン、クロカプラミン、クロマクラン、クロチアピン、クロザピン、オピプラモール、プロチペンジル、テトラペナジン及びゾテピン；及びその他、例えば、アリザプリド、アミスルプリド、ブラメート、フルスピリレン、モリンドン、ペンフルリドール、ピモジド、スピリレン及びスルピリド

30

1 5 . 鎮痙剤、例えば、アリベンドール、アンブセタミド、アミノプロマジン、アポアトロピン、硫酸メチルベポニウム、ピエタミベリン、ブタベリン、臭化ブトロピウム、臭化N - ブチルスコポルアンモニウム、カロベリン、臭化シメトロピウム、シンナメドリン、クレボプリド、臭酸コニイン、塩酸コニイン、ヨウ化シクロニウム、ジフェメリン、ジイソプロミン、酪酸ジオキサフェチル、臭化ジポニウム、ドロフェニン、臭化エメプロニウム、エタベリン、フェクレミン、フェナラミド、フェノベリン、フェンピبران、臭化フェンピベリニウム、臭化フェントニウム、フラボキセート、フロプロピオン、グルコン酸、グアイアクタミン、ヒドラミトラジン、ヒメクロモン、レイオピロール、メベベリン、モキサベリン、ナフィベリン、オクタミラミン、オクタベリン、ペンタピペリド、塩酸フェナマシド、フロログルシノール、臭化ピナベリウム、ピペリレート、塩酸ピボキソラン、プラミベリン、臭化プリフィニウム、プロペリジン、プロピバン、プロピロマジン、プロザピン、ラセフェミン、ロシベリン、スパスモリトール、ヨウ化スチロニウム、スルト

40

50

ロポニウム、ヨウ化チエモニウム、臭化チキジウム、チロブラミド、トレピプトン、トリクロミル、トリホリウム、トリメブチン、N,N-1-トリメチル-3,3-ジフェニルプロピルアミン、トロペンジル、塩化トロスピウム及び臭化キセニトロピウム

16. 抗不安薬：アリアルピペラジン系、例えば、ブスピロン、ゲピロン及びイブサピロン；ベンゾジアゼピン誘導体、例えば、アルブラゾラム、プロマゼパム、カマゼパム、クロルジアゼポキシド、クロバザム、クロラゼパート、コチアゼパム、クロキサゾラム、ジアゼパム、エチルロフラゼパート、エチゾラム、フルイダゼパム、フルタゾラム、フルトラゼパム、ハラゼパム、ケタゾラム、ロラゼパム、ロキサピン、メダゼパム、メタクラゼパム、メキサゾラム、ノルダゼパム、オキサゼパム、オキサゾラム、ピナゼパム、プラゼパム及びトフィソパム；カルバメート系、例えば、シクラルバメート、エミルカメート、ヒドロキシフェナメート、メプロバメート、フェンプロバメート及びチバメート；及びその他、例えば、アルピデン、ベンゾクタミン、カプトジアミン、クロルメザノン、エチホキシシン、フルオレゾン、グルタミン酸、ヒドロキシジン、メクロラルウレア、メフェノキサロン、オキサナミド、フェナグリコドール、スリクロン

17. カルシウム調節剤、例えば、カルシフェジオール、カルシトニン、カルシトリオール、クロドロン酸、ジヒドロタキステロール、エルカトニン、エチドロン酸、イプリフラボン、パミドロン酸、パラチロイドホルモン及び酢酸テリバラチド

18. 強心剤、例えば、アセフィリン、アセチルジギチトキシシン、2-アミノ-4-ピコリン、アンリノン、ベンフロジルセミコハク酸塩、ブクラスデシン、セルベロシド、カンホタミド、コンバラトキシシン、シマリン、デノパミン、デスラノシド、ジタリン、ジギタリス、ジギトキシシン、ジゴキシシン、ドブタミン、ドーパミン、ドベキアミン、エノキシモン、エリスロフレイン、フェナルコミン、ギタリン、ギトキシシン、グリコシアミン、ヘプタミノール、ヒドラステニン、イボパミン、ラノトジセス、メタミバム、ミルリノン、ネリイホリン、オレアンドリン、ウーアバイン、オキシフェドリン、プレナルテロール、プロシラリジン、レシブホゲニン、シラレン、シラレニン、ストロファンチン、スルマゾール、テオプロミン及びキサモテロール

19. キレート化剤、例えば、デフェロジミン、ジチオカルブナトリウム、エデト酸カルシウム二ナトリウム、エデト酸二ナトリウム、エデト酸ナトリウム、エデト酸三ナトリウム、ペニシルアミン、ペンテン酸カルシウム三ナトリウム、ペンテクチン酸、スクシメール及びトリエンチン

20. ドーパミンレセプター作動薬、例えば、プロモクリブチン、ドベキサミン、フェノルドパム、イボパミン、リスリド、ナキサゴリド及びペルゴリド

21. 酵素誘導物質（肝）、例えば、フルメシノール

22. エストロゲン：非ステロイド系エストロゲン、例えば、ベンゼストロール、プロパロエストロール、クロロトリアニセン、ジエネストロール、ジエチルスチルベストロール、ジプロピオン酸ジエチルスチルベストロール、ジメストロール、ホスフェストロール、ヘキセストロール、メタレンストリル及びメテストロール；及びステロイド系エストロゲン、例えば、コルボルモン、接合エストロゲンホルモン、エクイレニン、エクイリン、エストラジオール、安息香酸エストラジオール、17-シピオン酸エストラジオール、エストリオール、エストロン、エチニルエストラジオール、メストラノール、メキセストロール、ミタトリエンジオール、酪酸クロベタゾン、キネストラジオール及びキネストロール

23. グルココルチコイド、例えば、21-アセトキシプレフネノロン、アアルクロメタゾン、アルゲストン、アミシノニド、ベクロメタゾン、ベタメタゾン、ブデソニド、クロロブレドニゾン、クロベタソール、プロベタゾン、クロコルトロン、クロブレドノール、コルチコステロン、コルチゾン、コルチバゾール、デフラザコルト、デソニド、デソキシメタゾン、デキサメタゾン、ジフロラゾン、ジフルコルトロン、ジフルブレドネート、エノキソロン、フルアザコルト、フルクロロニド、フルメタゾン、フルニソリド、フルオシノロンアトニド、フルオシノニド、フルオコルチンブチル、フルオコルトロン、フルオロメトロン、酢酸フルベロロン、酢酸フルブレドニデン、フルブレドニゾロン、フルランド

10

20

30

40

50

レノリド、ホルモコルタル、ハルシノニド、ハロメタゾン、酢酸ハロブレドン、ヒドロコルタメート、ヒドロコルチゾン、酢酸ヒドロコルチゾン、リン酸ヒドロコルチゾン、21-コハク酸ヒドロコルチゾンナトリウム、テプト酸ヒドロコルチゾン、マジブレドン、メドリゾン、メブレドニゾン、メチオルブレドニゾロン、フラン酸モメタゾン、パラメタゾン、ブレドニカルベート、ブレドニゾロン、21-ジエチルアミノ酢酸ブレドニゾロン、リン酸ブレドニゾンナトリウム、コハク酸ブレドニゾロンナトリウム、21-m-スルホ安息香酸ブレドニゾロンナトリウム、21-ステアロイルグルコール酸ブレドニゾロン、テプト酸ブレドニゾロン、21-トリメチル酢酸ブレドニゾロン、ブレドニゾン、ブレドニバル、ブレドニリデン、21-ジエチルアミノ酢酸ブレドニリデン、チキソコルタル、トリアンシノロン、トリアンシノロンアセトニド、トリアンシノロンベネトニド及びトリアンシノロンヘキサセトニド

10

24. ミネラルコルチコイド、例えば、アルドステロン、デオキシコルチコステロン、酢酸デオキシコルチコステロン及びフルドコルチゾン

25. モノアミンオキシダーゼ阻害剤、例えば、デプレニル、イブクロジド、イブロニアジド、イソカルボキサジド、モクロベミド、オクトモキシ、バルギリン、フェネルジン、フェノキシプロパジン、ピパリルベンズヒドラジン、プロジピン、トロキサトン及びトラニルシプロミン

26. 筋弛緩剤(骨格)、例えば、アフロクアロン、アルクロニウム、ベシル酸アトラクリウム、バクロフェン、ベンゾクタミン、塩化ベンゾキノニウム、C-カレバッシン、カリソプロドール、クロルメザノン、カルバミン酸クロルフェネシン、クロルプロエタジン、クロゾキサゾン、クラレ、シクラルバメート、シクロベンザプリン、ダントロレン、臭化デカメトニウム、ジアゼパム、エペリゾン、臭化ファザジニウム、フルメトラミド、トリエトヨウ化ガラミン、臭化ヘキサカルバコリン、臭化ヘキサフルオレニウム、イドロシラミド、硫酸メチルラウエキシウム、レプトダクチリン、メマンチン、メフェネシン、メフェノキサロン、メタキサロン、メトカルバモール、ヨウ化メトクリン、ニメタゼパム、オルフェナドリン、臭化パンクロニウム、フェンプロバメート、フェニラミドール、臭化ピペクリウム、プロモキシラン、硫酸キニン、スチラメート、臭化スクシニルコリン、塩化スクシニルコリン、ヨウ化スクシニルコリン、臭化スキセトニウム、テトラゼパム、チオコルキコシド、チザニジン、トルペリゾン、塩化ツボクラリン、臭化ベクロニウム、メシル酸プリジノール及びゾキサミン

20

30

27. 麻薬拮抗薬、例えば、アミフェナゾール、シクラゾシン、レバロルフアン、ナジド、ナルムフェン、ナロルフィン、ジニコチン酸ナロルフィン、ナロキソン及びナルトレキソン

28. プロゲステロゲン、例えば、アリルエストレノール、アナゲストン、酢酸クロルマジノン、酢酸デルマジノン、デメゲストン、デソゲストレル、ジメチステロン、ジドロゲステロン、エチステロン、エチノジオール、酢酸フルロゲストン、ゲストデン、カブロン酸ゲストノロン、ハロプロゲステロン、17-ヒドロキシ-16-メチレンプロゲステロン、17-ヒドロキシプロゲステロン、カブロン酸17-ヒドロキシゲステロン、リネストレノール、メドロゲストン、メドロキシプロゲステロン、酢酸メゲストロール、メレンゲストロール、ノルエチンドロン、ノルエチノドレル、ノルゲステロン、ノルゲスチメート、ノルゲストレル、ノルゲストリエノン、ノルビニステロン、ペンタゲストロン、プロゲステロン、プロメゲストン、キングストロン及びトレンゲストン及びそのエステル

40

29. 血管拡張剤(冠動脈)、例えば、アモトリフェン、ベンダゾール、ヘミスクシン酸ベンフロジル、ベンジオダロン、クロアシジン、クロモナル、クロベンフロール、クロニトレート、ジラゼップ、ジピリダモル、ドロブレニラミン、エフロキセート、エリトリトール、四硝酸エリトリチル、エタフェノン、フェンジリン、フロレジル、ガングレフェン、ヘキセストロールビス(2-ジエチルアミノエチルエーテル)、ヘキソベンジン、トシル酸イトラミン、ケリン、リドフラジン、六硝酸マンニトール、メジバジン、ニコランジル、ニトログリセリン、四硝酸ペンタエリトリトール、ペントリニトロール、ペルヘキシリン、ピメフィリン、プレニラミン、硝酸プロパチル、ピリドフィリン、トラビジル、

50

トリクロミル、トリメタジジン、リン酸トルロニトレート及びビスナジン及び末梢血管拡張剤、例えば、ニコチン酸アルミニウム、パメタン、ベンシクラン、ベタヒスチン、ブラジキニン、プロピンカミン、プロニオード、プロメジル、ブタラミン、セチエジル、シクロニケート、シネパジド、シンナリジン、シ克蘭デレート、ジクロル酢酸ジイソプロピルアミン、エレドイシン、フェノキシジル、フルナリシン、ヘロニケート、イフェンプロジル、ナイアシン酸イノシトール、イソキシスプリン、カリジン、カリクレイン、モキシシリテ、ナフロニル、ニカメテート、ニセルゴリン、ニコフラノース、ニコチルアルコール、ニリドリン、ペンチフィリン、ペントキシフィリン、ピリベジル、プロタグランジン E1、スロクチジル及びナイアシン酸キサンチナール

30 . ベンゾジアゼピン拮抗薬、例えば、フルマゼニル

31 . 気管支拡張剤：エフェドリン誘導体、例えば、アルブテロール、バンブテロール、ビトルテロール、カルブテロール、クレンブテロール、クロルブレナリン、ジオキセテドリン、エフェドリン、エピニフリン、エプロジノール、エタフェドリン、エチルノルエピネフリン、フェノテロール、ヘキサプロレナリン、イソエタリン、イソプロテレノール、マブテロール、メタプロテレノール、N - メチルエフェドリン、ビルブテロール、プロカテロール、プロトキロール、レプロテロール、リミテロール、ソテレノール、テルブタリン及びツロブテロール；四級アンモニウム化合物、例えば、硫酸メチルベボニウム、臭化クルトロピウム、臭化イプラトロピウム及び臭化オキシトロピウム；キサンチン誘導体、例えば、アセフィリン、アセフィリンピペラジン、アンブフィリン、アミノフィリン、パミフィリン、コリンテオフィリネート、ドキシフィリン、ダイフィリン、エンプロフィリン、エタミフィリン、エトフィリン、グアイチリン、プロキシフィリン、テオブロミン、1 - テオブロミン酢酸及びテオフィリン；及びその他、例えば、フェンスピリド、メジバジン、メトキシフェナミン及びトレトキノール

32 . その他、オキシブチニンなどの失禁治療薬、リセドロネートなどの骨粗鬆症治療薬、酢酸ケトフェチンなどの抗ヒスタミン治療薬、トルブタミドなどの糖尿病治療薬、コルヒチンなどの通風治療薬

等が挙げられる。これらは必要に応じて二種類以上併用することができる。

#### 【0036】

これら生理活性物質を含有する粘着剤組成物層が少なくとも一つ存在すれば複数の粘着層を積層してもよい。

#### 【0037】

支持体への粘着剤層の積層方法は特に限定されず、例えば、支持体の一方の面に上記粘着剤組成物を塗工した後に上述の条件で硬化させる方法や、予め離型剤を施したシート（剥離シート）に上記粘着剤組成物を塗工して硬化した後に支持体を貼りあわせる方法が挙げられる。離型剤としてはシリコン系、オレフィン系、フッ素系等の各種離型剤が公知であり、適宜使用することができる。中でも、コストや剥離性確保の面からオレフィン系や無溶剤付加硬化型シリコン系の離型剤が好ましい。

#### 【0038】

粘着剤層の厚さは特に限定なく、例えば10～5000 μmでもよい。

#### 【実施例】

#### 【0039】

以下、実施例を示すことで、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲内で種々の応用が可能である。

#### 【0040】

（重合体 A - 1 の合成）

苛性アルカリを用いた重合法により、数平均分子量3000のオキシプロピレン重合体グリコールを得た。特開平5 - 117521号公報の合成例1の方法に準じ、そのオキシプロピレン重合体グリコールを開始剤として複合金属シアン化物錯体触媒（亜鉛ヘキサシアノコバルテート）を用いてプロピレンオキシドを重合し、数平均分子量28000の重

10

20

30

40

50

合物を得た。この重合体に対して、ナトリウムメチラートの28%メタノール溶液と塩化アリルを使用して末端をアリル基に変換した後、脱塩精製して、1分子中に概ね2個のアリル基末端を有するポリオキシアリレン重合体(重合体A-1)を得た。得られた重合体のアリル末端基量は0.12 mmol/gであった。

【0041】

(重合体A-2の合成)

特開平5-117521号公報の合成例1の方法に準じ、苛性アルカリを用いた重合法により、数平均分子量3000のオキシプロピレン重合体グリコールを得た。このオキシプロピレン重合体グリコールとアルカリとジハロメタンとを分子鎖延長反応に供し、さらに、塩化アリルにより末端をアリル基に変化した後、脱塩精製することで重合体A-2を得た。この重合体の、GPCによる数平均分子量は13800であり、1分子中有するアリル末端は概ね1個であった。重合体A-2の重量あたりのアリル末端基量は0.12 mmol/gであった。

10

【0042】

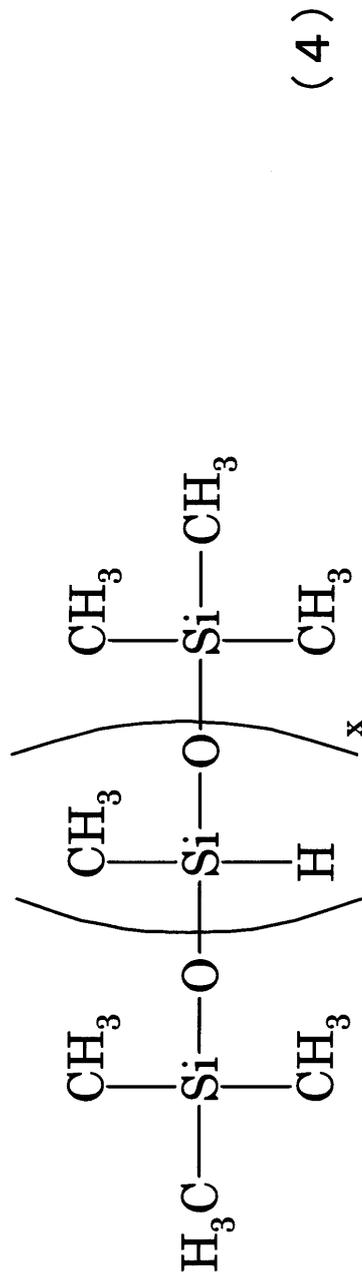
(化合物Bの合成)

下記式(4)で表されるメチルヒドロジェンシリコン(式中、xは平均5である)に白金触媒存在下、全ヒドロシリル基量の0.5当量の -メチルスチレンを添加し、1分子中に平均2.5個のヒドロシリル基を有する化合物(化合物B)を得た。この化合物のヒドロシリル基含有量は3.2 mmol/gであった。

【0043】

20

【化 2】



10

20

30

40

(実施例 1)

重合体 (A - 1) 70 重量部、重合体 (A - 2) 30 重量部に対して、化合物 (B) を 2.3 重量部、ヒドロシリル化触媒である白金 - 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン錯体 (3 重量%白金イソプロパノール溶液) 0.1 重量部、マレイン酸ジメチル 0.03 重量部、を十分に混合して粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物をポリエステルフィルム (厚さ 25 μm) 上に硬化後の厚みが 50 μm になるよう塗布したのち、130 で 5 分間加熱し、本発明の貼付剤を得た。

【0044】

(実施例 2)

50

重合体 (A - 1) 90 重量部、重合体 (A - 2) 10 重量部に対して、化合物 (B) を 2 . 1 重量部、ヒドロシリル化触媒である白金 - 1 , 3 - ジビニル - 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン錯体 (3 重量 % 白金イソプロパノール溶液) 0 . 1 重量部、マレイン酸ジメチル 0 . 0 3 重量部、を十分に混合して粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物をポリエステルフィルム (厚さ 2 5  $\mu\text{m}$ ) 上に硬化後の厚みが 5 0  $\mu\text{m}$  になるよう塗布したのち、1 3 0 で 5 分間加熱し、本発明の貼付剤を得た。

【 0 0 4 5 】

( 実施例 3 )

重合体 (A - 1) 50 重量部、重合体 (A - 2) 50 重量部に対して、化合物 (B) を 3 . 8 重量部、ヒドロシリル化触媒である白金 - 1 , 3 - ジビニル - 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン錯体 (3 重量 % 白金イソプロパノール溶液) 0 . 1 重量部、マレイン酸ジメチル 0 . 0 3 重量部、を十分に混合して粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物をポリエステルフィルム (厚さ 2 5  $\mu\text{m}$ ) 上に硬化後の厚みが 5 0  $\mu\text{m}$  になるよう塗布したのち、1 3 0 で 5 分間加熱し、本発明の貼付剤を得た。

10

【 0 0 4 6 】

( 比較例 1 )

重合体 (A - 1) 100 重量部に対して、化合物 (B) を 2 . 3 重量部、ヒドロシリル化触媒である白金 - 1 , 3 - ジビニル - 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン錯体 (3 重量 % 白金イソプロパノール溶液) 0 . 1 重量部、マレイン酸ジメチル 0 . 0 3 重量部、を十分に混合して粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物をポリエステルフィルム (厚さ 2 5  $\mu\text{m}$ ) 上に硬化後の厚みが 5 0  $\mu\text{m}$  になるよう塗布したのち、1 3 0 で 5 分間加熱し、貼付剤を得た。

20

【 0 0 4 7 】

( 比較例 2 )

重合体 (A - 1) 100 重量部に対して、化合物 (B) を 3 . 6 重量部、ヒドロシリル化触媒である白金 - 1 , 3 - ジビニル - 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン錯体 (3 重量 % 白金イソプロパノール溶液) 0 . 1 重量部、マレイン酸ジメチル 0 . 0 3 重量部、を十分に混合して粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物をポリエステルフィルム (厚さ 2 5  $\mu\text{m}$ ) 上に硬化後の厚みが 5 0  $\mu\text{m}$  になるよう塗布したのち、1 3 0 で 5 分間加熱し、貼付剤を得た。

30

【 0 0 4 8 】

( 接着力試験 )

幅 2 5 m m に裁断した帯状の各製剤サンプルを S U S 3 0 4 の板に貼付し、重さ 2 k g のゴムローラーを速度 2 m / m i n の条件で 1 往復させて密着させた後、1 時間放置した。各テープを S U S 3 0 4 板から 3 0 0 m m / m i n の速度にて 1 8 0 ° の角度で剥がす際の応力を接着強さの測定値とした。

【 0 0 4 9 】

( 固定力試験 )

幅 2 5 m m に裁断した帯状の各製剤サンプルを S U S 3 0 4 の板に貼付し、それを水平に固定した後、サンプルの一端を折り曲げ、鉛直方向に錘をぶら下げる。1 時間後に剥離しない最大の重量を固定力とする。

40

【 0 0 5 0 】

( ボールタック試験 )

幅 2 5 m m 長さ 1 0 c m に裁断した帯状の各製剤サンプルを 3 0 ° の角度に設置し、S U S 3 0 4 製のボールを滑走距離 1 0 c m で転がし、J I S Z 0 2 3 7 に準ずる傾斜式ボールタック試験を行った。粘着剤上で静止した最大のボール N o . をボールタック N o . とする。

【 0 0 5 1 】

上記結果より、本発明が、これまでの粘着基材、に比較して皮膚刺激性が小さく、十分な量の薬剤を含有させることが出来る粘着シートを提供することが明らかである。

50

【 0 0 5 2 】

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
モル当量比	12	12	12	12	12
A化合物中のアルケニル基	7.4	6.7	12.2	7.4	11.5
B化合物中のヒドロシリル基	3.7	3.6	3.2	2.4	0.4
接着力 (N/25mm)	20	10	10	3	0
固定力 (g)	11	5	5	4	1
ボールタック No.					

10

20

30