

平成23年度第3次補正予算戦略的基盤技術高度化支援事業

「次世代絆創膏に不可欠な軟質複合化フィルム成形技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成25年 3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 公益財団法人 滋賀県産業支援プラザ

## 目 次

第1章 研究開発の概要	
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制	3
1-3 成果概要	6
1-4 当該研究開発の連絡窓口	6
第2章 本論一（1）	
2-1 医療用ドレッシング材に必要な性能と樹脂特性との相関関係に関する研究	7
2-2 低弾性率樹脂の開発	11
2-3 複合化フィルムの開発	14
2-3-1 複合化フィルムの開発	14
2-3-2 複合化フィルム連続製造装置の開発	19
2-3-3 複合化フィルム連続製造条件の検討	21
最終章 全体総括	22

## 研究開発の概要

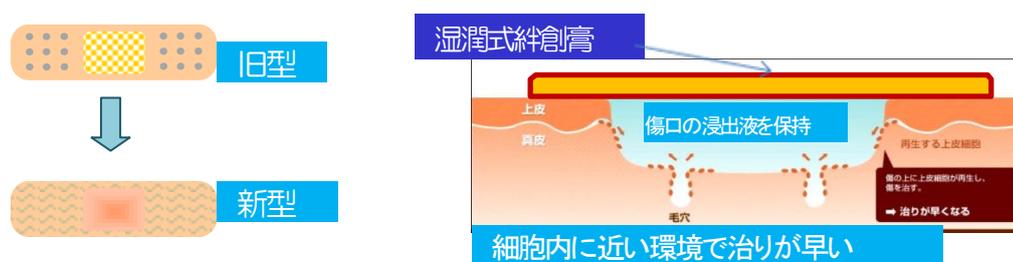
### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

本研究の再委託先である東洋化学（株）が、これまで基盤事業として長年にわたり救急絆創膏（薬事法で医療機器に分類）の製造を行ってきたが、その経験の中でお客様の声として把握している救急絆創膏に求められる機能としては次のようなものがある。

- ・ すぐに剥がれないしっかりとした粘着性
- ・ 関節などの動きのある部分に貼っても隙間が開かないフィット感
- ・ 貼付したときに違和感のない柔軟さ（低弾性、低応力）
- ・ 皮膚が白くふやけるようなことの無い透湿性
- ・ 貼付部位のかぶれがない

上記のような要望がお客様より寄せられているものの、現在これらの要望をすべて満たす救急絆創膏は市場には無く、依然としてこれらの機能が待ち望まれている。

また一方、一般的な救急絆創膏は、ガーゼなどをテープに貼り付けたタイプが中心で、長い間大きな変化がなかった。粘着テープの密着性が悪く菌の侵入を許しガーゼが傷口に癒着するため、傷の治りが悪く傷あとが残るなどのリスクがある従来のタイプの絆創膏に変えて、より傷口を清潔に保ち、痛みが少なく早く傷を治すという一歩進んだ機能はユーザーのニーズとして長い間待ち望まれたものである。そもそも絆創膏などが属する創傷被覆・保護材は海外製品の輸入率が87%（平成19年薬事工業生産動態統計年報）で日本メーカーは苦戦しているが、ここ数年のOver the counter市場（以下OTC市場と略：一般のドラッグストアなどでの市場のこと）においても、早期創傷治癒のために湿潤状態を保つ機能を付加した新しい海外製の製品が先行しており、日本でも開発が始まってはいるものの、市場での遅れが目立つ。日本の絆創膏製造会社の課題は、海外製品よりも高度な治癒機能を持つ湿潤式絆創膏の開発に不可欠な菌の侵入をブロックし肌に隙間なく密着する高性能なテープの製品化である。



これらのニーズより、以下の要素技術が抽出された。

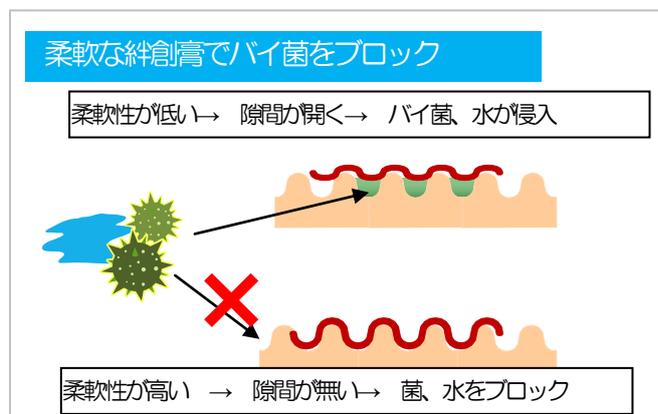
1. 皮膚に密着する柔軟性を持ったフィルム（粘着性の向上、フィット感の向上、細菌の侵入防止）
2. 低弾性フィルム（貼付時の違和感軽減、かぶれの軽減）
3. 高透湿性フィルム（ムレの防止、かぶれ軽減）

これらの要素技術を満たす新しいフィルムを開発することで、お客様や市場からの要望をすべて満たす高機能な絆創膏を開発することができるとともに、東洋化学(株)ですでに開発している湿潤型絆創膏のパッド（平成20年度滋賀県中小企業新技術開発プロ

プロジェクト補助金により開発) を組み合わせることで、海外製の湿潤式絆創膏と明らかな差別化ができる高機能な製品を開発することが可能となる。これにより、現在海外製品が主流となっている OTC 市場での湿潤型絆創膏市場に参入し、国内製品のシェア拡大を目指す。

従来のテープでは、菌の侵入や水の浸入により十分な機能が発揮できないため、肌に十分に馴染んで菌の侵入を阻止できる柔軟性の高いアクリルなどのプラスチック材料を母材とし、破れにくさと剥がれ易さのための補強材としてのウレタンのような異なる二つの材料を複合化することにより、これまでになかった非常に柔軟な複合化テープを開発する(弾性率 200MPa 以下)。

この軟質複合化テープ開発には、大きく異なる二つの特性を持つ異種材料を複合化する新たな成形技術を必要とするとともに、ムレやかぶれなどの防止目的としての高透湿性及びフィット感を確保するために薄膜化(膜厚 50 $\mu$ m 以下)する技術が必要である。一般的な高強度を目的とする複合化とは全く違い、母材となる樹脂が非常に柔らかいという、通常のシート成形技術とは異なる高精度な超軟質シート連続成形技術を確立する。



## 実施内容

### ①医療用ドレッシング材に必要な性能と樹脂特性との相関関係に関する研究

医療用ドレッシング材として必要な追従性や水の浸入抑制と物理特性などとの関係を明確にするために、貼付モニター試験を行い、20%引張時応力と装着中の不快感、水蒸気透過度と装着中の蒸れの相関、剥がれ性のテーバー式摩耗試験機による促進試験について検討を行った。また、追従性や耐浸水性を評価するために、独自の評価装置を作成して評価を行った。

### ②低弾性率樹脂の開発

医療用ドレッシング材に適した低弾性樹脂の組成を確立するために研究を行った。上記評価などに基づき、軟質であり、ドレッシング材に適した物性の樹脂の合成に成功した。

### ③複合化フィルムの開発

#### ③-1 複合化フィルムの開発

複合化フィルムが目的性能を発揮するための複合化形態や比率などを研究開発することを目的とした。様々な繊維を用いた複合化やフィルムの積層、既存樹脂のブレンドなどを試み、いくつかの有効な複合化方法を見出した。

#### ③-2 複合化フィルム連続製造装置の開発

複合化するための補強樹脂と②で開発した超低弾性樹脂を高精度の厚み管理でテンションコントロールをしながら複合化する製造機械の開発を行うことを目的

として行った。その結果、最適な装置を開発することに成功した。

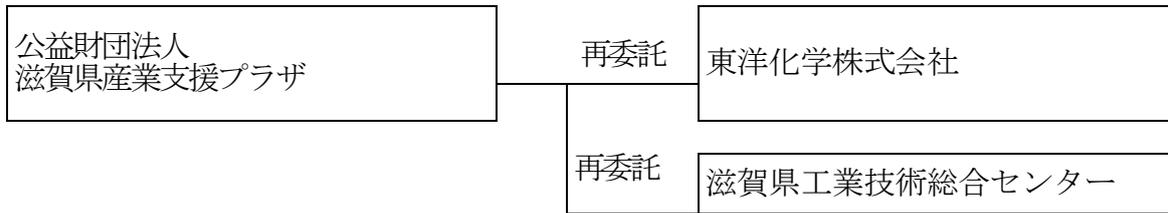
③-3 複合化フィルム連続製造条件の検討

複合化フィルム連続製造時のフィルム引っ張り荷重、加工温度などの各種因子の制御による、寸法精度など製品として必要な特性を実現することを目的として行った。その結果、最適な条件を見出し製造する場合の条件を見出すこともできた。

1-2 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織 (全体)



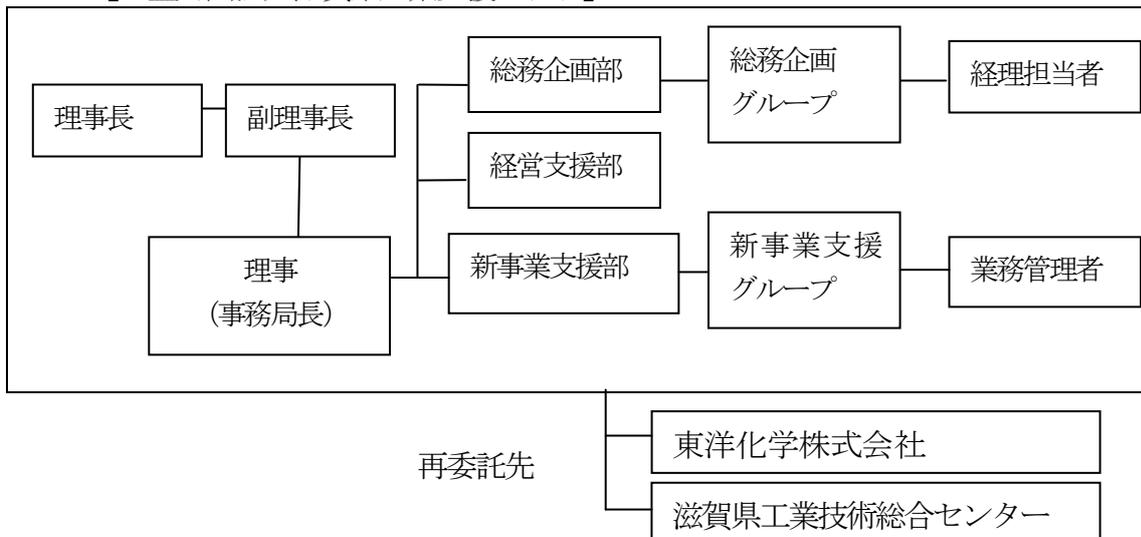
総括研究代表者(PL)  
所属：東洋化学株式会社  
役職：技術開発部 部長  
氏名：山本 敏幸

副総括研究代表者(SL)  
所属：滋賀県工業技術総合センター  
役職：機能材料担当 専門員  
氏名：那須 喜一

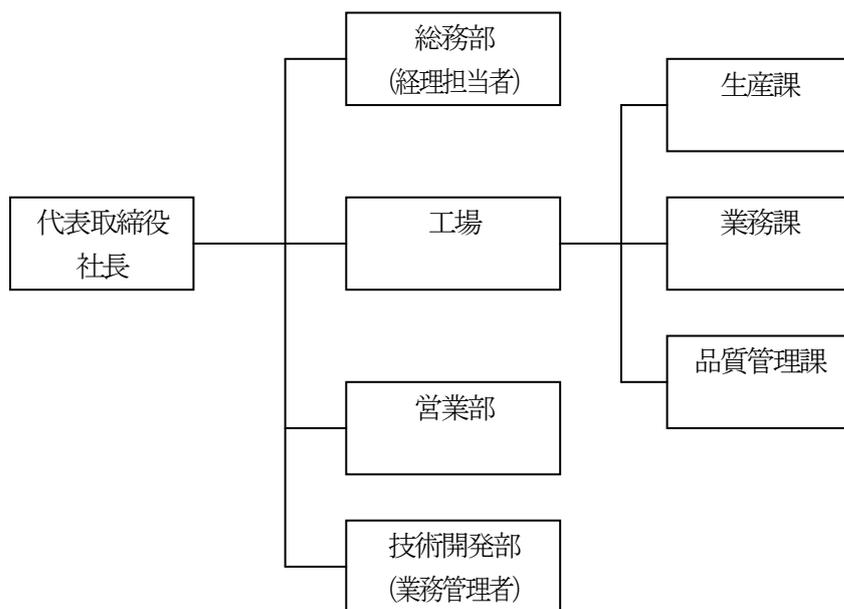
2) 管理体制

① 事業管理機関

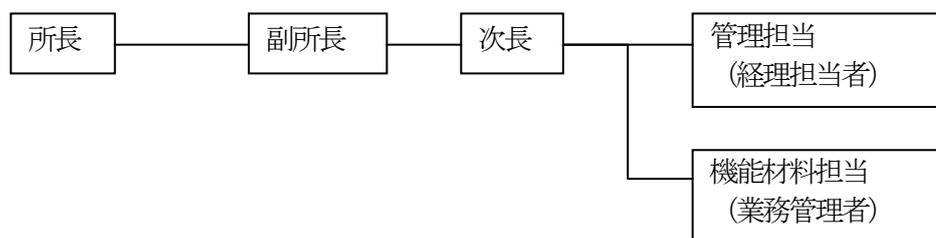
【公益財団法人滋賀県産業支援プラザ】



② (再委託先)  
**【東洋化学株式会社】**



**【滋賀県工業技術総合センター】**



- (2) 管理員及び研究員  
 (2) 管理員及び研究員

**【事業管理機関】**

公益財団法人滋賀県産業支援プラザ

① 管理員 (プロジェクト管理員)

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
篠原 弘美	新事業支援部 新事業支援グループ グループリーダー 主幹	④
廣田 健治	新事業支援部 新事業支援グループ 新産業創造スタッフ	④

**【再委託先】**

東洋化学株式会社

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
山本 敏幸	技術開発部 部長	③-2、③-3
矢野 昌彦	技術開発部 課長	③-1、③-3
窪田 大亮	技術開発部 研究員	① ②、③-1、③-2、③-3
宇古 学	技術開発部 研究員	① ②、③-1、③-2、③-3
西澤 弘次	品質管理課 研究員	③-1、③-3

滋賀県工業技術総合センター

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
那須 喜一	機能材料担当 専門員	①、③-1
平尾 浩一	機能材料担当 主査	①、②、③-1
土田 裕也	機能材料担当 主査	①、②、③-1

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

公益財団法人滋賀県産業支援プラザ

(経理担当者) 総務企画部 総務企画グループ グループリーダー 主幹 山元 政明  
 (業務管理者) 新事業支援部 新事業支援グループ グループリーダー 主幹 篠原 弘美

(再委託先)

東洋化学株式会社

(経理担当者) 総務部 部長 田中 嘉幸  
 (業務管理者) 技術開発部 部長 山本 敏幸

滋賀県工業技術総合センター

(経理担当者) 管理担当 主幹 小西 義則  
 (業務管理者) 機能材料担当 主任専門員 山中 仁敏

(4) 他からの指導・協力者名及び指導協力事項

氏名	指導・協力事項
瀧川雅浩	人体への適合性などについてのアドバイスを受ける。主に①、②項について。

### 1-3 成果概要

以下のテーマについて研究を行った。

- ①医療用ドレッシング材に必要な性能と樹脂特性との相関関係に関する研究
- ②低弾性率樹脂の開発
- ③複合化フィルムの開発
  - ③-1 複合化フィルムの開発
  - ③-2 複合化フィルム連続製造装置の開発
  - ③-3 複合化フィルム連続製造条件の検討

それぞれの概要について、以下に記した。

- ①医療用ドレッシング材に必要な性能と樹脂特性との相関関係に関する研究

医療用ドレッシング材として必要な評価方法をモニターテストと比較することにより確立できた。

- ②低弾性率樹脂の開発

①で確立した評価基準をクリアする樹脂の合成を達成した。

- ③複合化フィルムの開発

- ③-1 複合化フィルムの開発

種々の複合化手法を試み、いくつかの候補となる複合化手法により貼付に適したフィルムを開発することができた。

- ③-2 複合化フィルム連続製造装置の開発

③-1 で開発した複合化の手法のうちモニターテストで優れたものについて連続製造を可能とするように、高精度でテンションコントロールしながら複合化を行うことや、貼り合わせ部のロールなどを改良し、複合化フィルムを作製できるように塗工装置の改良を行った。

- ③-3 複合化フィルム連続製造条件の検討

③-2 で改良・開発した装置を用いてフィルムを連続製造し、打ち抜きも含めて連続的に目的とする絆創膏を製造できることを確かめた。また、これによりモニターテストを行い最終的な組成などへのフィードバックも行った。

### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

公益財団法人 滋賀県産業支援プラザ 新事業支援グループ

〒520-0806 滋賀県大津市打出浜2番1号コラボしが21内

Tel 077-511-1414 Fax 077-511-1418

E-mail shin@shigaplaza.or.jp

## 第2章 本論一 (1)

### 2-1. 医療用ドレッシング材に必要な性能と樹脂特性との相関関係に関する研究 目的

医療用ドレッシング材として必要な追従性や水の浸入抑制と物理特性などとの関係を明確にする（モニターテストによる評価と樹脂物性評価との相関関係の把握）。

### 方法

モニターテストを行い、違和感と 20%引張時応力、蒸れと水蒸気透過性などと相関をとると同時に、剥がれ性としてテーバー式摩耗試験機や動摩擦係数により擦れたときの剥がれやすさ、追従性の指標として耐浸水試験の評価を行った。モニターテストはモデル試験で見られない様々な状態を把握するうえで必要である。得点は、1：悪い、3：満足、5：とても良いとなるように採点してもらった。

### 結果

#### 違和感と 20%引張時応力の相関

ポリ塩化ビニル (PVC)、アクリル樹脂、ポリウレタン、薄膜(10 $\mu$ m)ポリウレタンの4種類のフィルムについて、装着中の違和感などに関する装着感と 20%引張時応力について比較を行った。その結果を図1に示した。20%引張時応力の低い方が、違和感が少なく装着感がいいことが分かった。当初の目標の 20%引張時応力を低く保つとした目標を満たせば十分に装着感の良い貼付用フィルムができることが分かった。

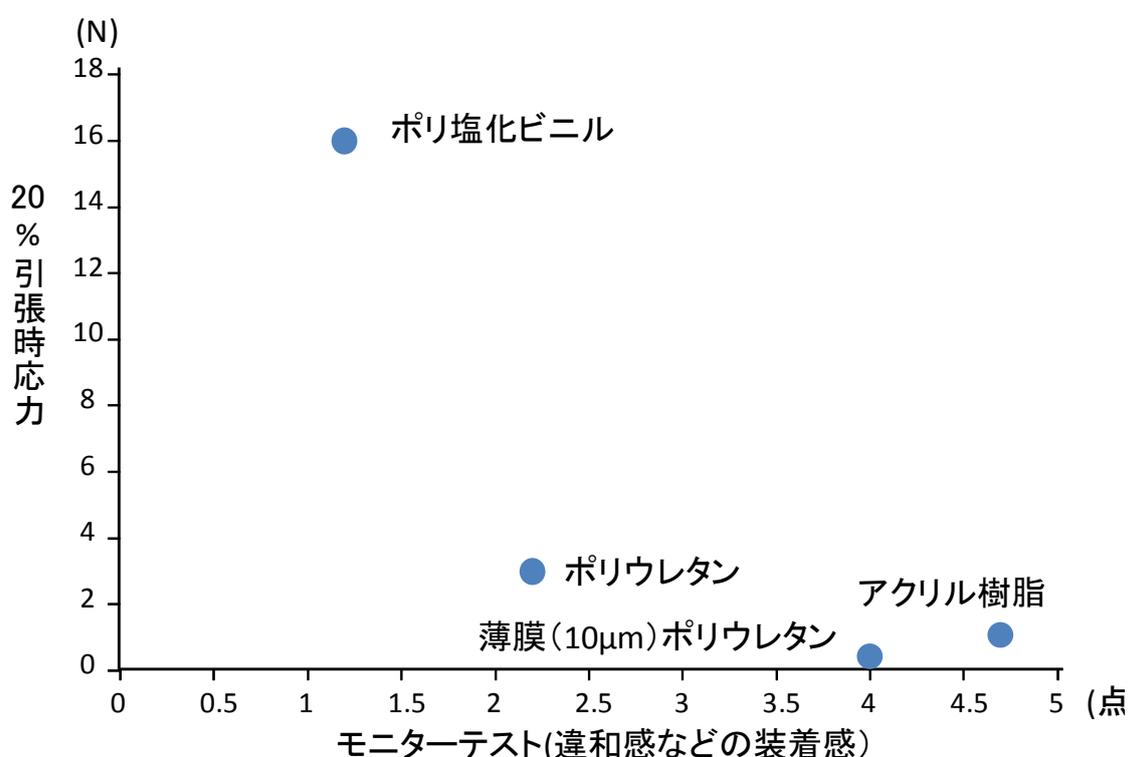


図1 装着感のモニターテストの点数と 20%引張時応力との相関

### 蒸れと水蒸気透過性の相関

ポリ塩化ビニル (PVC)、アクリル樹脂、ポリウレタン、薄膜(10 $\mu$ m)ポリウレタンの4種類のフィルムについて、装着中の蒸れと水蒸気透過性の比較を行った。その結果を図2に示した。水蒸気透過度が高い方が蒸れにくいことが分かった。当初の目標通り、水蒸気透過性を高くするとした目標を満たせば十分に蒸れにくい貼付用フィルムができることが分かった。

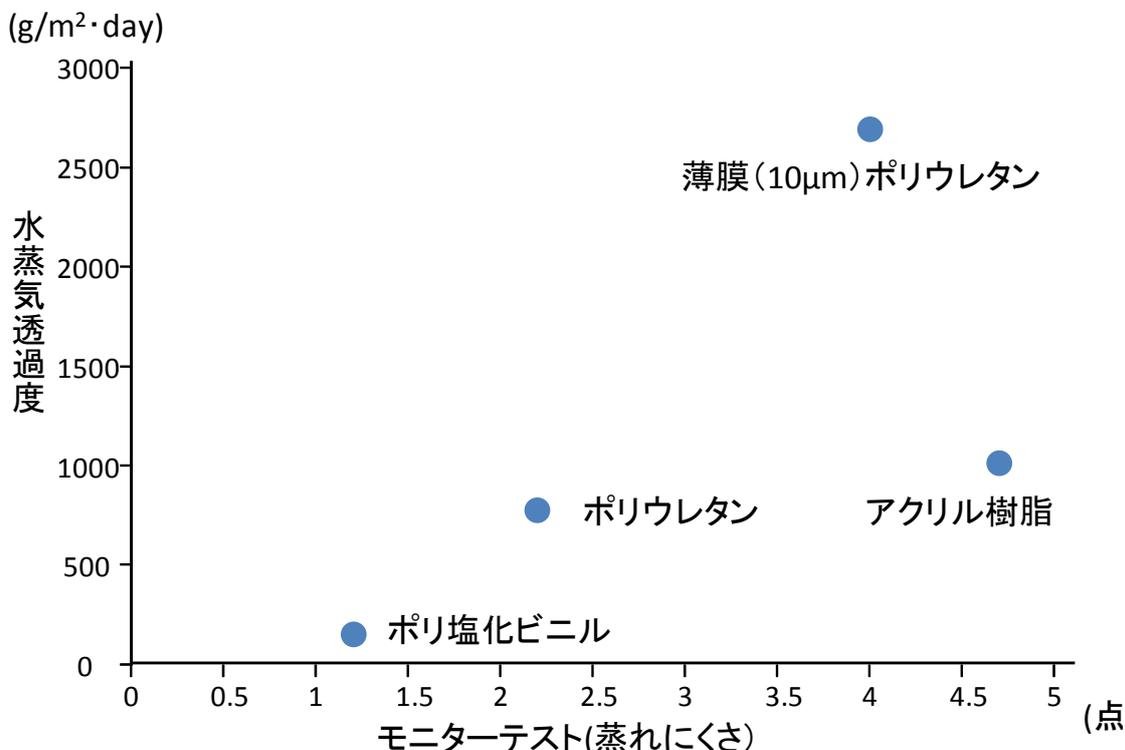


図2 装着感のモニターテストの点数と水蒸気透過度との相関

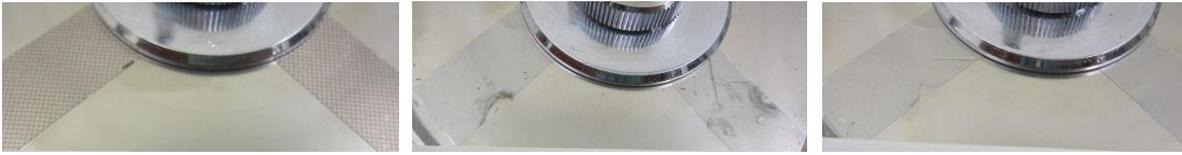
### テーバー式摩耗試験機による剥がれ性試験

ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、種々のポリウレタン樹脂等5種類のフィルムについて、装着中の剥がれ性の試験をテーバー式摩耗試験機により促進試験できるか検討を行った。その結果を図3に示した。図の指にテープを貼付した写真は貼付してから2日後のテープの状態、図の上の写真は、テープを板の上に貼付して、テーバー式摩耗試験機により500回転(Eは100回)、摩耗輪により摩耗した後のテープの状態である。両方の写真を比較することにより、実際の剥がれ性をテーバー式摩耗試験機により、促進して評価することが可能であると判断した。

また、剥がれ性への動摩擦係数への影響についても検討し、動摩擦係数が低いものの方が剥がれにくいという結果も得た。

さらに、フィルムに撥水性の添加剤を加えることにより、摩擦係数を低減することについても検討した。添加剤により表面の撥水性が向上して摩擦係数は下がったが、接触角が変化しなくなるまで添加剤を増やしても動摩擦係数が変化し続けた。これより、動摩擦係数が表面の状態だけではなく厚み方向の影響も受けることが明らかとなった。

A ポリ塩化ビニル B ポリウレタン1 C アクリル樹脂



D ポリウレタン2 E ポリウレタン3



A B C D E

図3 貼付テストによるテープの剥がれ性とテーバー摩耗試験機により促進して摩耗させたテープの比較

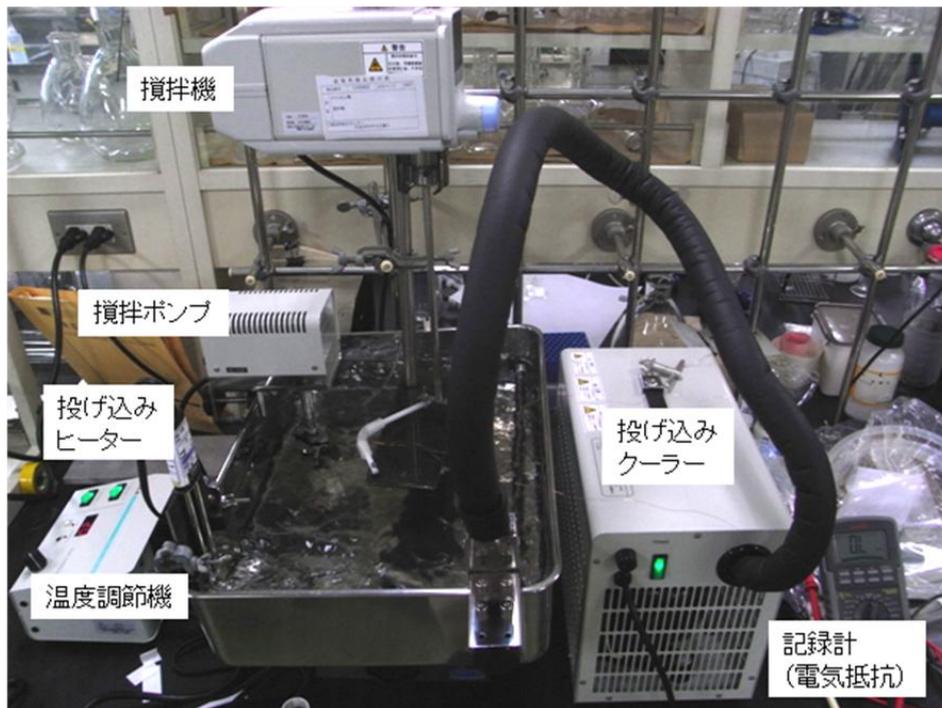
#### 耐浸水性試験

指などの関節に貼付したフィルムが動きに追従できずに浮きが生じることがある。これが水中であれば浸水することになる。そこで、フィルムの追従性を確かめるために、図4a)のような耐浸水性試験機を作成した。

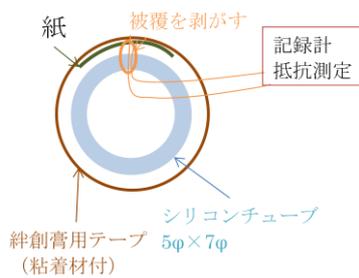
温度を一定に保つために、投げ込みクーラーと投げ込みヒーターにより温度を調節し、攪拌ポンプにより槽全体の水を攪拌した。

関節の動きを機械的に作成するために、シリコンチューブの両側にシャフトを付けて、その一端を固定し、他端を攪拌機に取り付け屈伸運動させた。そのシリコンゴムチューブ中央付近には、図4b)、c)のように2本の導線を5mm間隔で穴を通して中から外ループ状にして通し、それぞれの一端をシャフトに沿ってチューブを外部に伸ばして記録計に接続し、2本の導線間の抵抗値を記録できるようにした。ループ状の導線の外にでていいる部分と記録計につながっている部分は導線の被覆を剥離し、シリコンゴムチューブとシャフト、シリコンゴム中央のループ状の導線の通っている穴はシリコンゴムチューブの内側からシリコン系の補修用防水ゴムによりシールした。2本のループ状の導線を1枚の1cm角の紙で覆い、その上から貼付用フィルムを幅2cm長さ5cmで貼付して水に浸し、抵抗を測定すると(図4d)、抵抗値はオーバーロードするが、浸水することによりループ状の導線間に水が入ると抵抗値は下がり計測可能となる。これにより、抵抗値が下がったところで浸水したことが分かり、耐浸水性を測定することが可能となった。(図4e))

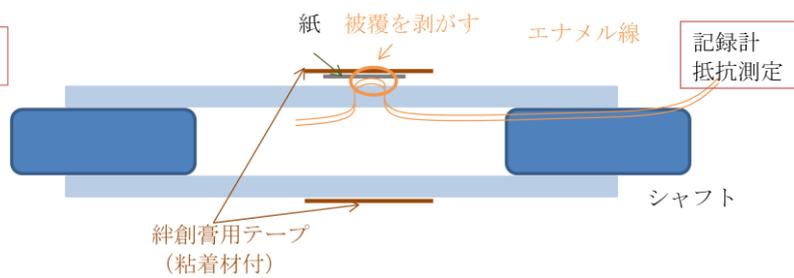
a)



b)



c)



d)



e)

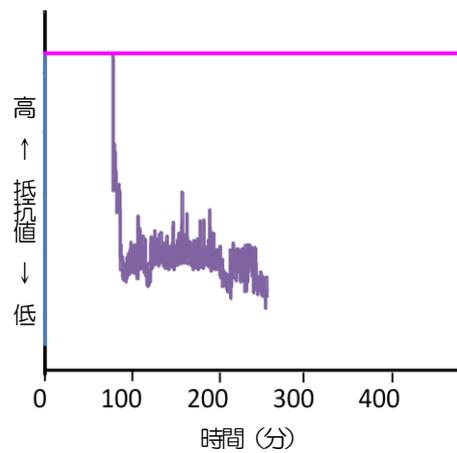


図4 耐浸水性試験機 a) 全体図、b) サンプル装着部断面 c) サンプル装着部側面  
d) 計測部分 (抵抗値) と測定中のサンプル e) 測定中の抵抗の変化

## 2-2. 低弾性率樹脂の開発

### 目的

低弾性率樹脂として、2-1の評価により最適な樹脂組成を開発する。また、複合化に適した樹脂として開発する。さらに、本来複合化で満たすべき物性を複合化の代わりに樹脂の架橋により得る。

### 方法

溶媒中で複数のアクリル系モノマーを主な成分として共重合することにより樹脂溶液を得た。その後、ベーカー式アプリケーションターなどによりキャストしてから乾燥または乾燥と同時に架橋反応させることによりフィルムを得た。得られたフィルムについて2-1で記した評価方法などを用いて評価した。

### 結果

候補となるアクリル樹脂のうち割合の高い2つの成分の比による、ガラス転移温度と20%引張時応力の変化について、結果を図5に示した。これより、モノマー組成比を変化させることで、ガラス転移温度と20%引張時応力を下げることができると分かった。基本組成としてはできるだけ柔軟な構造とするため、フィルム化できた中で最も柔軟なモノマー組成比40/140が最適であるとした。

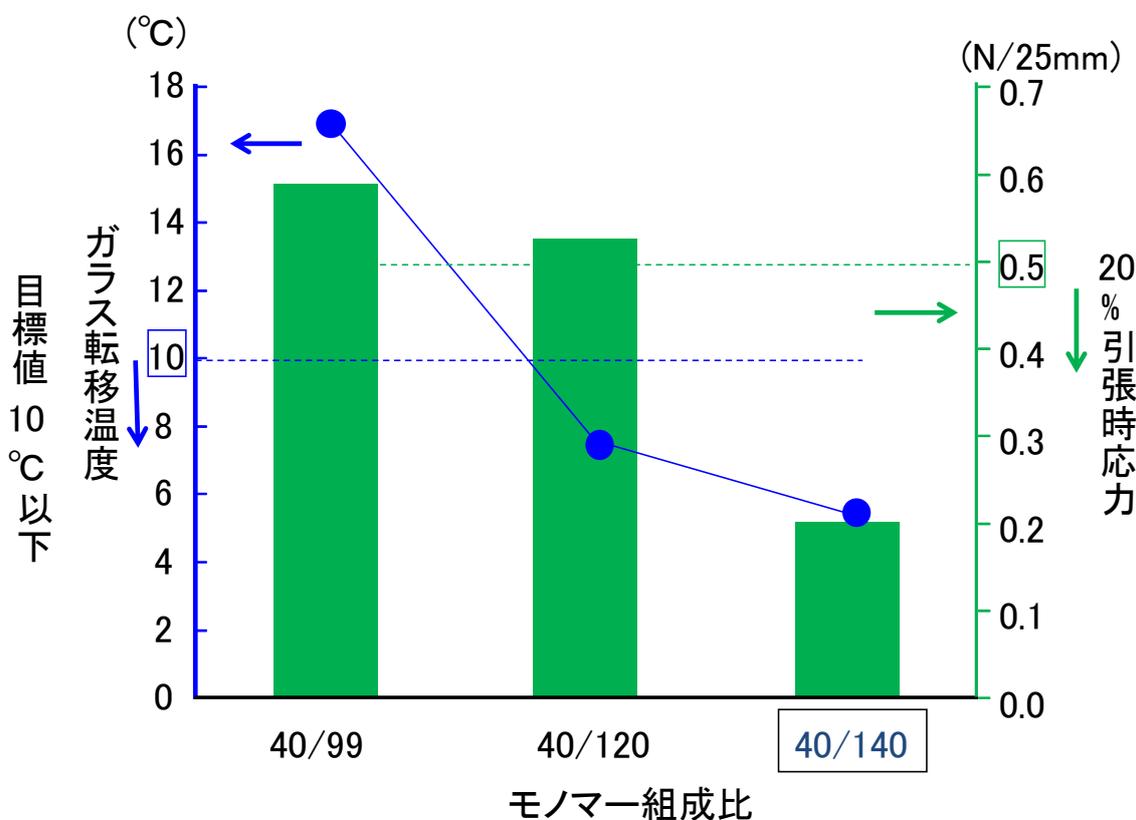


図5 モノマー組成品によるガラス転移温度と20%引張時応力の変化

次に、親水性モノマーの割合を変化させたときの水蒸気透過性の変化について調べた結果を図6に示した。親水性モノマーの割合を増すことにより、水蒸気透過性を向上させることができた。後の架橋などの工程などにより水蒸気透過性が低下することもフィードバックにより考慮し、親水性モノマーをモノマー全体の 3mol%以上とすることで蒸れの影響が低いテープとなることが分かった。

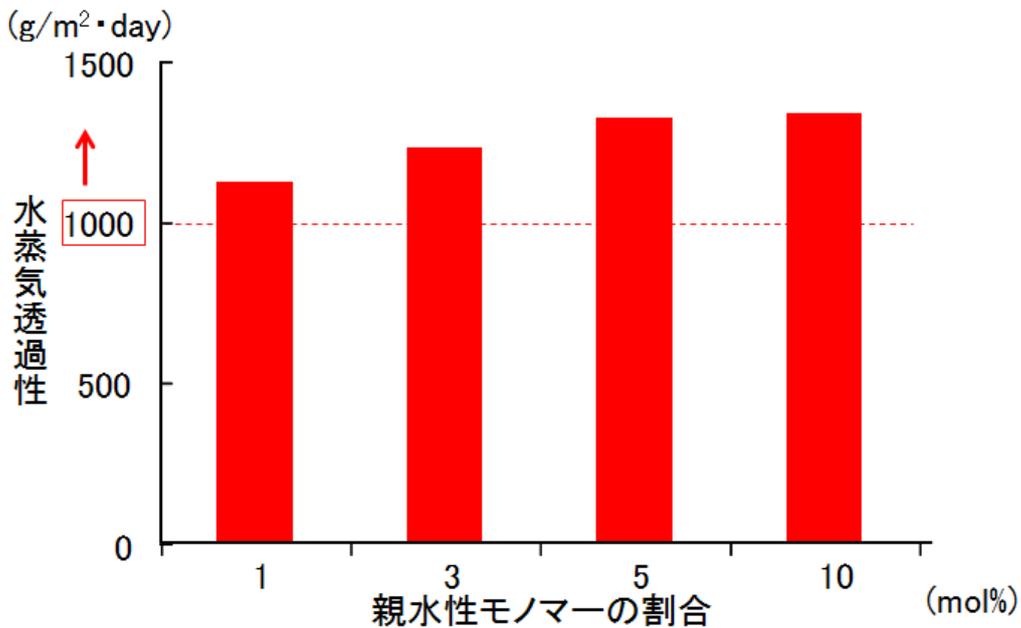


図6 親水性モノマーの割合による水蒸気透過性の変化

また、親水性モノマーについては、いくつかのモノマーについて検討を行い、同様に 3mol%加えたときに水蒸気透過性がほぼ同じとなるモノマーの候補を見出した。その結果を図7に示した。

さらには、実使用では耐溶剤性とくに消毒などに用いる耐アルコール性を満たす必要がある。そのため、架橋剤の添加量と耐アルコール性の変化、水蒸気透過性、ガラス転移温度、20%引張時応力との関係を求め、結果を図8に示した。架橋剤を 1.9 重量部とすることで、耐アルコール性を満たしつつ、低温状態でも軟質で、蒸れないポリマーを得ることができた。

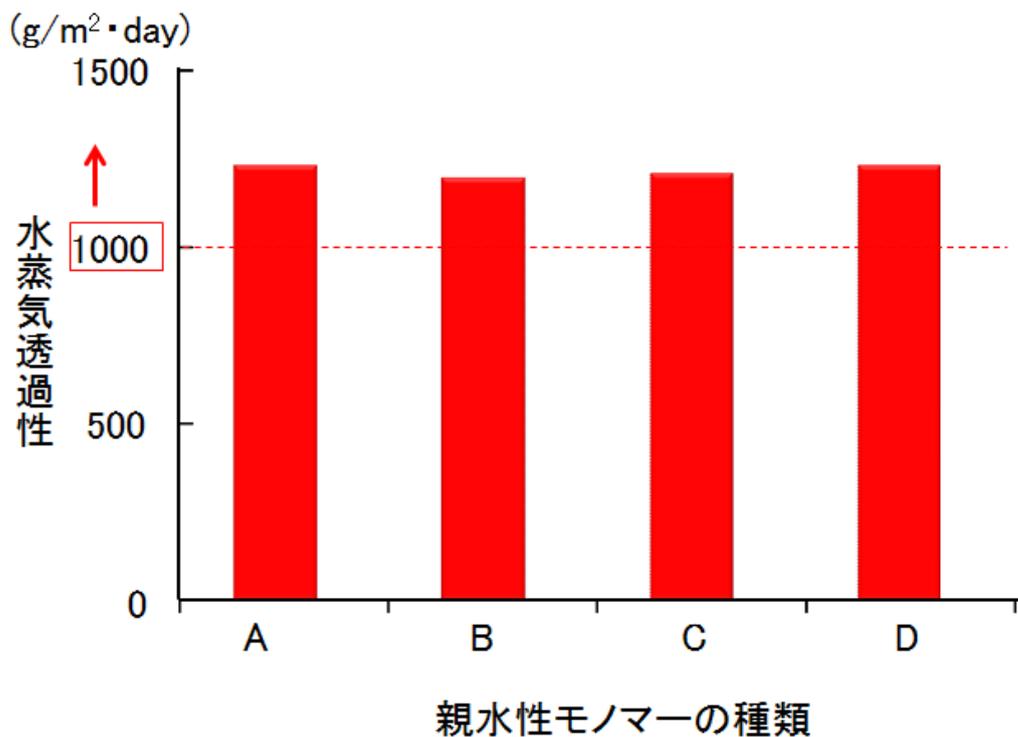


図7 親水性モノマーの種類による水蒸気透過性の変化

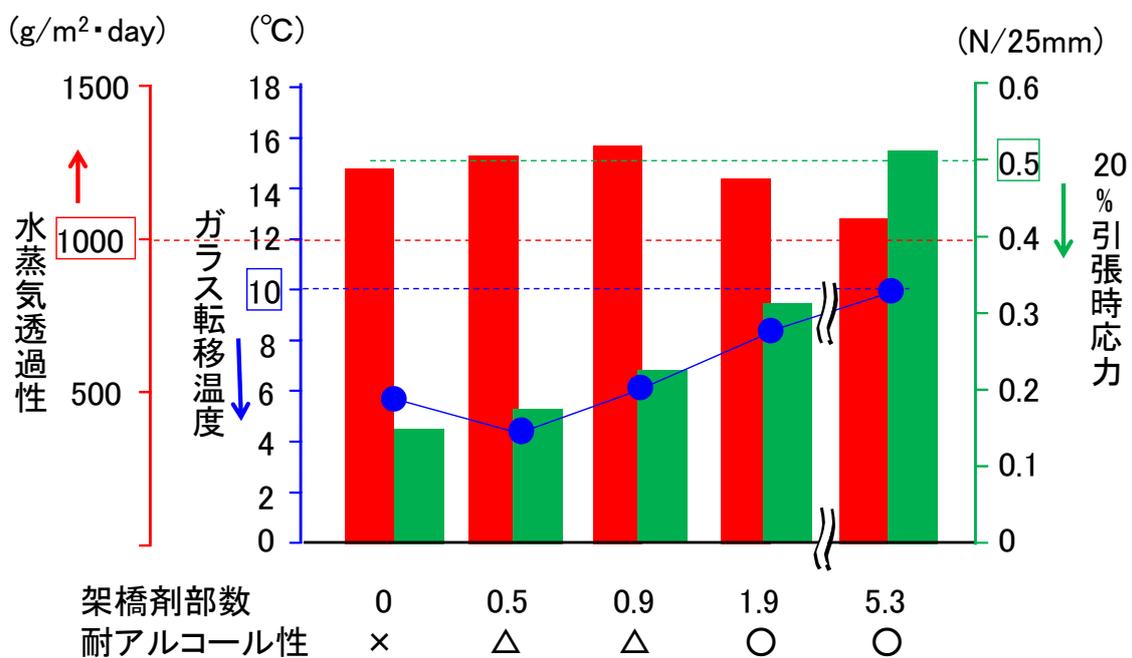


図8 架橋剤部数による水蒸気透過性、ガラス転移温度、20%引張時応力の変化

## 2-3. 複合化フィルムの開発

### 2-3-1. 複合化フィルムの開発

#### 目的

目的性能を発揮するために2-2章で開発した樹脂と既存樹脂の最適な複合化形態や複合比率などを研究開発する。

#### ブレンドによる複合化

##### 方法

2-2で開発したアクリル樹脂とウレタン樹脂をブレンドすることにより、複合化を行った。アクリルとウレタンのブレンド液を攪拌したのち、ベーカー式アプリケータによりキャストしてフィルムを作成した。ブレンドによる分散状態を観測するため、FT-IR によりイメージングを行った。

##### 結果

FT-IR イメージングにより分散状態を観測した結果を図9に示した。いずれも10 $\mu\text{m}$ レベルでは相分離しているが、数100 $\mu\text{m}$ レベルでは混合していると考えられる。また、そのときの物性を表1にまとめた。ウレタンをブレンドすることにより、最大引張応力を上げることに成功し、より使いやすいフィルムとなった。

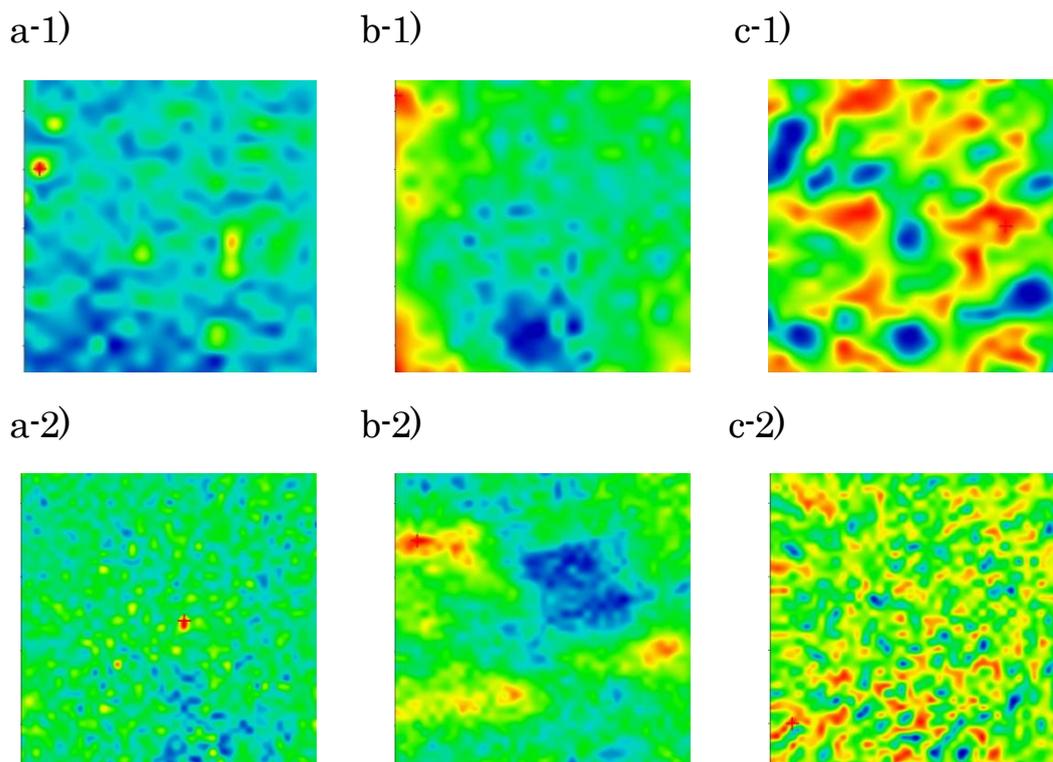


図9 2-2章で記載の開発したアクリルとウレタンのブレンドフィルムの分散状態  
ブレンドの固形分比は a)3.25:1、b)1.25:1、c)1:2.4 である。ウレタンのピークと開発したアクリルのピークの強度比によりマッピングした。赤い部分がウレタンが多い相、青い部分がアクリルが多い相 図 a-1)~c-1)の1辺の長さは125 $\mu\text{m}$ 、ピクセルサイズは6.25 $\mu\text{m}$ 、a-2)~c-2)の1辺の長さは500 $\mu\text{m}$ 、ピクセルサイズは12.5 $\mu\text{m}$  である。

表1 アクリルとウレタンのブレンド比による物性の変化

	アクリル： ウレタン比	20%引張り時 試験力 (N/20mm) *	最大引張試 験力 (N)
アクリル樹脂単体	-	0.17	1.4
サンプル1	3.25:1	0.27	2.0
サンプル2	1.25:1	0.42	4.2
サンプル3	1:2.4	1.02	5.0

### 異方性をもつ樹脂膜による複合化

#### 方法

関節にフィルムを貼付する場合は関節を曲げる方向には違和感がない、すなわち突っ張り感がないように引張応力を低くする必要があり、関節の曲げと垂直の方向では剥離を行うときには破断しにくくする、すなわち最大引張力を大きくする必要がある。2-2で開発したアクリル樹脂とウレタン樹脂が互いに相溶しないこと、また、アクリル樹脂の溶媒である酢酸エチルはこのウレタン樹脂の貧溶媒でもあることから、バーコーターでウレタン樹脂溶液、ベーカー式アプリケーションによりアクリル樹脂溶液を連続してキャストし、ウレタン溶液がレベリングして均一な膜を作成するより先に析出させ、ウレタン樹脂を異方的な膜とした。

用いるバーコーターを3段階で変化させてウレタンの厚みや分離の程度を変化させた。評価の指標としては、キャスト方向に垂直な方向（軟質であることが求められる方向）の20%引張時応力と平行な方向の最大試験力（十分な強度が求められる方向）を用いた。

#### 結果

得られたフィルムの引張試験の結果を表2に示した。キャストと垂直方向では20%引張時応力が大きく変化することなくキャスト方向で破断強度を著しく上げることに成功した。

表2 バーコーターとベーカー式アプリケーションによる  
ウレタンとアクリルの積層化

	バーコー ターNo.	バーコーター の巻き線の径 ( $\mu\text{m}$ )	20%引張り時 試験力 (N/20mm) * <sup>1</sup>	最大引張試 験力 (N/20mm) * <sup>2</sup>
アクリル樹脂単体	-		0.17	1.4
サンプル1	12	305	0.43	5.1
サンプル2	22	559	0.33	4.7
サンプル3	34	864	0.64	6.1

\*1 キャスト方向と垂直方向（軟質性が求められる方向）の値、

\*2 キャスト方向（十分な強度が求められる方向）の値

バーコーターの巻き線の径がサンプル2よりサンプル1の方が小さいにもかかわらず、20%引張応力や最大引張試験力が大きく観測された。その原因を調べるために、フィルムの

ウレタン側（キャストした下面）の表面組成をFT-IR イメージングにより観測した。その結果を図10に示した。図10より、サンプル2ではレベリングより先にウレタンが析出し、不連続層となっている。一方、サンプル1では、ウレタンが析出するより先にレベリングして、連続層を形成していることにより、線ではなく面としてウレタンによりアクリルが強化されていることから、最大引張応力や20%引張時応力も大幅に強化されたことが分かった。

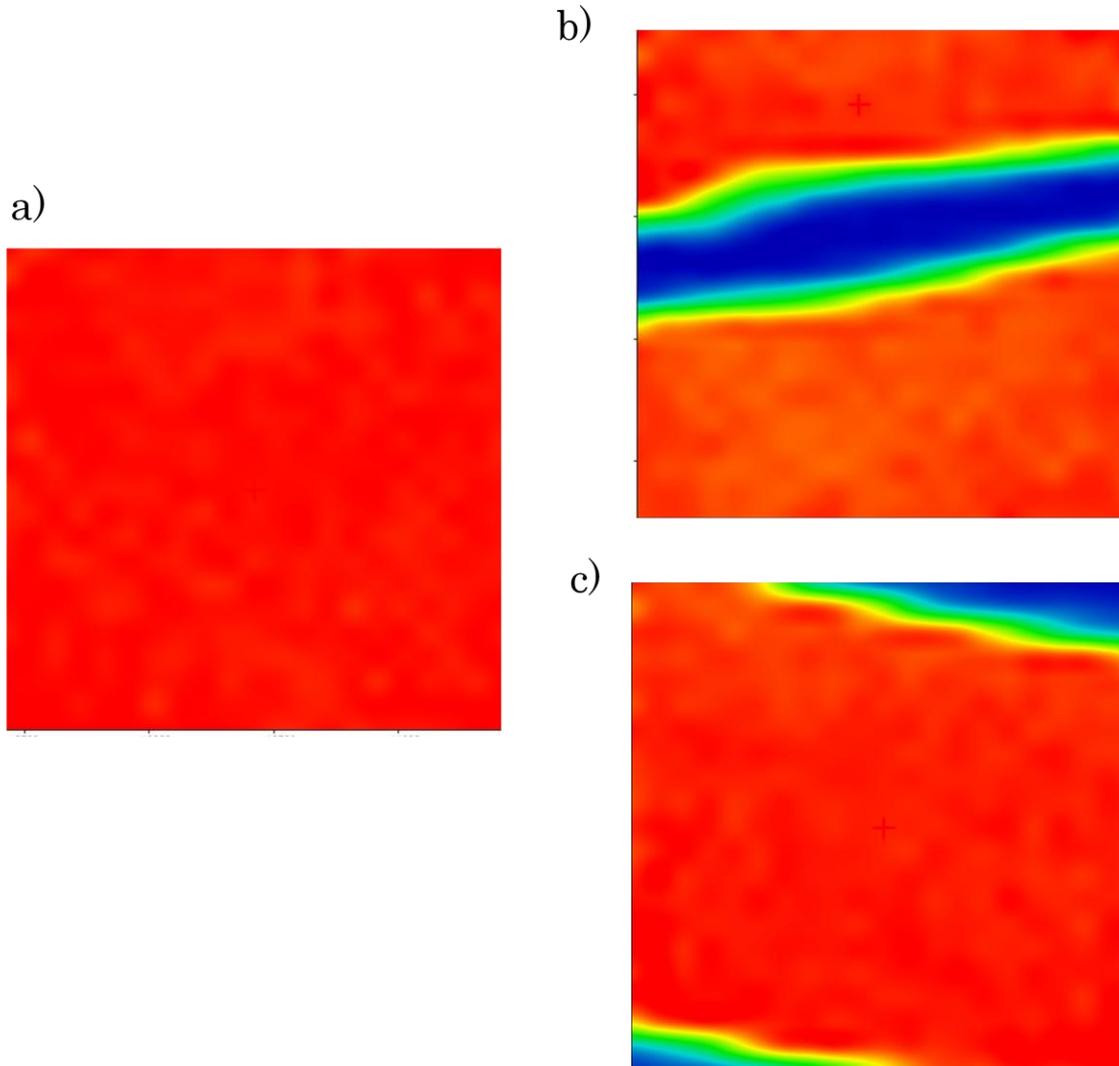


図10 バーコーターによるウレタン樹脂液のキャストとベーカー式アプリケータによるアクリル樹脂液のキャストを連続で行って得られたフィルムの離型フィルム側のFT-IRイメージング 赤色がウレタン樹脂のピーク、青色がアクリル樹脂のピーク、緑色がその両方の樹脂のピークが観測されている領域である。一辺の長さは  $500\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$  ステップ（測定は  $2000\mu\text{m}$  角、アパーチャーサイズ  $100\mu\text{m}$  角、1ステップ  $100\mu\text{m}$  で屈折率4のゲルマニウム結晶下のサンプルをATR測定で測定のため）でデータを取得した。

## 薄膜ウレタンフィルムとの複合化

### 方法

比較的水蒸気透過性が高く、低モジュラスであるウレタン樹脂を探索し、その中で、最も評価の良かったウレタン樹脂（ウレタンT）を様々な厚みにて製膜し、2-2で開発したアクリル樹脂と複合化を試みた。

### 結果

10 $\mu$ mのウレタンフィルムとの複合化においても、0.5N/25mm以下の低モジュラスかつフィルム強度の高い複合化フィルムを作製することができた（表3、図11）。

また、表層がウレタンフィルムのため、耐アルコール性も付与された。

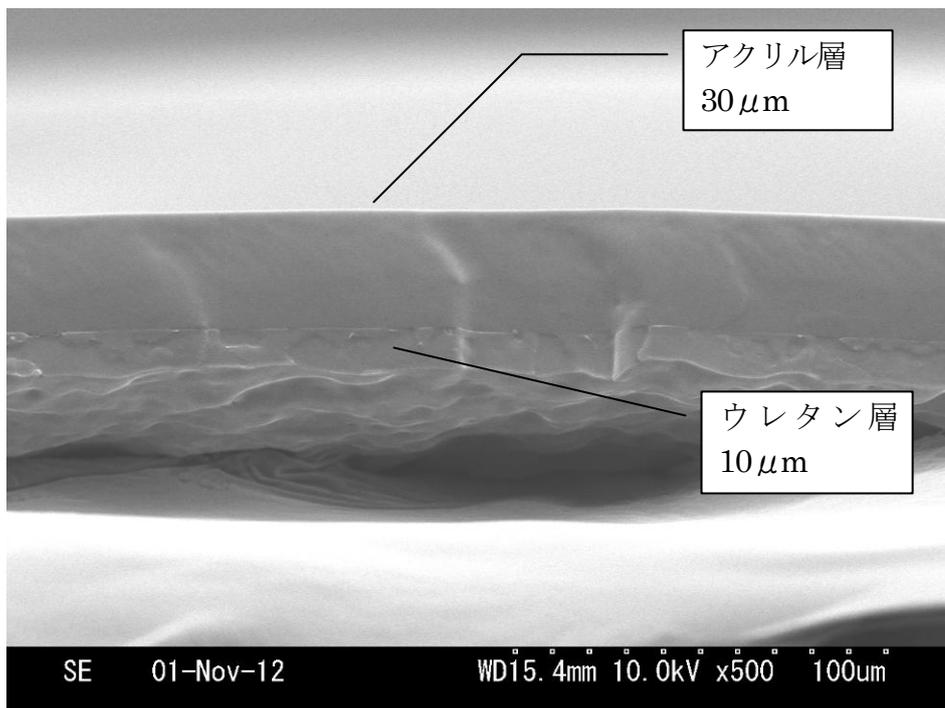


図11 複合化フィルム断面図(電顕写真)

薄膜ウレタンフィルム(ウレタンT)とアクリルフィルムの複合化

表 3 薄膜ウレタンフィルム(ウレタンT)とアクリルフィルムの複合化

PU 厚み ( $\mu\text{m}$ )	20%モジュラス (N/25mm)	破断強度 (N/25mm)	水蒸気透性 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )	耐アルコール性
0	0.31	1.75	1309	◎
1	0.26	5.44	1312	◎
5	0.31	7.54	1227	◎
10	0.40	8.96	1118	◎
PU#10 単体	0.40	13.35	2273	◎

※アクリル樹脂:厚み $30\mu\text{m}$

### 低目付ウレタン不織布との複合化

#### 方法

低目付ウレタン不織布  $25\text{g}/\text{m}^2$  に、2-2で開発したアクリル樹脂をウェットラミネートし、低弾性かつ取扱性の良い複合化フィルムを得るための検討を行った。さらに、実用化も見据え、イソシアネート架橋剤を添加し、耐アルコールを付与することも検討した。

#### 結果

ウェットラミネートにて複合化(図12)することで、20%モジュラスは、薄膜ウレタンフィルムとの複合化よりも少し高い数値となったものの(表4)、高い水蒸気透過性を保ちながら、フィルム強度を上げることができた。また、不織布が厚いため、工程紙なしでも貼付することが可能となり、取扱性が向上した。

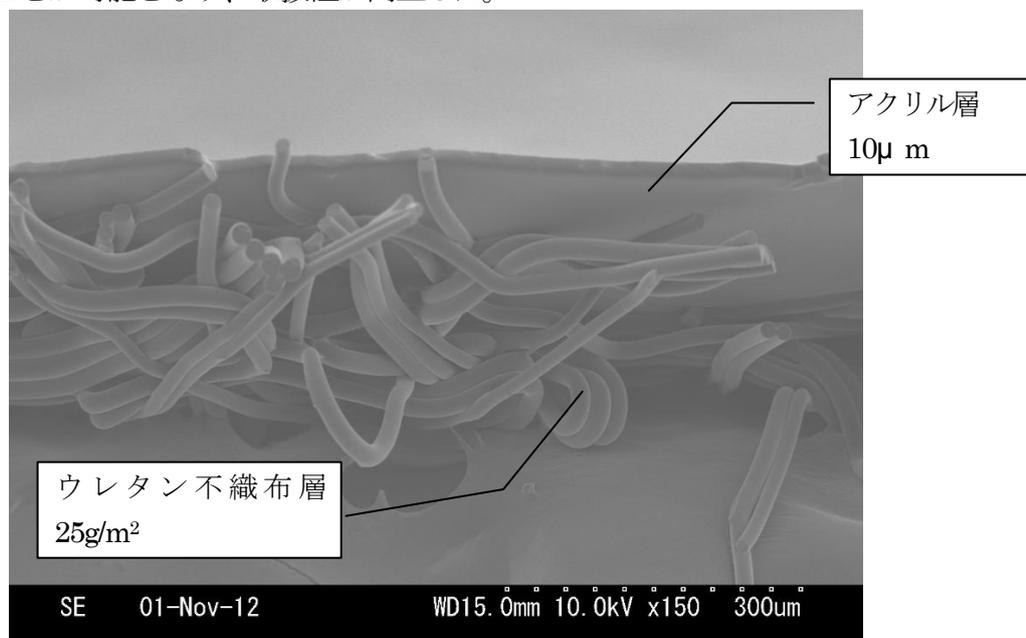


図12 複合化フィルム断面図(電顕写真)

低目付ウレタン不織布とアクリルフィルム(10 $\mu\text{m}$ )の複合化(ウェットラミネート)

表4 ウェットラミネートによるアクリル樹脂と低目付ウレタン不織布の複合化

アクリル 厚み ( $\mu\text{m}$ )	20% モジュラス (N/25mm)	破断強度 (N/25mm)	水蒸気透性 ( $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ )	耐アルコール性
0	0.68	5.01	6430	◎
10	0.93	6.57	2526	○
20	1.21	9.82	1568	○
※1 アクリル	0.35	7.38	1386	○
※2 既存品	3.01	16.8	N.D.	◎

※1 アクリル樹脂単体 厚み 30 $\mu\text{m}$  ※2 製品名:トヨーバン通気 (ウレタン不織布75 $\text{g}/\text{m}^2$ )

### 2-3-2. 複合化フィルム連続製造装置の開発

#### 目的

複合化するための補強樹脂と2-2で開発した超低弾性アクリル樹脂を高精度の厚み管理でテンションコントロールをしながら複合化する製造機械の開発を行う。

#### 方法

ナイフコーター及びダンサーロール等を導入し、高精度の厚み管理及びテンションコントロールできるよう装置の設計を行った。

#### 結果

母材となるアクリル樹脂を高精度に厚み管理しながら塗布することができ、なおかつ非常に低張力で制御可能な貼り合わせロールを兼ね備えた複合化フィルム連続製造装置の設計及び据え付けが完了した。また、熱ラミネート及びウェットラミネートができる機構とし、補強材に適した複合化が可能な機構を確立した。

また、アクリル樹脂の重合及び打ち抜き加工装置も設計・導入することができ、社内で溶液重合からバルク製造まで行い、作製したサンプル (写真1、2参照) において、2-1章の評価を行った。

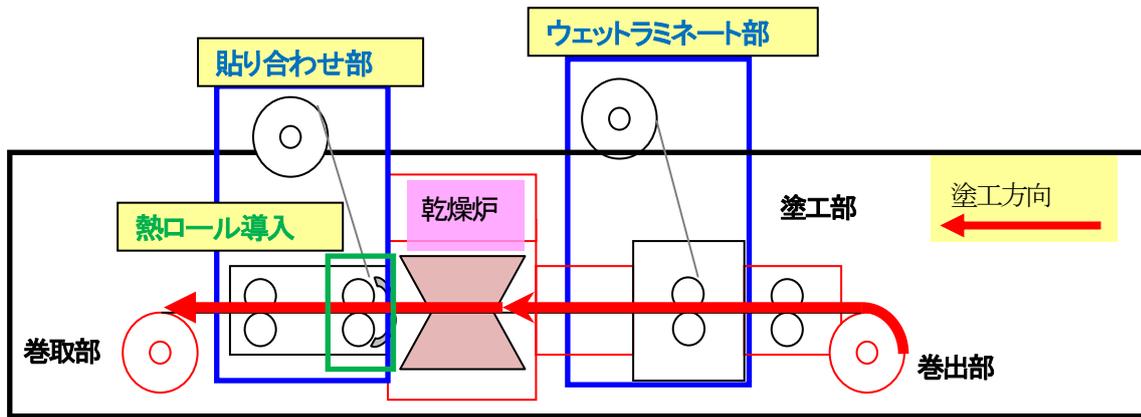


図7. 連続複合化フィルム製造装置(模式図)



写真1 作製した複合化フィルムの原反



写真2 製品形状に打ち抜き加工した複合化フィルム

### 2-3-3. 複合化フィルム連続製造条件の検討

#### 目的

均一な厚みにてアクリル樹脂を塗付し、なおかつアクリル樹脂と薄膜ウレタンフィルムの熱ラミネートあるいは、低目付ウレタン不織布とのウェットラミネートを連続的にできる製造条件を検討する。

#### 方法

樹脂溶液濃度、ライン速度、貼り合わせテンション、温度などを変化させ、最適な製造条件を検討した。

#### 結果

アクリル樹脂を連続的に塗工し、厚み精度を確認したところ（表5）、厚み精度に問題は見られなかった。

また、熱ラミネートにおいては、第一工程として薄膜ウレタンフィルムを製膜。その後PET25 $\mu\text{m}$ セパレーターにアクリル樹脂を塗布し、80 $^{\circ}\text{C}$ でその薄膜ウレタンフィルムと貼り合わせたところ、きれいに貼り合わせることができた。しかし、高温（100 $^{\circ}\text{C}$ 以上）で貼り合わせを行うと、セパレーターに縦じわが発生し、きれいに貼り合わせることができなかった。高温での貼り合わせの場合は、熱収縮の小さいフィルム（ある程度耐熱性のある厚いフィルム等）を選定する必要があることがわかった。

また、ウェットラミネートの加工では、固形分30%未満アクリル樹脂を使用するとウレタン不織布が膨潤してしまった。そこで、固形分40%のアクリル樹脂を使用したところ、ウレタン不織布の膨潤は見られず、問題なく塗工することができた。また、巻出の張力が強いと、ウレタン不織布が伸びてしまうことから、張力は、0.3kgf以下で調整することで比較的きれいにしわなくウェットラミネートすることができた。

表5 連続製造装置による試作 厚み精度確認

（塗工条件：ライン速度 1M/min 乾燥温度：100 $^{\circ}\text{C}$ ）

厚み（目標値）	厚み範囲	塗工面状態	備考
20 $\mu\text{m}$	20 $\pm$ 2 $\mu\text{m}$	良好	両端、中央部の3点を測定
30 $\mu\text{m}$	30 $\pm$ 3 $\mu\text{m}$	良好	
40 $\mu\text{m}$	40 $\pm$ 3 $\mu\text{m}$	良好	

塗工樹脂：アクリル樹脂

キャリア材：OPP40（片面マット処理）

## 最終章 全体総括

今回の研究開発により、貼付モニター試験と樹脂特性との相関関係を確認することができた。また、曲面の追従性、耐水性などの医療用ドレッシング材における新たな性能評価方法を確立することができた。また、低弾性率アクリル樹脂のモノマー組成及びそのアクリル樹脂との様々な複合化を検討することで、課題となっていた水蒸気透過性が高く、低モジュラス、耐アルコール性を持ち、なおかつ実使用上のフィルム強度を持つ軟質複合化フィルムを作製することができた。

粘弾性：弾性率 200MPa 以下, 粘度 150GPa・s 以下

20%モジュラス：0.5N/25mm 幅以下

水蒸気透過性：1000g/m<sup>2</sup>・day 以上

複合化フィルム厚：50 μm 以下

上記本研究の目標値をすべて満たす今までにない新規フィルム素材の開発に成功した。

さらには、低弾性アクリル樹脂及びそのアクリル樹脂と複合化したフィルムのそれぞれにおいて、特許を出願することができた。また、その複合化フィルムを連続製造できる製造条件も確立することができた。今後、製品化する上での課題も一部残っており、実生産を見据えた更なる検討の必要がある。フィルム化した後、キャリアーとフィルムと粘着加工した後の剥離紙-粘着剤との剥離力のバランスを取り、救急絆創膏や医療用ドレッシングへの成形加工を行えるようにしていくことが必要となっている。

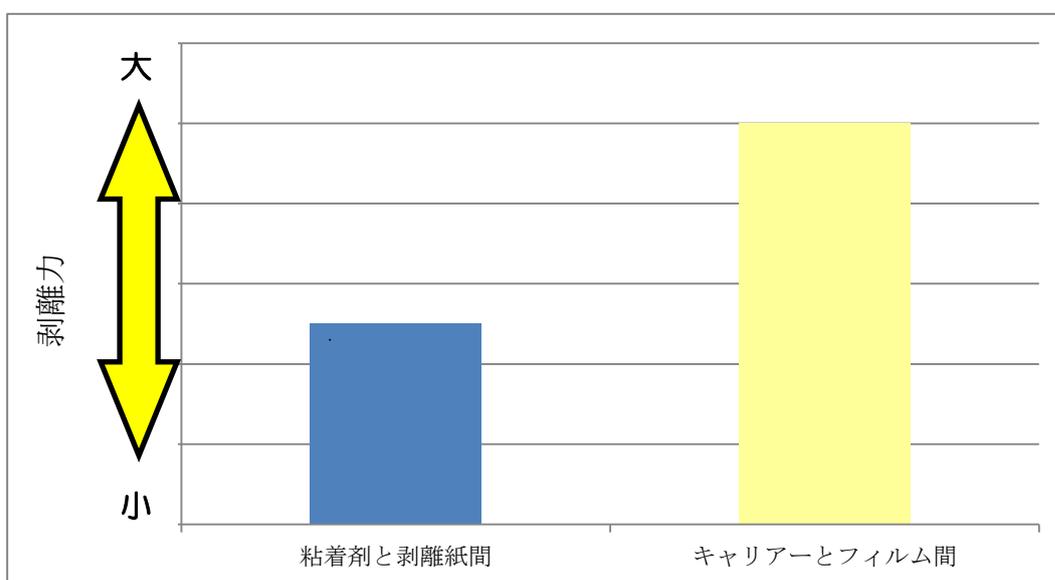


図13 フィルムとキャリアー・粘着剤と剥離紙との剥離力のバランス

\* 粘着層から剥離紙を剥離する剥離力よりも、キャリアーをフィルムから剥離する際の剥離力の方が十分大きくないと、剥離紙剥離時に、キャリアーが浮いてしまう。

今回のフィルムの特長は、貼付時に皮膚への物理的なストレスが少なく、違和感がない。

そして、目立たず、蒸れにくいということで、救急絆創膏や医療用途の術後あるいは CV カテーテル用ドレッシング、化粧用のシミ・そばかす隠しなど、様々な用途への応用が考えられる。

事業化計画に関して、フィルム成形を行った上、粘着剤を塗工して、粘着シートにするところまで確立し、剥離紙とキャリアーにハーフカットを入れた絆創膏 Device はできている。さらに使いやすい絆創膏にするためには剥離紙の折込タイプにすることが必要であり、上述の剥離バランスを取った粘着シートのロールを作り上げることが不可欠となる。

事業化については以下のような段階を踏む計画としている。

救急絆創膏：2014 年度 販売開始

次世代型絆創膏への展開：2015 年度

化粧分野への展開：2015 年度

その他材料として提供する事業

- 1) 医療関係 2014 年度から
- 2) 他の分野への展開

すでに数社から、開発したフィルムに興味を持っていただいております、サンプルの無償提供や技術資料の部分開示を行っている。上記のような用途において、貼付型の製品として、少なくとも 2014 年度製品化を目指し、製造方法や Device としての形状などをさらなる検討を進めていく。