

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-517178  
(P2004-517178A)

(43) 公表日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

**C09J 133/00**  
**C08F 2/46**  
**C08F 220/00**  
**C09J 7/02**  
**C09J 133/02**

F 1

C09J 133/00  
C08F 2/46  
C08F 220/00  
C09J 7/02  
C09J 133/02

テーマコード(参考)

4 J 0 0 4  
4 J 0 1 1  
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 84 頁)

(21) 出願番号 特願2002-555124 (P2002-555124)  
 (86) (22) 出願日 平成13年5月16日 (2001.5.16)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年6月30日 (2003.6.30)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2001/015962  
 (87) 國際公開番号 WO2002/053602  
 (87) 國際公開日 平成14年7月11日 (2002.7.11)  
 (31) 優先権主張番号 09/751,143  
 (32) 優先日 平成12年12月29日 (2000.12.29)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 599056437  
スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー  
アメリカ合衆国、ミネソタ 55144-1000, セント・ポール, スリーエムセンター  
 (74) 代理人 100062144  
弁理士 青山 葵  
 (74) 代理人 100088801  
弁理士 山本 宗雄  
 (72) 発明者 ダグラス・イー・ワイス  
アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス  
・ボックス33427

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガンマ線重合乳化液系(メタ)アクリレート感圧接着剤および該感圧接着剤を製造し使用する方法

## (57) 【要約】

ガンマ線照射を用いて感圧接着剤を生成させることが可能である。一実施形態は、乳化液組成物のガンマ線照射によって生成した高分子反応生成物である感圧接着剤である。乳化液組成物は、水と、(メタ)アクリレートモノマー材料と、前記(メタ)アクリレートモノマー材料と共に重合性を有する極性ラジカル重合性材料と、少なくとも一種の乳化剤と、を含む。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

水と、  
(メタ)アクリレートモノマー材料と、  
前記(メタ)アクリレートモノマー材料と共に重合性を有する極性ラジカル重合性材料と、少なくとも一種の乳化剤と、  
任意に粘着性付与剤と、  
を含む乳化液組成物のガンマ線照射によって生成した高分子反応生成物を含む感圧接着剤。  
。

**【請求項 2】**

前記極性ラジカル重合性材料が、アクリル酸およびメタクリル酸からなる群より選択される請求項1に記載の感圧接着剤。 10

**【請求項 3】**

前記(メタ)アクリレートモノマー材料が少なくとも二種の異なる(メタ)アクリレートモノマーを含む請求項1に記載の感圧接着剤。

**【請求項 4】**

前記乳化液組成物が架橋剤および任意に連鎖移動剤をさらに含む請求項1に記載の感圧接着剤。

**【請求項 5】**

前記乳化液組成物が少なくとも一種の共重合性材料をさらに含む請求項1に記載の感圧接着剤。 20

**【請求項 6】**

前記共重合性材料が少なくとも一種のプレポリマー材料を含む請求項5に記載の感圧接着剤。

**【請求項 7】**

前記プレポリマー材料がプレポリマー(メタ)アクリレートモノマーである請求項6に記載の感圧接着剤。

**【請求項 8】**

光開始剤および熱開始剤からなる群より選択されるいづれかの開始剤のいづれかの実質的な量が存在せずに、前記高分子反応生成物が生成する請求項1に記載の感圧接着剤。 30

**【請求項 9】**

前記高分子反応生成物が0.0008kGy/秒と0.0015kGy/秒との間の線量率で5kGy以下の線量を用いて生成される請求項1に記載の感圧接着剤。

**【請求項 10】**

前記感圧接着剤は、支持体上に被覆された時に、1kgの分銅を用いて室温で少なくとも5000分の剪断強度を有する請求項1に記載の感圧接着剤。

**【請求項 11】**

前記感圧接着剤は、支持体上に被覆された時に、少なくとも20N/dmの引き剥がし粘着力を有する請求項1または10に記載の感圧接着剤。

**【請求項 12】**

前記乳化液組成物が少なくとも40重量%の固体物を有する請求項1に記載の感圧接着剤。  
。

**【請求項 13】**

水と、  
(メタ)アクリレートモノマー材料と、  
前記(メタ)アクリレートモノマー材料と共に重合性を有する極性ラジカル重合性材料と、少なくとも一種の乳化剤と、  
を含む組成物のガンマ線照射によって生成した高分子反応生成物を含む感圧接着剤形成用乳化液組成物。

**【請求項 14】**

10

20

30

40

50

水と、

(メタ)アクリレートモノマー材料と、

前記(メタ)アクリレートモノマー材料と共に重合性を有する極性ラジカル重合性材料と、少なくとも一種の乳化剤と、

を含む乳化液組成物を形成させる工程と、

前記乳化液組成物の重合を開始するために前記乳化液組成物の少なくとも一部にガンマ線を照射する工程と、

任意に、前記乳化液組成物の少なくとも一部に照射後に前記乳化液組成物から水の少なくとも一部を除去する工程と、

を含む感圧接着剤を製造する方法。

10

【請求項15】

前記乳化液組成物の少なくとも一部に照射する工程が、前記乳化液組成物に実質的に均一に照射する工程を含む請求項13に記載の方法。

【請求項16】

前記乳化液組成物を入れる容器をガンマ線源付近に置き、照射し、その後、180度回転させ、再びガンマ線源付近に置き、照射する請求項15に記載の方法。

【請求項17】

支持体と、

前記支持体の少なくとも一表面上に配置された感圧接着剤と、

を含む物品であって、

前記感圧接着剤が、

水と、

(メタ)アクリレートモノマー材料と、

前記(メタ)アクリレートモノマー材料と共に重合性を有する極性ラジカル重合性材料と、少なくとも一種の乳化剤と、

を含む乳化液組成物のガンマ線照射によって生成した高分子反応生成物を含む物品。

【請求項18】

水と、

(メタ)アクリレートモノマー材料と、

前記(メタ)アクリレートモノマー材料と共に重合性を有する極性ラジカル重合性材料と、少なくとも一種の乳化剤と、

を含む乳化液組成物のガンマ線照射によって生成した高分子反応生成物を含む感圧接着剤であって、

前記高分子反応生成物が1kgの分銅を用いて少なくとも室温で少なくとも5000分の剪断強度および少なくとも室温で少なくとも45N/dmの引き剥がし粘着力を有する感圧接着剤。

【請求項19】

前記高分子反応生成物の引き剥がし粘着力が少なくとも50N/dmである請求項18に記載の感圧接着剤。

【請求項20】

前記高分子反応生成物の剪断強度が少なくとも10,000分である請求項18または19に記載の感圧接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明はガンマ線を用いて形成された感圧接着剤、該感圧接着剤を用いる方法および該感圧接着剤を含有する物品に関する。

【0002】

発明の背景

感圧接着剤(PSA)のための粘弹性基材としてのアクリルポリマーの利点は良く知られ 50

ている。感圧接着剤は、様々なマーキング目的、保持目的、保護目的、シーリング目的およびマスキング目的のために半世紀より長きにわたって用いられてきた。基本的に、P S Aは、粘性と弾性の特性の微妙なバランスを必要とし、このバランスは、接着性、凝集性、伸び性および弾性の4重のバランスをもたらす。本質的に、P S A製品は、粘着性にもかかわらず、指で取り扱うことができ、典型的には実質的な量の残留物を残さずに平滑表面から除去できるように十分な凝集性および弾性を有する。

#### 【0003】

P S Aの調製のために現在幾つかの方法が用いられている。これらの方法には、バッチ重合技術、ホットメルト重合技術、溶液重合技術、熱乳化重合技術、懸濁重合技術、紫外線(UV)開始塊状重合技術およびUV開始オンウェブ重合技術を含む様々な重合方法が挙げられる。これらの方の幾つかで生じるモノマー残留物および開始剤残留物は、所望の特性(例えば、引き剥がし粘着力および剪断強度)レベルの達成を妨げる可能性があり、これらの方の幾つかは比較的緩慢である。

#### 【0004】

例えば、アクリルポリマー組成物は、溶液重合によってP S Aを製造するために用いることができる。溶液重合法は、一般に、比較的大量の有機溶媒を用いる。溶媒中のポリマーは、溶媒の体積および大気への揮発性有機化合物(VOC)の潜在的放出のために取り扱いおよび輸送が難しい場合がある。溶媒を用いると、ポリマーから溶媒を除去するために高い熱または真空も必要とする。

#### 【0005】

##### 発明の要約

本発明は、広くは、ガンマ線照射を用いて形成された感圧接着剤に関する。一実施形態は、乳化液組成物のガンマ線照射によって形成された高分子反応生成物を含む感圧接着剤である。乳化液組成物は、水、(メタ)アクリレートモノマー材料、(メタ)アクリレートモノマー材料と共に重合性を有する極性ラジカル重合性材料および少なくとも一種の乳化剤を含む。なおもう一つの実施形態は第1の実施形態に似ており、高分子反応生成物が光開始剤および熱開始剤からなる群より選択されたいかなる開始剤も存在しない状態で生成する形態である。

#### 【0006】

もう一つの実施形態は、組成物のガンマ線照射によって形成された高分子反応生成物を含む感圧接着剤形成用乳化液組成物である。この組成物は、水、(メタ)アクリレートモノマー材料、(メタ)アクリレートモノマー材料と共に重合性を有する極性ラジカル重合性材料および少なくとも一種の乳化剤を含む。

#### 【0007】

なおもう一つの実施形態は、水、(メタ)アクリレートモノマー材料、前記(メタ)アクリレートモノマー材料と共に重合性を有する極性ラジカル重合性材料および少なくとも一種の乳化剤を含む乳化液組成物を形成させる工程と、前記乳化液組成物の重合を開始するために前記乳化液組成物の少なくとも一部にガンマ線を照射する工程とを含む感圧接着剤を製造する方法である。別の実施形態は上述した方法であり、前記乳化液組成物の少なくとも一部に照射後に前記乳化液組成物から水の少なくとも一部を除去する工程をさらに含む方法である。別の実施形態は上述した方法であり、前記乳化液組成物の少なくとも一部に照射する工程が、前記乳化液組成物に実質的に均一に照射することを含む方法である。

#### 【0008】

別の実施形態は、支持体および前記支持体の少なくとも一表面上に配置された感圧接着剤を含む物品であって、前記感圧接着剤が、水、(メタ)アクリレートモノマー材料、前記(メタ)アクリレートモノマー材料と共に重合性を有する極性ラジカル重合性材料および少なくとも一種の乳化剤を含む乳化液組成物のガンマ線照射によって生成した高分子反応生成物を含む物品である。

#### 【0009】

もう一つの実施形態は、組成物の高分子反応生成物である感圧接着剤である。この組成物

10

20

30

40

50

は、水、(メタ)アクリレートモノマー材料、(メタ)アクリレートモノマー材料と共に重合性を有する極性ラジカル重合性材料および乳化剤を含む。高分子反応生成物は、1 kgの分銅を用いて室温で少なくとも5000分の剪断強度および室温で少なくとも45 N/dmの引き剥がし粘着力を有する。もう一つの実施形態において、剪断強度は少なくとも10,000分であった。なおもう一つの実施形態において、引き剥がし粘着力は50 N/dmであった。もう一つの実施形態において、引き剥がし粘着力は少なくとも50 N/dmであり、剪断強度は少なくとも10,000分であった。

#### 【0010】

本発明の上述した概要は、本発明の開示した各実施形態も、あらゆる実施も記載することを意図していない。以下に続く詳細な説明は、これらの実施形態をより詳しく例示する。

10

#### 【0011】

##### 詳細な説明

本発明は、感圧接着剤、この感圧接着剤を使用する方法および感圧接着剤を含有する物品に適用可能であることが考えられる。特に、本発明は、ガンマ線照射によって形成された感圧接着剤、この感圧接着剤を使用する方法および感圧接着剤を含有する物品に関連する。本発明がそのように限定されない一方で、本発明の種々の態様の理解は、以下に提供する実施例の議論を通して得られるであろう。

#### 【0012】

本発明の感圧接着剤と感圧接着剤を製造する本発明の方法の両方の少なくとも幾つかの実施形態は、現在入手できない利点をもたらす。本発明の水性ラテックス感圧接着剤は、引き剥がし粘着力と剪断強度の性能の両方の満足のいく範囲を含む優れた接着特性を有することが可能である。幾つかの実施形態は、開始剤残留物が接着剤中に存在するなら悪影響を受ける用途において特に有用である。感圧接着剤を製造する方法は、より高い固体物の乳化液の使用を可能にすることができる。これは、後続の被覆作業のために乳化液の粘度を調節する必要性をより少なくし、被着された接着剤被膜を乾燥させるエネルギーコストをより低くする。

20

#### 【0013】

一般に、本発明の感圧接着剤は、水、(メタ)アクリレートモノマー材料、(メタ)アクリレートモノマー材料と共に重合性を有する極性ラジカル共重合性材料および乳化剤を含有する乳化液のガンマ線重合によって形成される。例えば、他の共重合性材料、粘着性付与剤、架橋剤、ラジカル開始剤、可塑剤、染料、顔料、酸化防止剤、UV安定剤、増粘剤、導電剤、反射剤、帯電防止剤、無機材料、殺虫剤(殺菌剤、殺カビ剤)、生理活性剤、薬物助剤、放出性薬剤、化粧剤およびレオロジー調節剤などを含む他の成分も特定の用途のため、または所望の特性を得るために添加することができる。感圧接着剤は、必要なならば、良好な引き剥がし粘着力、良好な剪断強度またはこれらの特性の組み合わせを有することが可能である。

30

#### 【0014】

「(メタ)アクリレート」または「(メタ)アクリレート(複数)」という用語は本願全体を通して用い、アクリレートおよびメタクリレートの両方を包含する積もりである。

40

#### 【0015】

乳化液中の各成分の量は、典型的には、組み合わせメタクリレートモノマー材料、極性ラジカル共重合性材料および他のあらゆる共重合性材料の100部当たりの部数で存在する。今後、この主成分を全ラジカル共重合性材料と呼ぶ。

#### 【0016】

##### (メタ)アクリレートモノマー材料

ラジカル重合性(メタ)アクリレートモノマー材料は、感圧接着剤を製造するために乳化液中で用いられる。(メタ)アクリレートモノマー材料は、少なくとも一種類のラジカル重合性アクリレートモノマーを含む。幾つかの実施形態において、二種以上の異なる(メタ)アクリレートモノマーが用いられる。(メタ)アクリレートモノマー材料は、一般にアクリル酸のエステルである。適する(メタ)アクリレートモノマーは、典型的には唯一

50

のラジカル重合性基を有する。これらの化合物は、単独重合する時、一般には約 10 以下、好ましくは約 0 以下、より好ましくは約 -10 以下のガラス転移温度を有する。

#### 【0017】

適する(メタ)アクリレートモノマーの例には、アルキル基が約 3 個～約 13 個の炭素原子を有する非第三アルキルアルコールのアクリレートエステルが挙げられる。こうした(メタ)アクリレートモノマーの例には、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、4-メチル-2-ペンチルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、s-ブチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ドデシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、トリデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、エトキシリ化ノニルフェニルアクリレート、メチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメチルアクリレート、ヘキシリメタクリレート、イソデシルメタクリレートおよびヘキシリエチルメタクリレートが挙げられるが、それらに限定されない。

10

#### 【0018】

##### 極性ラジカル共重合性材料

感圧接着剤を生成させるために乳化液中で有用な極性ラジカル共重合性材料は、モノマー、オリゴマーおよびマクロモノマーを含むことが可能である。これらの材料は、一般に、(メタ)アクリレートモノマー材料と容易に共重合する唯一の官能基を有する。極性ラジカル共重合性材料は、必要に応じて単一化合物または二種以上の化合物を用いて形成させることが可能である。

20

#### 【0019】

極性ラジカル共重合性材料は、例えば、得られたポリマーの凝集強度を高めるなどの感圧接着剤の特性に影響を及ぼすために、一般に水素結合を提供する。極性ラジカル共重合性材料は、典型的には、エチレン系不飽和カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸(およびそれらの塩)、エチレン系不飽和酸無水物、エチレン系不飽和アミンおよびアミド、N-ビニルラクタム、エチレン系不飽和アルコール、エチレン系不飽和ニトリル、およびエチレン系不飽和ポリエーテルおよびポリエステルを含む材料からなる群より選択される。

#### 【0020】

適する極性ラジカル共重合性材料には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニルホスホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロピルスルホン酸、無水マレイン酸、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリルアミド、t-ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミドおよび他のN-置換アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドおよび他のN,N-二置換アクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、カーボワックスアクリレート、メトキシエトキシエチルアクリレートおよびそれらの混合物などが挙げられるが、それらに限定されない。好ましいモノマーには、アクリル酸、メタクリル酸、N-ビニルピロリドン、ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミドおよびそれらの混合物が挙げられる。

30

40

#### 【0021】

一般に、(メタ)アクリレートモノマー材料は、安定な乳化液をもたらすために十分に少なく、且つ感圧接着剤の剪断特性を改善するために十分多い量で乳化液中に供給される。典型的には、(メタ)アクリレートモノマーは約 84～約 98 重量部の範囲の量で供給され、極性ラジカル共重合性材料は約 2～約 6 重量部の範囲の量で供給される。

#### 【0022】

(メタ)アクリレートモノマー材料または極性ラジカル共重合性材料は、全重合性材料のガラス転移温度が約 10 以下であるかぎり、二種以上の異なる成分を含有することが可

50

能である（例えば、（メタ）アクリレート成分は、いかなる比でも組み合わせができる二種以上の異なる（メタ）アクリレートを含んでもよい）。

### 【0023】

#### 他の共重合性材料

（メタ）アクリレートモノマー材料および極性ラジカル共重合性材料に加えて、乳化液組成物は、その他の共重合性材料を含有してもよい。典型的には、これらの材料は、（メタ）アクリレートモノマー材料の一部の代わりに用いられ、（メタ）アクリレート材料と共重合性である。

### 【0024】

ビニルエステルモノマーは、（凝集強度を強化するために）乳化液中の共重合性材料として用いるために一般に適する。適するビニルエステルモノマーの例には、炭素原子数1～12の直鎖または分岐カルボン酸の不飽和ビニルエステルが挙げられる。こうしたビニルエステルモノマーには、ビニル2-エチルヘキサノエート、ビニルカブレート、ビニルラウレート、ビニルペラルゴネート、ビニルヘキサノエート、ビニルプロピオネート、ビニルデカノエートおよびビニルオクタノエートが挙げられるが、それらに限定されない。好みしいビニルエステルモノマーには、酢酸ビニル、ビニルラウレート、ビニルカブレート、ビニル-2-エチルヘキサノエート、スチレンおよびそれらの混合物が挙げられる。

### 【0025】

適する共重合性オリゴマーおよびマクロモノマーには、アクリレート末端ポリ（メチルメタクリレート）、メタクリレート末端ポリ（メチルメタクリレート）、p-ビニルベンジル末端ポリ（メチルメタクリレート）、アクリレート末端ポリ（スチレン）、メタクリレート末端ポリ（スチレン）、アクリレート末端ポリ（エチレンオキシド）、メタクリレート末端ポリ（エチレンオキシド）、アクリレート末端ポリ（エチレングリコール）、メタクリレート末端ポリ（エチレングリコール）、メトキシポリ（エチレングリコール）メタクリレート、ブトキシポリ（エチレングリコール）メタクリレート、p-ビニルベンジル末端ポリ（エチレンオキシド）、p-ビニルベンジル末端（エチレングリコール）およびそれらの混合物が挙げられる。

### 【0026】

有用な共重合性オリゴマーおよびマクロモノマーの一類は、米国特許第4,554,324号（Husmannら）に記載されたようなガラス転移温度（Tg）が20℃より高い高分子部分を有するオリゴマーおよびマクロモノマーである。こうした共重合性オリゴマーおよびマクロモノマーには、例えば、ペンシルバニア州ウェストチェスターのSartomer Co.からCHEMLINK4500として入手できるエチルメタクリレート末端ポリスチレン（分子量約13,000）が挙げられる。その他の有用な重合性オリゴマーおよびマクロモノマーには、日本のShin-Nakamura Inc.からAM-90Gとして入手できるアクリレート末端ポリ（エチレンオキシド）（分子量550）などのアクリレート末端ポリ（エチレン）グリコールが挙げられる。

### 【0027】

乳化液または感圧接着剤中に含めてもよいその他の共重合性材料は予備重合された材料である。これらの材料はシロップ中であってもよい。予備重合された材料は（メタ）アクリレートモノマーであってもよい。

### 【0028】

この節で記載した他の共重合性材料は、典型的には（メタ）アクリレートモノマー材料の一部を置き換える。その他の共重合性材料は、特定の用途を達成するために感圧接着剤を改良するのに十分な量で用いてもよい。これらの材料は、乳化液または感圧接着剤の50%以下を構成しうる。

### 【0029】

#### 乳化剤

乳化技術による重合は、一般に界面活性剤または高分子懸濁剤などの少なくとも一種の乳化剤の存在を含む。これらの種類の材料は乳化液の形成と安定化を見込んでいる。乳化剤

10

20

30

40

50

がないと、後でラテックス粒子になる小滴は典型的には形成されえない。

### 【0030】

#### 界面活性剤

本発明のために有用な界面活性剤には、非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤およびそれらの混合物が挙げられる。任意に、界面活性剤は、(メタ)アクリレートモノマー材料および極性ラジカル共重合性材料と共に重合性である。

### 【0031】

適する非イオン界面活性剤には、疎水性脂肪族化合物または疎水性アルキル芳香族化合物とエチレンオキシドなどの親水性アルキレンオキシドの縮合生成物として形成される分子構造を有する界面活性剤が挙げられるが、それらに限定されない。典型的な非イオン界面活性剤の親水親油バランス(HLB)は約10以上であり、通常は約15~約20の範囲である。界面活性剤のHLBは、界面活性剤の親水性(親水または極性)基と親油性または疎水性(親油または非極性)基のサイズと強度のバランスの一表現であり、一般に界面活性剤の製造業者によって示される。

### 【0032】

適する非イオン界面活性剤の商業例には、例えば、ニュージャージー州クランベリーのRhone-Poulenc, Inc.からそれぞれIGEPAL CAおよびCOシリーズとして入手できるノニルフェニルおよびオクチルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール、例えば、インジアナ州ガリーのUnion Carbide Chemicals and Plastics Co.から15-S-7、15-S-9、15-S-12を含むTERGITOL 15-Sシリーズとして入手できるC<sub>11</sub>~C<sub>15</sub>第二アルコールエトキシレート、例えば、デラウェア州ウィルミントンのICI ChemicalsからTWEEN界面活性剤シリーズとして入手できるポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、例えば、メリーランド州バルチモアのAmerican Alcolac Chemical Co.からSIPONIC Y-500-70として入手できるポリエチレンオキシド(25)オレイルエーテル、例えば、インジアナ州ガリーのUnion Carbide Chemicals and Plastics Co.からX-100、X-165、X-305およびX-405を含むTRITON Xシリーズとして入手できるアルキルアリールポリエーテルアルコールが挙げられるが、それらに限定されない。

### 【0033】

有用なアニオン界面活性剤には、(1)例えば、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アルキル、アルキルアリールおよびアルケニル基などの少なくとも一個の疎水性部分および(2)例えば、スルフェート、スルホネート、ホスフェート、ポリオキシエチレンスルフェート、ポリオキシエチレンスルホネートおよびポリオキシエチレンホスフェートなどの少なくとも一個のアニオン基または例えば、アルカリ金属塩、アンモニウム塩および第三アミノ塩などを含むこうしたアニオン基の塩を有する分子構造の界面活性剤が挙げられるが、それらに限定されない。

### 【0034】

適するアニオン界面活性剤の代表的な商業例には、例えば、デラウェア州ウィルミントンのHenkel Inc.からTEXAPON L-100として、またはイリノイ州ノースフィールドのStepan Chemical Co.からPOLYSTEP B-3として入手できるラウリル硫酸ナトリウム、イリノイ州ノースフィールドのStepan Chemical Co.からPOLYSTEP B-12として入手できるラウリルエーテル硫酸ナトリウム、デラウェア州ウィルミントンのHenkel Inc.からSTANDAPOL Aとして入手できるラウリル硫酸アンモニウムおよびニュージャージー州クランベリーのRhone-Poulenc, Inc.からSIPONATE DS-10として入手できるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが挙げられる。

### 【0035】

適する他のアニオン界面活性剤には、式R-O-(R'O)<sub>m</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-

10

20

30

40

50

$\text{C}_1 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{X}$  のエチレン系不飽和共重合性界面活性剤が挙げられるが、それらに限定されない。Rは、 $\text{C}_{1-2} \sim \text{C}_{1-8}$ アルケニル、アクリルイル、アクリルイルアルキル、メタクリルイル、メタクリルイルアルキル、ビニルフェニルおよびビニルフェニレンからなる群より選択される。R'OHは、例えば、プロピレンオキシドまたはブチレンオキシドなどの炭素原子数が2より多いエポキシ化合物から誘導された二価のアルキレンオキシ基である。さらに、mは約5～約100の整数を表し、nは約5～約100の整数を表す。m対nの比は、一般に約20：1～約1：20の範囲である。m対nの比は、典型的には重合性界面活性剤のHLBに影響を及ぼす。X基を除いて適するアニオン共重合性界面活性剤に関するHLBは約8～約18の範囲である。Xは、例えば、スルホネート、スルフエートおよびホスフェートなどのアニオン基である。さらに、これらの化合物のアルキル金属塩、アンモニウム塩および第三アミノ塩を用いることが可能である。

10

## 【0036】

共重合性アニオン界面活性剤の例には、イリノイ州グルニーのPPG Industries, Inc.からMAZON SAM211として入手できるアルキレンポリアルコキシスルフェートおよび日本のDKS International, Inc.からHS-10として入手できるo-プロピレン-p-アルキルフェノールエトキシ硫酸アンモニウムが挙げられる。

## 【0037】

適するカチオン界面活性剤には、共有窒素原子に連結された少なくとも一個のより高い分子量の置換基と少なくとも二個または三個のより低い分子量の置換基を有する第四アンモニウム塩が挙げられるが、それらに限定されない。アンモニウムカチオンに対する対イオンは、例えば、ハロゲン化物（塩化物、沃化物または弗化物）、酢酸塩、亜硝酸塩またはより低級のアルコスルフェート（例えば、メトスルフェート）である。アンモニウムカチオンのより高い分子量の置換基は、例えば、炭素原子約10～約20のアルキル基である。アンモニウムカチオンのより低い分子量の置換基は、例えば、メチルまたはエチルなどの炭素原子約1～約4のアルキル基である。これらのアルキル基は、任意にヒドロキシ部分によって置換される。任意に、アンモニウムカチオンの置換基の一個以上は、アリール部分を含むことが可能であるか、またはベンジルまたはフェニルなどのアリールによって置換されうる。ヒドロキシル末端基を保有するポリオキシエチレン部分などより低級のポリアルコキシ部分によって置換された、メチルおよびエチルなどの炭素原子数約1～約4のより低級のアルキルも、より低い分子量の可能な置換基の中に入る。これらの部分は、一般式 $-R(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{(n-1)}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の中に含まれる。式中、-Rは窒素に結合された $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、nは約1～約15の整数を表す。あるいは、末端ヒドロキシルを有するこうしたより低級のポリアルコキシ部分の一個または二個を窒素に直接結合させることが可能である。

20

## 【0038】

適するハロゲン化第四アンモニウム界面活性剤の例には、コネチカット州グリニッジのWitco Corp.からVARIQUAT 50MCとして入手できる塩化トリメチルベンジルアンモニウム、ニュージャージー州マタワンのAkzo Chemical Inc.からそれぞれETHOQUAD C/12およびETHOQUAD O/12として入手できるメチルビス(2-ヒドロキシエチル)co-塩化アンモニウムまたはオレイル-塩化アンモニウム、およびニュージャージー州マタワンのAkzo Chemical Inc.からETHOQUAD 18/25として入手できるメチルポリオキシエチレンオクタデシル塩化アンモニウムが挙げられるが、それらに限定されない。

30

## 【0039】

一般に、界面活性剤は、全ラジカル共重合性材料の100重量部に対して約0.05～約8重量部の範囲の量で乳化液中に供給される。典型的には、界面活性剤は、約0.1～約3重量部の範囲の量で供給される。

## 【0040】

高分子懸濁剤も、乳化液を安定化させるために単独で、または一種以上の界面活性剤と組み合わせて乳化液中で用いることが可能である。適する高分子懸濁剤は、乳化重合プロセスにおいて従来から用いられている懸濁剤であり、それらの懸濁剤には、例えばポリアクリル酸およびポリビニルアルコールなどの、例えば、水溶性有機懸濁剤が挙げられる。

#### 【0041】

一般に、高分子懸濁剤は、全ラジカル共重合性材料の100重量部に対して約0.05～約8重量部の範囲の量で乳化液中に供給される。典型的には、高分子懸濁剤は、約0.1～約3重量部の範囲の量で供給される。

#### 【0042】

##### 架橋剤

架橋剤は、感圧接着剤の凝集強度および他の特性に影響を及ぼすために乳化液組成物に任意に添加することが可能である。例えば、乳化液の凝集強度の低下を招く所望の添加剤を乳化液に添加していてもよく、そうした場合に架橋剤は凝集強度を強化するために必要である場合がある。架橋剤は共重合性を有する。共重合性架橋剤の例には、アルキルジアクリレート、アルキルトリニアクリレートおよびアルキルテトラアクリレートが挙げられるが、それらに限定されない。特定の架橋剤の例には、1,2-エチレンジコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,8-オクタンジオールジアクリレート、1,12-ドデカンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリニアクリレート、ペンタエリトリトルテトラアクリレートおよびそれらの混合物が挙げられる。

10

20

#### 【0043】

適する他の多官能性架橋剤には、オリゴマーおよびポリマーの多官能性アクリレートおよびメタクリレートが挙げられる。これらの材料の特定の例には、ポリ(エチレンオキシド)ジアクリレート、ポリ(エチレンオキシド)ジメチルアクリレートおよび例えば、両方もジョージア州アトランタのR ad c u r e S p e c i a l t i e s から入手できるE B E C R Y L 2 7 0 およびE B E C R Y L 2 3 0 (それぞれ重量平均分子量1500および5000のアクリレート化ウレタン)など二官能性ウレタンアクリレートが挙げられる。

#### 【0044】

架橋剤は、用いられる時、一般に全ラジカル共重合性材料の100重量部に対して約0.005～約5重量部の範囲の量で乳化液中に供給される。典型的には、架橋剤は、約0.01～約2重量部の範囲の量で供給される。

30

#### 【0045】

##### 連鎖移動剤

乳化液組成物は、任意に連鎖移動剤を含むことが可能である。連鎖移動剤は、得られる感圧接着剤の分子量を制御するために添加することが可能である。連鎖移動剤は重合プロセスを終了させるように機能し、連鎖移動剤がない場合に有しうるよりも短い鎖長、従って低い分子量をポリマーが有するように仕向ける。一般に、添加される連鎖移動剤が多ければ多いほど、得られるポリマーの平均分子量は小さい。適する連鎖移動剤の例には、有機溶媒、四臭化炭素、アルコール、メルカプタンおよびそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。適する特定の連鎖移動剤には、n-ドデシルメルカプタン、イソオクチルチオグリコレート、ペンタエリトリトルテトラチオグリコレートおよび四臭化炭素が挙げられる。

40

#### 【0046】

連鎖移動剤は、用いられる時、全ラジカル共重合性材料の100重量部に対して約0.01～約5重量部の範囲の量で乳化液中に供給される。典型的には、連鎖移動剤は、約0.05～約2重量部の範囲の量で供給される。

#### 【0047】

幾つかの実施形態において、架橋剤と連鎖移動剤の比較的低いレベルの組み合わせは、高い引き剥がし粘着力および剪断特性をもたらしうる。これらの実施形態において、架橋剤

50

の量は、例えば、0.01～0.1重量部であることが可能であり、連鎖移動剤の量は、例えば、0.01～0.1重量部であることが可能である。

#### 【0048】

##### 増粘剤

任意に、得られる感圧接着剤の粘度または他の特性に影響を及ぼすために、好ましくは重合後に増粘剤を乳化液組成物に添加することが可能である。ポリマー増粘剤またはコポリマー増粘剤、多糖増粘剤あるいは無機増粘剤を乳化液に添加すると、重合させた乳化液の粘度を変えることが可能である。典型的には、乳化液の粘度を増加させると、乳化液を支持体上に被覆することが容易になりうる。

#### 【0049】

乳化液の被覆粘度を改良するため、またはより厚い感圧接着剤層を必要とする時、多糖増粘剤または無機増粘剤を用いることが可能である。適する多糖増粘剤の例には、コーンスターチなどの澱粉が挙げられる。適する無機増粘剤には、例えば、イリノイ州ツコラのC a b o t C o r p o r a t i o n から商品名C A B - O - S I L M 5で入手できる親水性シリカおよびイリノイ州ネーバーヴィルのN a l c o C h e m i c a l C o . から商品名N A L C O 2 3 2 7 またはN A L C O 1 0 3 4 Aで入手できるコロイドシリカなどのシリカが挙げられる。

#### 【0050】

多糖増粘剤または無機増粘剤を用いる時、多糖増粘剤または無機増粘剤は、全ラジカル共重合性材料の100重量部に対して約1～約10重量部の範囲の量で乳化液中に供給される。典型的には、多糖増粘剤または無機増粘剤は、約1～約3重量部の範囲の量で供給される。

#### 【0051】

##### 粘着性付与剤

得られる感圧接着剤の引き剥がし特性および剪断特性を変えるために、任意に、粘着性付与剤を乳化液組成物に添加することが可能である。有用な粘着性付与剤には、例えば、水素添加炭化水素樹脂、フェノール変性テルペン、ポリ(t-ブチルスチレン)、合成炭化水素樹脂、ロジンエステルおよびビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。こうした粘着性付与剤の特定の例には、すべてがデラウェア州ウィルミントンのH e r c u l e s C h e m i c a l C o . からR E G A L R E Z 1 0 8 5、R E G A L R E Z 1 0 9 4、R E G A L R E Z 6 1 0 8、P I C C O L Y T E S - 1 1 5 およびF O R A L 8 5として、オハイオ州アクロンのG o o d y e a r T i r e a n d R u b b e r C o m p a n y からW I N G T A C K P L U S として、テキサス州ヒューストンのE x x o n C h e m i c a l C o . からE S C O R E Z 1 3 1 0 として、および日本国大阪のA r a k a w a C h e m i c a l I n d u s t r i e s からA R K O N P - 9 0 として入手できる合成樹脂および天然樹脂が挙げられる。

#### 【0052】

粘着性付与剤を用いる時、粘着性付与剤は、全ラジカル共重合性材料の100重量部に対して約0.5～約30重量部の範囲の量で乳化液中に供給される。典型的には、粘着性付与剤は、約1～約15重量部の範囲の量で供給される。

#### 【0053】

##### 開始剤

本発明の主たる利点の一つは、重合プロセスを開始させるために化学ラジカル開始剤を必要としないことである。乳化液の水相にガンマ線を照射すると、水素およびヒドロキシリジカルが生じる(吸収されたエネルギーの100eV当たりほぼ1個の水素ラジカルおよび3個のヒドロキシリジカル)。これらのラジカルは非常に反応性であり、化学開始剤を必要とせずにラジカル開始をもたらす。さらに、ガンマ線は油滴中でモノマーの分解を引き起こし、モノマーの分解も油滴中の重合を開始させるラジカルを発生させる。

#### 【0054】

しかし、例えば照射前重合または架橋あるいは照射後重合または架橋のために、必要なら

10

20

30

40

50

ば化学開始剤（例えば、熱開始剤または光開始剤）を用いることが可能である。開始剤を添加すると、得られる感圧接着剤の特性を変えうる。例えば、開始剤は剪断強度を高め、引き剥がし粘着力を低下させうるか、あるいはその逆の場合もある。さらに、開始剤はポリマーの光学的透明度を低下させる場合がある。

#### 【0055】

##### その他の添加剤

本発明の乳化液は、任意に、可塑剤、染料、顔料、充填剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、UV安定剤、導電剤、反射剤、帯電防止剤、無機材料、殺虫剤（殺菌剤、殺カビ剤）、生理活性剤、薬物助剤、放出性薬剤、化粧剤およびレオロジー調節剤などを含む一種以上の従来の添加剤を含有することが可能である。

10

#### 【0056】

##### 固体物含有率

他のバッチ乳化法（典型的には約20%の固体物含有率）を用いる時に一般に可能であるよりも高い固体物（および特に重合性材料）含有率で本明細書に記載された乳化液を製造することが可能である。有利なことには、高い固体物含有率は、典型的には、乳化液を被覆することと被膜厚さを制御することを容易にする粘度を与える。高い固体物含有率は、より少量の水が乳化液を作るために用いられるので、乾燥重合済み被膜を得るために必要なあらゆる熱または時間も減少させることができる。より少ない固体物の乳化液をそれでも使用できるが、典型的には、重合済み乳化液の粘度を高めるために増粘剤が存在しないかぎり、その乳化液の粘度は典型的にはより低い。

20

#### 【0057】

本明細書で記載した実験において典型的に用いられた比較的低い線量率で、40%～50%の固体物でさえも一般に凝集がなかった。より高い線量率は、一般に、固体物含有率が高い乳化液を凝集させた。乳化液を攪拌するか、または循環させる能力は凝集する傾向を減少させうる。

#### 【0058】

##### 支持体

乳化液は、ガンマ線照射による重合後に、支持体、例えば、裏地材料上に従来の被覆技術によって容易に被覆される。多様な支持体を用いることが可能である。支持体は、テープ裏地として従来法で用いられるあらゆる材料、光学的フィルムまたは他のあらゆる可撓性材料であることが可能である。適する支持体の例には、紙または木を用いて製造された支持体、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリエスチル（例えば、ポリエチレンテレフタレート）、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリイミド、ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、酢酸セルロースおよびエチルセルロースなどのポリマーを用いて製造されたプラスチックフィルムが挙げられる。

30

#### 【0059】

支持体は、コットン、ナイロン、レーヨン、ガラスおよびセラミック材料などの合成材料または天然材料の糸から形成された織布あるいは天然纖維または合成纖維のエアレイドウェブなどの不織布、あるいはこれらのブレンドなどの布地から製造することも可能である。剥離ライナーとして通常用いられる材料も使用することが可能である。これらには、シリコーン被覆ポリマーフィルムまたは紙およびポリエチレン被覆紙が挙げられる。支持体は、金属および例えば、アルミフォイル、銅フォイル、錫フォイル、スチールパネル、金属化ポリマーフィルム、金属化プラスチック、ガラスおよびセラミックシート材料などの他の無機材料から形成されることも可能である。支持体は可撓性または硬質であることが可能であり、オクルーシブまたは非オクルーシブであることが可能である。支持体は、例えば、ラベル、テープ、標識、カバーおよびマーキング表示などの物品を含む、感圧接着剤組成物と合わせて用いられることが従来から知られているあらゆる物品の形をとることが可能である。

40

#### 【0060】

50

## 乳化液の調製

上述した成分を用いて乳化液を製造するために、様々な既知の方法が利用できる。一方法の例には、均質化ミキサー内で脱イオン水を乳化剤と混合することが挙げられる。適するミキサーの例には、Greercoホモジナイザー（Model # 12、ニューハンプシャー州ハドソンのGreerco Corp.）およびOMNIホモジナイザー（Model # 17105、コネチカット州ウォーターベリーのOMNI Corp. International）が挙げられる。界面活性剤と水の混合物は、脱イオン水に界面活性剤を溶解するために中速度設定で初期的に攪拌することができ、その後、乳化液を形成させるために高速度設定で混合することが可能である。

### 【0061】

一旦乳化剤が水に溶解されると、乳化液の他の成分（典型的には予備混合されている）は乳化液に添加される。乳化液は、小滴が形成されるまで高剪断条件下で混合される。

### 【0062】

#### 乳化液のガンマ線照射

乳化液に衝撃を与えるガンマ線に答えたラジカルの発生によって重合を開始させるためにガンマ線が乳化液に照射される。特に、ガンマ線は乳化液全体を通してラジカルを発生させる。これは、例えば、光子と、緩く結合した電子または結合していない電子との間の弾性衝突から生じるコンプトン電子を通して行われた。このプロセスにおいて、光子エネルギーは低下され、電子は動かされる。

### 【0063】

一実施形態において、乳化液全体をガンマ線源付近に配置する。好ましくは、照射中に線源または材料の位置を変えるか、または材料を攪拌するかのいずれかによって実質的に均一な方式で乳化液に照射する。もう一つの実施形態において、ラジカルを発生させるために、乳化液の一部のみをガンマ線源付近に配置する。この部分を乳化液の残りに戻すか、または乳化液の残りと混合して、残りの重合を開始させることができる。なおもう一つの実施形態において、乳化液の少なくとも一部がそのうちに各点でガンマ線源付近にあるように乳化液はガンマ線源まわりにポンプで送られる。

### 【0064】

一般に、ガンマ線照射装置の線量率は、照射時の線源強度および線源からターゲット（例えば、乳化液）への距離によって決定される。一般に、適するガンマ線源は、400 keV以上のエネルギーを有するガンマ線を放出する。典型的には、適するガンマ線源は、500 keV ~ 5 MeVの範囲内のエネルギーを有するガンマ線を放出する。適するガンマ線源の例には、コバルト60同位元素（約1.17および1.33 MeVのエネルギーをほぼ等しい割合で有する光子を放出する）およびセシウム137同位元素（約0.662 MeVのエネルギーを有する光子を放出する）が挙げられる。線源からの距離は固定であることが可能であるか、あるいはターゲットまたは線源の位置を変えることにより可変にすることが可能である。線源から放出されたガンマ線の放射線束は、一般に、（1）線源からの距離の二乗および（2）同位元素の半減期によって決まるような持続時間によって減衰する。

### 【0065】

一旦線量率が確立されると、吸収線量は一定時間にわたって蓄積される。この時間中、線量率は、線源またはターゲットが動かされるならば変動しうる。装置および照射のサンプル位置のどの一例についても、送られた放射線量はASTM E-1702標題「Practice for Dosimetry in a Gamma Irradiation Facility for Radiation Processing」に準拠して測定することが可能である。詳しくは、実施例において報告されたすべての線量測定は、Far West Technologies（カリフォルニア州ゴレタ）薄膜線量計を用いてASTM-1275標題「Practice for Use of a Radiochromic Film Dosimetry System」に準拠して行った。

10

20

30

40

50

## 【0066】

線量は、質量単位当たり吸収されたエネルギーの全量である。線量は、一般にメガラド( $\text{Mrad}$ )またはキログレイ( $\text{kGy}$ )で表現される。 $\text{Mrad}$ は10キログレイである。グレイは、質量キログラム当たり1ジュールのエネルギーを供給するのに必要な放射線の量として定義される。乳化液が受け取る全線量は、線源活性、滞留時間(すなわち、サンプルを照射する全時間)、線源からの距離および線源と乳化液との間の材料の介在断面による減衰を含む多くのパラメータに応じて決まる。線量は、典型的には滞留時間、線源への距離またはその両方を制御することにより調節される。

## 【0067】

乳化液が受け取る全線量は重合および架橋の程度に影響しうる。一般に、(メタ)アクリレートモノマー材料の少なくとも80重量%をポリマーに転化することが望ましい。好ましくは、(メタ)アクリレートモノマー材料の少なくとも90重量%または95重量%がポリマーに転化される。重合のために必要な線量は、例えば、乳化液中で用いられる材料、所望の特性、架橋剤の存否および量、連鎖移動剤の存否および量、ラジカル開始剤の存在および量または溶存酸素などの存在するラジカル捕捉剤および所望の特性を含む様々な要素に応じて決まる。一般に、約 $0.02 \sim 40 \text{ kGy}$ の範囲内の線量が適することが見出された。特に、実施例において用いられた線量率で約 $0.5 \sim 5 \text{ kGy}$ の線量が広範囲の用途のために適する引き剥がし粘着力および剪断特性の範囲を有する感圧接着剤を得るために十分であることが見出された。所定のあらゆる組成物に関する全線量必要量は線量率の関数として異なる。線量率が増加するにつれて、線量必要量は、典型的に起きる高いレベルのラジカル停止を克服するために増加した。

## 【0068】

より高い線量率は、典型的には、低分子量材料および高度に架橋したポリマーの形成をもたらす。過剰の架橋および/またはゲル中に組み込まれなかった低分子量材料の存在は、感圧接着剤に低い剪断および引き剥がし粘着力の特性を有するように仕向ける。従って、線量率は、特定の組成物に関する所望の特性に基づいて選択することが可能である。線量率は、典型的には、 $0.0001 \text{ kGy/s} \sim 0.01 \text{ kGy/s}$ の範囲内である。

## 【0069】

一般に、乳化液は、酸素がラジカル重合を禁止するので窒素または別の不活性ガスを用いて空気を除かれる(例えば、2分間以上)。この空気除去は所望の時間において重合および高転化を促進することが可能である。しかし、乳化液を入れる容器が少量の閉じ込められた空気しか含まない時、空気除去は不要である。かなりの量の酸素が存在する場合、空気除去がない時には、似た程度の重合を達成するために、より高い線量率またはより長い照射時間が必要であろう。

## 【0070】

乳化液のガンマ線照射を用いる感圧接着剤の形成は、重合中に乳化液が安定なままである限り、比較的温度に依存しないと思われる。

## 【0071】

## 被覆技術

重合済み乳化液を支持体上に被覆する技術には、例えば、噴霧被覆、カーテン被覆、キャスティング、カレンダリング、ナイフ被覆、ドクターブレード被覆、ロール被覆、リバースロール被覆、押出被覆およびダイ被覆などの支持体上に溶液を被覆するために適するあらゆる方法が挙げられる。いかなる所望の厚さも選択することが可能である(例えば、 $25 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚さ)。一般に、被覆された重合済み乳化液は放置し乾燥させて水を蒸発させる。これは、空気乾燥または炉内での乾燥によって行うことが可能である。

## 【0072】

本発明の範囲を限定することを意図していない以下の実施例によって本発明をさらに例示する。

## 【0073】

## 実施例

10

20

30

40

50

実施例の重合済み組成物を評価するために以下の試験を用いた。

#### 転化率 %

この試験は、ポリマーに転化されたモノマーの量を測定する。サンプルをガンマ線照射に供した後のサンプルで試験を行った。前もって秤量したアルミニウム皿 ( $m_{pan}$ ) 内にサンプルを入れた。100で2時間にわたり炉内に入れる前 ( $m_{wet}$ ) および入れた後 ( $m_{dry}$ ) 、サンプルを秤量した。転化率% (CPC) を次の通り計算した。

$$CPC = (m_{dry} - m_{pan}) / (m_{wet} - m_{pan}) \times 100$$

式中、Sは全重合性材料の計算固体物%である。

#### 【0074】

報告値は、一般に2サンプルの平均である。測定の推定誤差は±1.0%である。

10

#### 【0075】

#### ゲル%

この試験は、重合によって得られた架橋の量を測定する。ゲル% (GP) は以下の方式で決定した。乾燥させたサンプル約0.5gを秤量して $m_{original}$ を与える。その後、密封ガラスジャー内で約25mlのヘプタンに浸漬した。Eberbach Scientific Instruments and Apparatusから入手できるModel 6010シェーカーによって24時間にわたりジャーを振とうした。その後、英国メイドストーンのWhatman International Ltd.から入手できるNo.4サイズ濾紙(12.5cm円形)を通してジャーの内容物を濾過して、一切の架橋ポリマー、すなわち不溶部分を分離した。前もって秤量したガラスジャー内に抽出部分を集め、空気乾燥させ、秤量し、記録して $m_{extract}$ を与えた。%抽出物およびゲル%を以下の式によって計算した。

$$\% \text{ 抽出物} = m_{extract} \times 100 / m_{original}$$

$$GP = 100 - \% \text{ 抽出物}$$

20

#### 【0076】

結果は一般に二サンプルの平均であり、最寄りの整数で報告した。

#### 【0077】

#### 重合済み被膜の厚さ

重合済み被膜の測定厚さは、デジタルマイクロメータ (Type ID-110E、日本のMitutoyo Mfg. Co., Ltd.) を用いて決定した。マイクロメータによって、乾燥被覆支持体サンプルと同じ支持体ロールからの未被覆支持体の両方の厚さを測定した。未被覆支持体の厚さに関する値は、一般に6測定値の平均である。測定被膜厚さは、その後、被覆支持体の厚さから支持体の厚さを差し引くことにより決定した。

30

#### 【0078】

#### 引き剥がし粘着力

感圧接着剤テープサンプルを幅約1.27cm×長さ約12cmに切断した。これらのテープサンプルの清浄ガラス板への180°引き剥がし粘着力を試験した。切断する前に、65°に設定された炉内にサンプルを20~30分にわたり入れ、その後、温度が22°に維持され相対湿度が50%に維持された制御環境内で放置して一晩静置した。約230cm/min(90インチ/min)の速度で動く2.1kg(4.5lb)の硬質ゴムロールの一回パスでテープをならすことによりサンプルをガラス試験表面に接着させ、自由端を残した。

40

#### 【0079】

平均引き剥がし値を記録するように設定されたInstruments, Inc.から入手できるAnalogic Measurometer II Model 3M90滑り/剥離テスターの粘着力スケールに自由端を取り付けた。テープの自由端を二つに折たたみ、テープが自体にほぼ触れるようにして、除去の角度を180度であるように仕向かれた。230cm/min(90インチ/min)の引き剥がし速度でテープサンプルをこの180度配置で引っ張った。引き剥がし粘着力値をオンス/0.5インチで測定し、N/dmに換算した。報告値は一般に単一測定からのものである。

50

**【 0 0 8 0 】**

特に注記がない限り、接着剤と試験表面の界面で一切の接着剤破壊が起きた。衝撃的不規則引き剥がしを「sh」によって示す。場合によって、接着剤の凝集破壊は、サンプルからの多少の接着剤が試験表面に転写するという結果となった。これを表において「t」によって示す。

**【 0 0 8 1 】****剪断強度**

剪断強度は、室温（RT）および高温において感圧接着剤テープサンプルで測定した。  
5 に設定された炉内に感圧接着剤テープを20分にわたり入れ、その後、温度が22  
に維持され相対湿度が50%に維持された制御環境内で放置して一晩静置した。テープの  
一部分を切断し、6パスを用いて2.1kg(4.5lb)ロールによって手でステンレススチールパネルに接着させた。テープの12.7mm×12.7mm(0.5インチ×  
0.5インチ)部分はスチールパネルと強く接触し、テープの余分の端部分は自由であった。  
1000gの分銅をテープの自由端部分に接着させた。RTサンプルを25 および  
相対湿度50%で室内のラック上に置いた。高温サンプルを70 に設定された炉内に入れ、  
10分間熟成した後に分銅を取り付けた。両方の場合、試験スチールパネルを垂直から  
2度傾け（テープと共に角度178度を設ける）て、サンプル上で働く一切の引き剥がし力に  
20 対して保護した。テープが試験パネルから分離する時間の長さを記録した。特に注記  
がない限り、典型的には試験を10,000分で中止した。第1のサンプルが10,000分未満で  
破壊した場合に通常は第2のサンプルを試験したことを除き、報告値は単一  
サンプルからの測定値である。破壊の様式は特に注記がない限り接着剤であった。接着剤  
破壊は接着剤の分割を生じさせ、残留物がスチールパネル上に付着した。非常に多くの接着  
剤がスチールパネル上に残ったので、サンプルが多かれ少なかれ二層に分離または「分  
割」した場合、それを「sp」と注記した。多少の接着剤残留物がスチールパネル上に残  
った場合、それを「r」と注記した。

**【 0 0 8 2 】**

以下の用語および商品名を実施例で用いる。

**【 0 0 8 3 】****【表1】**

種類	商品名	供給業者
イソオクチルアクリレート		ペンシルベニア州ウェストチェスターのSartomer Chemical Co.
n-ブチルアクリレート		ウィスコンシン州ミルウォーキーのAldrich Chemical Co.
2-エチルヘキシリメチルアクリレート		ウィスコンシン州ミルウォーキーのAldrich Chemical Co.
n-オクチルアクリレート		ウィスコンシン州ミルウォーキーのAldrich Chemical Co.
アクリル酸		ウィスコンシン州ミルウォーキーのAldrich Chemical Co.
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(アニオン界面活性剤)	SIPONATE DS-10	ニュージャージー州クランベリーのRhône-Poulenc, Inc.
ラウリル硫酸アンモニウム	STANDAPO L A	カナダ国コスフェのHenkel Corp.
o-プロピレン-p-アルキルフェノールポリエトキシアンモニウムスルフェート(重合性)	HS-10	日本のDKS, International, Inc.
アルキレンポリアルコキシスルフェート(重合性)	MAZON SA M-211-80	イリノイ州グルニーのPPG Industries
トリメチロールプロパントリアクリレート		イリノイ州シカゴのRadcure Specialties, Inc.
ペンタエリトリトールテトラアクリレート		ペンシルベニア州ニュータウンスクエアのARCO Specialty Chemicals Co.
n-ドデシルメルカプタン		ウィスコンシン州ミルウォーキーのAldrich Chemical Co.
ロジングリセロールエステル	FORAL 85	デラウェア州ウィルミントンのHercules Chemical Co.
変性脂肪族炭化水素樹脂	WINGTACK PLUS	オハイオ州アクロンのGoodyear Tire and Rubber Co.
飽和炭化水素樹脂	ARKON P-90	デラウェア州ウィルミントンのHercules Chemical Co.
ポリテルペニ樹脂	PICCOLYT E S-115	デラウェア州ウィルミントンのHercules Chemical Co.
合成炭化水素樹脂	SCOREZ 1310	テキサス州ヒューストンのExxon Chemical Co.
アミノ化ポリブタジエン下塗剤で化学的に処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム、厚さ38マイクロメートル		ミネソタ州セントポールの3M Company

10

20

30

40

## 【0084】

実施例、明細書および請求の範囲全体を通して、すべての部、百分率および比率は特に指示がない限り重量による。いずれの乳化液成分の部も(メタ)アクリレートモノマー材料および極性ラジカル共重合性材料の100重量部を基準にしている。大部分の測定値はポートボンド単位で記録し、SI単位に換算した。

## 【0085】

一般実験法

50

個々の実施例で指示されたような場合を除き、以下の方法を用いた。ビーカー内で0.53部の乳化剤SIPONIC DS-10を75部の脱イオン水に添加することにより(メタ)アクリレート乳化液を作成した。乳化剤が溶解するまで均質化ミキサー(コネチカット州ウォーターベリーのOMNI Corporation Internationalからモデル17105として入手できる)で内容物を混合した。その後、(メタ)アクリレートモノマー材料である96重量%のイソオクチルアクリレートおよび極性ラジカル共重合性材料である4重量%のアクリル酸を含有する25部のラジカル重合性プレミックスをビーカーに添加し、均質化して重合性乳化液を生じさせた。乳化液は、約25%の全ラジカル重合性材料の重量%固形物を有し、光学顕微鏡を用いて観察して典型的には直径1.0μm以下の均一サイズ分布の(メタ)アクリレート系油滴を含有していた。

10

## 【0086】

乳化液を4オンス(113.6ml)のガラスジャーに注ぎ、その後、約1分にわたり窒素でバージした後に、ジャーを密封し、直径130mm(5インチ)のスチール缶に入れた。ガンマ線照射源を取り囲んでいた棚上のチャンバ(チャンバ全体は、オンタリオ州カナタのMDS Nordion Inc.によって作られたIR-100トートボックスガンマ線照射設備として入手できる)内に缶を入れた。一般に、約1.8メガキューリー(MCi)の線源強度で設備を運転した。線源は、ソースパスメカニズムの中心に配置されたコバルト60同位元素を含む「ペンシル」のラックを備えていた。ソースパスメカニズムは、照射チャンバを通して順次に一位置から別位置にシャッフル/ドウェル段階的方式で連続的に多数のトートが通過して特定の放射線量を受け取ることを可能にするコンベア様メカニズムであった。單一小トートが規定時間にわたって合理的に一定の線量率を受け取る位置に單一小トートがチャンバを通して通過するための軌道は照射チャンバ内であるが、ソースパスメカニズムの外部であった。この小トート内に缶を入れ、照射位置に移動させ、割り当て時間の半分にわたり照射し、取り出し、180度回転させ、照射位置に戻し、割り当て時間の第2の半分にわたり照射し、そして取り出した。

20

## 【0087】

典型的には、ガラスジャーの内容物の温度を放置して断熱反応熱で上昇させた。チャンバ温度は38~43の間であった。発熱重合中の乳化液の実ピーク温度は60程度に高かった。

30

## 【0088】

幾つかの実施例において、氷を用いて乳化液を冷たくしておいた。氷をヒートシンクとして用いた時、予備冷却した乳化液ジャーを氷の缶内に入れた。

## 【0089】

約100マイクロメートルの空隙を有するナイフ被覆装置を用いて、下塗されたポリエチレンテレフタレート(PET)支持体に重合済み乳化液を被着させた。被覆した重合済み湿り乳化液のサンプルを循環空気炉内で65の温度で20~30分の間にわたり乾燥させ、試験前に制御された環境室で一晩状態調節した。

40

## 【0090】

幾つかの実施形態または実施例において、0.0008~0.0015kGy/秒の間の線量率で5kGy以下の線量を用いて感圧接着剤を形成させた。

40

## 【0091】

幾つかの実施形態または実施例において、感圧接着剤の剪断強度は、支持体上に被覆された時、1kgの分銅を用いて室温で少なくとも5000分であった。さらに、幾つかの実施形態において、感圧接着剤は、支持体上に被覆された時、少なくとも20N/dmの引き剥がし粘着力も有していた。

## 【0092】

幾つかの実施形態または実施例において、感圧接着剤の引き剥がし粘着力は、支持体上に被覆された時、少なくとも20N/dmであった。

## 【0093】

幾つかの実施形態または実施例において、感圧接着剤の乳化液組成物は少なくとも40重

50

量 % の 固形物 を 有する。

【 0 0 9 4 】

実施例 1

架橋剤濃度の影響

架橋剤であるトリメチロールプロパントリアクリレート ( T M P T A ) を表 1 に示した量でプレミックスの一部として添加したことを除き、一般実験法で上述したようにサンプルを作成した。ガンマ線照射装置の滞留時間は、約 17 k G y の線量を蓄積するために約 4 時間であった。各サンプルのラテックス粒子サイズ、% 転化率、% ゲル、引き剥がし粘着力、R T 剪断強度および感圧接着剤厚さを測定した。フロリダ州マイアミの Coulter Corporation 製の N - Coulter 4 Particle Analyzer を用いて粒子サイズを測定した。結果を表 1 に示している。

【 0 0 9 5 】

【 表 2 】

表2

	架橋剤 部	ラテッ クスの 粒子サ イズ nm	転化率 %	ゲル %	引き剥が し粘着力 N/dm	剪断 分	PSA 厚さ μm
1-A	なし	154	94.1	97.5	33.1	7106	48
1-B	0.025	161	100.0	98.5	30.9	10K+	48
1-C	0.050	153	99.6	98.8	30.4	1040	51
1-D	0.075	155	100.0	99.1	26.7	10K+	43
1-E	0.10	158	99.7	99.1	28.5	10K+	51
1-F	0.24	164	99.5	99.3	11.2	10K+	30
1-G	0.50	165	100.0	99.6	6.8	10K+	43
1-H	0.75	165	99.9	99.8	3.1	10K+	46
1-I	1.00	172	99.3	99.8	2.2	10K+	38

【 0 0 9 6 】

上の表で分かるように、高剪断感圧接着剤を引き剥がし粘着力の広い範囲で製造することができる。架橋剤の濃度を 0 . 1 より上に上げるにつれてガラスからの引き剥がし粘着力は急激に低下した一方で、剪断強度は均一に高いままであった。静的剪断強度は殆どいつも高く ( 10 K + 分 ) 、 % 転化率およびゲル含有率は 94 % を越えた。

【 0 0 9 7 】

実施例 2

架橋剤の量、線量および温度の相違

乳化液の重合性内容物の重量 % 固形物が 40 % であり、架橋剤であるトリメチロールプロパントリアクリレートを表に示した量でプレミックスの一部として添加し、線量が表に示したように異なっていたことを除き、一般実験法で上述したのと同じ方式で実施例 2 のサンプルを作成した。さらに、サンプルの幾つかは、重合しつつ氷中に入れて表に示したように温度を制御した。

【 0 0 9 8 】

各サンプルの % 転化率、% ゲルおよび引き剥がし粘着力を測定した。結果を表 2 - A ~ 2 - F で示している。サンプルごとの剪断は、それぞれ 2546 ( s p ) および 91 ( s p ) であった実施例 2 - M および 2 - N を除いて 10,000 分を越えていた。

【 0 0 9 9 】

【 表 3 】

20

30

40

表2-A

線量=2.8 kGy、照射時間=30分、線量率=0.0015 kGy/秒

	架橋剤 部	転化率 %	ゲル %	引き剥がし 粘着力 N/dm	温度制御
2-A-1	0	89.3	89.1	45.3	なし
2-A-2	0.025	91.3	---	40.5	なし
2-A-3	0.050	94.4	96.8	40.0	なし
2-A-4	0.075	93.5	---	36.4	なし
2-A-5	0.100	99.4	---	37.7	なし
2-B-1	0	90.5	92.0	37.4	氷
2-B-2	0.025	93.1	---	36.8	氷
2-B-3	0.050	96.7	98.1	33.5	氷
2-B-4	0.075	95.4	---	32.4	氷
2-B-5	0.100	96.4	---	31.5	氷

【0100】

【表4】

表2-B

線量=4.4 kGy、照射時間=60分、線量率=0.0012 kGy/秒

	架橋剤 部	転化率 %	ゲル %	引き剥がし 粘着力 N/dm	温度制御
2-C-1	0	90.6	93.8	40.5	なし
2-C-2	0.025	94.2	---	39.2	なし
2-C-3	0.050	97.0	97.2	34.6	なし
2-C-4	0.075	94.9	---	35.3	なし
2-C-5	0.100	97.9	---	35.3	なし
2-D-1	0	91.9	91.6	37.9	氷
2-D-2	0.025	94.4	---	35.9	氷
2-D-3	0.050	96.6	98.3	32.0	氷
2-D-4	0.075	97.3	---	25.0	氷
2-D-5	0.100	98.4	---	30.9	氷

【0101】

【表5】

表2-C

線量=6.7 kGy、照射時間=90分、線量率=0.0012 kGy/秒

	架橋剤 部	転化率 %	ゲル %	引き剥がし 粘着力 N/dm	温度制御
2-E-1	0	90.3	---	35.7	なし
2-E-2	0.025	95.9	---	38.5	なし
2-E-3	0.050	97.7	96.5	38.5	なし
2-E-4	0.075	95.9	---	32.4	なし
2-E-5	0.100	97.5	---	32.4	なし
2-F-1	0	92.2	95.1	37.4	氷
2-F-2	0.025	95.0	---	28.0	氷
2-F-3	0.050	98.8	98.7	27.4	氷
2-F-4	0.075	96.8	---	22.1	氷
2-F-5	0.100	98.6	---	27.8	氷

【0102】

10

20

30

40

50

【表6】  
表2-D

線量=10.0 kGy、照射時間=120分、線量率=0.0014 kGy/秒

	架橋剤 部	転化率 %	ゲル %	引き剥がし 粘着力 N/dm	温度制御
2-G-1	0	91.0	95.7	39.6	なし
2-G-2	0.025	94.5	---	35.7	なし
2-G-3	0.050	98.8	96.8	30.0	なし
2-G-4	0.075	97.2	---	28.5	なし
2-G-5	0.100	98.1	---	31.5	なし
2-H-1	0	91.2	95.8	32.9	氷
2-H-2	0.025	94.3	---	25.4	氷
2-H-3	0.050	98.1	98.4	28.7	氷
2-H-4	0.075	96.5	---	26.3	氷
2-H-5	0.100	97.5	---	22.3	氷

【0103】

【表7】  
表2-E

線量=13.0 kGy、照射時間=180分、線量率=0.0012 kGy/秒

	架橋剤 部	転化率 %	ゲル %	引き剥がし 粘着力 N/dm	温度制御
2-I-1	0	92.3	96.6	37.4	なし
2-I-2	0.025	95.6	---	33.9	なし
2-I-3	0.050	99.8	98.2	30.0	なし
2-I-4	0.075	98.5	---	29.4	なし
2-I-5	0.100	98.9	---	30.9	なし

【0104】

【表8】  
表2-H

線量=17.9 kGy、照射時間=240分、線量率=0.0012 kGy/秒

	架橋剤 部	転化率 %	ゲル %	引き剥がし 粘着力 N/dm	温度制御
2-G-1	0	91.0	95.7	39.6	なし
2-G-2	0.025	94.5	---	35.7	なし
2-G-3	0.050	98.8	96.8	30.0	なし
2-G-4	0.075	97.2	---	28.5	なし
2-G-5	0.100	98.1	---	31.5	なし
2-H-1	0	91.2	95.8	32.9	氷
2-H-2	0.025	94.3	---	25.4	氷
2-H-3	0.050	98.1	98.4	28.7	氷
2-H-4	0.075	96.5	---	26.3	氷
2-H-5	0.100	97.5	---	22.3	氷

【0105】

【表9】

10

20

30

40

表2-I

線量=3.1 kGy、照射時間=70分、線量率=0.0007 kGy/秒

	架橋剤 部	転化率 %	ゲル %	引き剥がし 粘着力 N/dm	温度制御
2-I-1	0	92.3	96.6	37.4	なし
2-I-2	0.025	95.6	---	33.9	なし
2-I-3	0.050	99.8	98.2	30.0	なし
2-I-4	0.075	98.5	---	29.4	なし
2-I-5	0.100	98.9	---	30.9	なし

10

【0106】

【表10】

表3-A

線量=0.56 kGy、照射時間=12分、線量率=0.0008 kGy/秒

	架橋剤 部	転化率 %	ゲル %	引き剥がし 粘着力 N/dm	温度制御
2-J-1	0	93.0	97.2	34.6	氷
2-J-2	0.025	96.3	---	23.7	氷
2-J-3	0.050	98.7	99.3	29.8	氷
2-J-4	0.075	98.2	---	25.8	氷
2-J-5	0.100	98.3	---	25.0	氷

20

【0107】

【表11】

表3-B

線量=0.62 kGy、照射時間=12分、線量率=0.0009 kGy/秒

	架橋剤 部	転化率 %	ゲル %	引き剥がし 粘着力 N/dm	温度制御
2-K-1	0	93.0	97.1	35.9	なし
2-K-2	0.025	96.8	---	33.3	なし
2-K-3	0.050	99.4	98.2	31.3	なし
2-K-4	0.075	98.4	---	27.2	なし
2-K-5	0.100	99.9	---	27.8	なし

30

1：部分的に凝集した。

2：凝集し、サンプルを被覆することができなかった。

【0108】

重合および接着特性に及ぼす架橋剤レベル、線量および温度制御の影響は表において分かる。少量で導入された時、架橋剤の主要な影響は、より高い転化率に重合を促進することである。転化の速度を上げるための架橋剤の高いレベルは、典型的には引き剥がし粘着力を低下させる。この実験シリーズにおいて、約2～約3 kGyを越えて線量を上げる利点は殆どないようである。線量の増加は、一般に、より長い滞留時間を伴い、引き剥がし粘着力は若干低下するようである。%転化率およびゲル含有率は約90～98%の範囲であった。

40

【0109】

表のデータは、得られる感圧接着剤の特性に及ぼす重合温度の影響も示している。より低い温度は転化率を若干増加させ、ゲル%を若干低下させ、より高い分子量が達成されることを示唆した。これは、次に、若干より低い引き剥がし粘着力値をもたらした。この重合において温度が主要な要素でなく、温度が架橋剤または線量のレベルと有利に結びつくようである。

【0110】

50

## 実施例 3

## 低線量レベルの影響

架橋剤であるトリメチロールプロパントリアクリレートを表に示した量でプレミックスの一部として添加し、線量が表に示したように異なっていたことを除き、一般実験法で上述したのと同じ方式で実施例 3 のサンプルを作成した。さらに、サンプルの幾つかは、表に示したように温度を制御するために氷中に入れた。各サンプルの%転化率、引き剥がし粘着力および RT 剪断強度を測定した。結果を表 3-A ~ 3-E に示している。

【0111】

【表 1-2】

表 3-C

線量=1.1 kGy、照射時間=24分、線量率=0.0008 kGy/秒

	架橋剤 部	転化率 %	ゲル %	引き剥がし 粘着力 N/dm	温度制御
2-L-1	0	89.5	98.2	30.0	氷
2-L-2	0.025	94.9	---	29.1	氷
2-L-3	0.050	98.3	98.6	28.3	氷
2-L-4	0.075	96.6	---	22.6	氷
2-L-5	0.100	98.3	---	25.4	氷

【0112】

【表 1-3】

表 3-D

線量=1.5 kGy、照射時間=24分、線量率=0.0010 kGy/秒

	架橋剤 部	転化率 %	ゲル %	引き剥がし 粘着力 N/dm	温度制御
2-M	0	---	---	49.3	なし
2-N <sup>1</sup>	0	---	---	35.5	なし
2-O <sup>2</sup>	0	---	---	---	なし

1：凝集し、ナイフコーターで接着剤を被覆することができなかった。

【0113】

【表 1-4】

表 3-E

線量=2.2 kGy、照射時間=36分、線量率=0.0010 kGy/秒

	架橋剤 部	転化率 %	引き剥がし 粘着力 N/dm	剪断強度 分	温度制御
3-A-1	0	0.6	---	---	なし
3-A-2	0.025	0.6	---	---	なし
3-A-3	0.050	86.9	---	---	なし
3-A-4	0.075	85.0	35.5	10K+	なし
3-A-5	0.100	87.1	41.4	10K+	なし

【0114】

【表 1-5】

10

20

30

40

**表6-A****架橋剤の量の相違**

	架橋剤 部	転化率 %	引き剥がし 粘着力 N/dm	剪断強度 分	温度制御
3-B-1	0	0.7	---	---	氷
3-B-2	0.025	71.6	---	---	氷
3-B-3	0.050	90.2	37.7	10K+	氷
3-B-4 <sup>1</sup>	0.075	100.0	---	---	氷
3-B-5	0.100	84.7	38.8	10K+	氷

10

【0115】

【表16】

**表6-B****架橋剤としてのベンタエリトリトールテトラアクリレートの使用**

	架橋剤 部	転化率 %	引き剥がし 粘着力 N/dm	剪断強度 分	温度制御
3-C-1	0	57.9	---	---	なし
3-C-2	0.025	57.0	---	---	なし
3-C-3	0.050	94.4	38.8	10K+	なし
3-C-4	0.075	96.7	27.6	10K+	なし
3-C-5	0.100	95.1	33.1	10K+	なし

20

【0116】

表において分かるように、ガラスへの引き剥がし粘着力が高い高剪断強度乳化重合済みアクリレート感圧接着剤を0.56kGy程度に低いガンマ線照射線量レベルで製造した。より低い線量レベルを用いた時、架橋剤の濃度は転化率%により顕著な効果を及ぼした。

【0117】

実施例4および比較例4

30

**極性ラジカル共重合性材料の量の相違**

乳化液の全ラジカル重合性材料の重量%固形物が40%であり、架橋剤を添加せず、イソオクチルアクリレートモノマー対アクリル酸の比を表4に示したように変えたことを除いて、一般実験法で上述したのと同じ方式で実施例4のサンプルを作成した。線量は3.1kGyであり、滞留時間は70分であり、線量率は0.0007kGy/秒であった。

【0118】

比較例4(C-E-4)は、アクリル酸を添加しなかったことを除いて、実施例4の他のサンプルと同じである。

【0119】

各サンプルの%ゲル、ラテックス粒子サイズ、引き剥がし粘着力およびRT剪断強度を測定した。結果を表4に示している。

40

【0120】

【表17】

表4

	イソオクチルアクリレート対アクリル酸の重量%比	ゲル%	ラテックス粒子のサイズnm	引き剥がし粘着力N/dm	剪断分
4-A	99:1	56.8	159	41.8	19 sp
4-B	98:2	81.2	158	39.2	10K+
4-C	97:3	88.1	142	29.8	10K+
4-D	95:5	93.5	183	25.4	10K+
4-E	94:6	96.5	229	26.1	10K+
4-F <sup>1</sup>	93:7	---	---	---	---
CE-4	100:0	57.8	164	20.6	1 sp

1 : 凝集し、ナイフコーテーで接着剤を被覆することができなかった。

#### 【0121】

表4において分かるように、極性ラジカル共重合性材料である比較的少量のアクリル酸を使用すると、CE-4と比べて、引き剥がし粘着力が実質的に低下せずに、得られた感圧接着剤の剪断強度およびゲル含有率が劇的に高まった。

#### 【0122】

##### 実施例5

##### 乳化剤の量および種類の相違

乳化液の重合性内容物の重量%固形物が40%であり、乳化剤SIPONIC DC-1の量を表5-Aに示したように変えたことを除いて、一般実験法で上述したのと同じ方式で実施例5のサンプルを作成した。線量は3.2kGyであり、滞留時間は70分であり、線量率は0.0008kGy/秒であった。サンプルのラテックス粒子サイズ、ゲル%、引き剥がし粘着力およびRT剪断強度を測定した。結果を表5-Aに示している。

#### 【0123】

##### 【表18】

##### 表5-A

	乳化剤部	ラテックス粒子のサ イズnm	ゲル%	引き剥がし粘着力 N/dm	剪断分
5-A-1	0.2	290	91.8	22.1	10K+
5-A-2	0.3	254	92.6	28.7	10K+
5-A-3	0.4	185	92.1	33.1	10K+
5-A-4	0.6	171	92.6	34.8	10K+
5-A-5	0.7	162	93.8	35.0	10K+
5-A-6	1.0	160	90.8	32.2	10K+

#### 【0124】

乳化剤STANDAPOL Aを約0.5部で用いたことを除いて、サンプル5-Bをサンプル5-A-1と似た方式で作成した。乳化剤HS-10を約0.5部で用いたことを除いて、サンプル5-Cをサンプル5-A-1と似た方式で作成した。乳化剤MAZON(商標)SAM-211-80を約0.5部で用いたことを除いて、サンプル5-Dをサンプル5-A-1と似た方式で作成した。乾燥させた被膜の厚さは25~38マイクロメートルの間の範囲であった。

#### 【0125】

サンプルの引き剥がし粘着力およびRT剪断強度を試験した。結果を表5-Bで報告している。

#### 【0126】

10

20

30

40

50

【表19】  
表5-B

	乳化剤の種類	引き剥がし粘着力 N/dm	剪断 分
5-B	Standapol A	6.8	10K+
5-C	HS-10	12.5	10K+
5-D	Mazon Sam-211-80	41.8	9097 sp

## 【0127】

表5-Aおよび5-Bにおいて分かるように、乳化剤の種類と量の両方は、ガンマ線重合感圧接着剤の特性に影響を及ぼしうる。熱プロセスで製造された感圧接着剤に似て、多い量の乳化剤は小さい粒子サイズをもたらした。さらに、引き剥がし粘着力は、一般に、乳化剤の量の増加につれて一般に増加するようである（少なくとも0.7部以下）。 10

## 【0128】

## 実施例6

## 架橋剤および連鎖移動剤の量および種類の相違

乳化液の重合性内容物の重量%固形物が40%であり、架橋剤であるトリメチロールプロパントリアクリレートの量を表6-Aに示したように変えたことを除いて、一般実験法で上述したのと同じ方式で表6-Aのサンプルを作成した。線量は2.2kGyであり、滞留時間は36分であり、線量率は0.0010kGy/秒であった。サンプルの%転化率、引き剥がし粘着力およびRT剪断強度を試験した。結果を表6-Aに示している。 20

## 【0129】

## 【表20】

表6-A

## 架橋剤の量の相違

	架橋剤 部	転化率 %	引き剥がし粘着力 N/dm	剪断 分
6-A-1	なし	97.6	45.1	10 K+
6-A-2	0.025	84.6	42.7	10 K+
6-A-3	0.05	99.8	33.9	10 K+
6-A-4	0.075	93.9	33.5	10 K+
6-A-5	0.1	96.5	27.6	10 K+

## 【0130】

乳化液の重合性内容物の重量%固形物が40%であり、架橋剤であるペンタエリトリトルテトラアクリレートの量を表6-Bに示したように変えたことを除いて、一般実験法で上述したのと同じ方式で表6-Bのサンプルを作成した。線量は2.2kGyであり、滞留時間は36分であり、線量率は0.0010kGy/秒であった。サンプルの%転化率、引き剥がし粘着力およびRT剪断強度を試験した。結果を表6-Bに示している。 30

## 【0131】

## 【表21】

表6-B

## 架橋剤としてのペンタエリトリトルテトラアクリレートの使用

	架橋剤 部	転化率 %	引き剥がし粘着力 N/dm	剪断 分
6-B-1	0.05	95.6	49.3	94
6-B-2	0.1	96.0	48.2	10 K+
6-B-3	0.2	92.9	32.4	10 K+
6-B-4	0.4	95.6	12.5	10 K+
6-B-5	0.6	87.7	10.1	10 K+

10

20

30

40

50

## 【0132】

乳化液の重合性内容物の重量% 固形物が40%であり、連鎖移動剤であるn-ドデシルメルカプタンの量を表6-Cに示したように変えたことを除いて、一般実験法で上述したのと同じ方式で表6-Cのサンプルを作成した。これらの実験で架橋剤は用いなかった。線量は2.2kGyであり、滞留時間は36分であり、線量率は0.0010kGy/秒であった。サンプルの%転化率、引き剥がし粘着力およびRT剪断強度を試験した。結果を表6-Cに示している。

## 【0133】

【表22】

表6-C

10

## 連鎖移動剤の使用

	連鎖移動剤 部	転化率 %	引き剥が し粘着力 N/dm	剪断 分
6-C-1	0.05	96.6	53.4	277
6-C-2	0.1	98.0	57.8	14
6-C-3	0.2	96.7	60.0	4 sp
6-C-4	0.4	99.1	103.1 t	0 sp
6-C-5	0.6	98.7	76.0 t	0 sp

## 【0134】

20

乳化液の重合性内容物の重量% 固形物が40%であり、架橋剤であるトリメチロールプロパントリアクリレートおよび連鎖移動剤であるn-ドデシルメルカプタンの量を表6-Dに示したように変えたことを除いて、一般実験法で上述したのと同じ方式で表6-Dのサンプルを作成した。線量は3.7kGyであり、滞留時間は40分であり、線量率は0.0015kGy/秒であった。サンプルの%転化率、引き剥がし粘着力およびRT剪断強度を試験した。結果を表6-Dに示している。

## 【0135】

20

【表23】

表6-D

## 架橋剤および連鎖移動剤の使用

30

	架橋剤 部	連鎖移動剤 部	転化率 %	引き剥が し粘着力 N/dm	剪断 分
6-D-1	なし	なし	97.3	44.2	10 K+
6-D-2	0.025	0.05	92.1	57.4	10 K+
6-D-3	0.025	0.1	96.5	52.1	43 r
6-D-4	0.025	0.2	96.4	53.4	18 sp
6-D-5	0.025	0.4	97.6	103 t	0 sp
6-D-6	0.025	0.6	98.3	76.7 t	0 sp

## 【0136】

40

乳化液の重合性内容物の重量% 固形物が40%であり、架橋剤であるトリメチロールプロパントリアクリレートおよび連鎖移動剤であるn-ドデシルメルカプタンの量を表6-Eに示したように変えたことを除いて、一般実験法で上述したのと同じ方式で表6-Eのサンプルを作成した。線量は4.4kGyであり、滞留時間は72分であり、線量率は0.0010kGy/秒であった。サンプルの引き剥がし粘着力およびRT剪断強度を試験した。結果を表6-Eに示している。

## 【0137】

【表24】

**表6-E****架橋剤および連鎖移動剤の使用**

	架橋剤 部	連鎖移動剤 部	引き剥がし 粘着力 N/dm	剪断 分
6-E-1	0.05	0.006	42.7	19 r
6-E-2	0.05	0.012	36.8	136 r
6-E-3	0.4	0.025	91.1	2 sp
6-E-4	0.4	0.05	70.1 t	0 sp
6-E-5	0.4	0.075	33.9	6 sp
6-E-6	0.4	0.1	55.4	8 r

10

**【0138】**

表において分かるように、異なる引き剥がし粘着力および剪断の特性を異なる架橋剤で得ることが可能である。連鎖移動剤の存在は、一般に剥離強度の増加をもたらしたが、ポリマー網目の形成を減らすことにより明らかに剪断強度の減少をもたらした。しかし、驚くべきことに、架橋剤と連鎖移動剤の両方の少量を用いた時、高い引き剥がし粘着力および高い剪断強度の特性が観察された。引き剥がし粘着力が 57.4 N / dm である高剪断強度感圧接着剤を得た。

**【0139】**

20

**実施例 7****粘着性付与剤の使用**

乳化液の重合性内容物の重量 % 固形物が 40 % であり、( 第 1 のサンプルを除き ) 表 7 に示した種類および量の粘着性付与剤を添加したことを除いて、一般実験法で上述したのと同じ方式で表 7 のサンプルを作成した。線量は 2.7 kGy であり、滞留時間は 60 分であり、線量率は 0.0008 kGy / 秒であった。サンプルの引き剥がし粘着力および RT 剪断強度を試験した。結果を表 7 に示している。

**【0140】****【表 25】****表7**

30

	粘着性付与剤		引き剥がし粘着力 N/dm	剪断 分
	種類	部	N/dm	分
7-A	なし	なし	25.2	10 K+
7-B-1	FORAL™ 85	1	28.7	10 K+
7-B-2	FORAL™ 85	7	40.7	5808 sp
7-B-3	FORAL™ 85	10	47.7	1872 sp
7-C-1	WINGTACK™ PLUS	1	30.9	10 K+
7-C-2	WINGTACK™ PLUS	7	32.0	10 K+
7-C-3	WINGTACK™ PLUS	10	34.6	10 K+
7-D	ARKON™ P-90	7	32.0	10 K+
7-E	PICCOLYTE™ S-115	7	27.8	10 K+
7-F	ESCOREZ™ 1310	7	33.7	10 K+

40

**【0141】**

表 7 において分かるように、幾つかの粘着性付与剤は他のものより感圧接着剤の引き剥がし粘着力を高めた。試験した粘着性付与剤の内、FORAL 85 は、引き剥がし粘着力の最も高い増加をもたらしたが、剪断強度の対応する減少を伴った。

**【0142】****実施例 8****第 2 の(メタ)アクリレートモノマーの使用**

50

乳化液の重合性内容物の重量 % 固形物が 40 % であり、第 2 の (メタ) アクリレートモノマーである n - プチルアクリレートを表 8 - A に示した量で用いたことを除いて、一般実験法で上述したのと同じ方式で表 8 - A のサンプルを作成した。各組成物は 4 部のアクリル酸も含んでいた。線量は約 1.8 kGy であり、滞留時間は 20 分であり、線量率は約 0.0015 kGy / 秒であった。二回の実験を行った。サンプルの % 転化率、引き剥がし粘着力および RT と 70 °C の剪断強度を試験した。結果を表 8 - A に示している。

## 【0143】

【表 26】

表8-A

	イソオクチルアクリレート	n-ブチルアクリレート	アクリル酸	引き剥がし粘着力	剪断 (RT)	剪断 (70°C)	転化率 %	
	部	部	部	N/dm	分	分	実験 1	実験 2
8-A-1	96	0	4	39.0	10K+	10K+	91.3	92.3
8-B-1	94	2	4	37.2	10K+	10K+	92.2	93.5
8-C-1	91	5	4	42.5	10K+	10K+	90.0	91.7
8-D-1	86	10	4	48.6	10K+	10K+	90.8	91.2
8-E-1	81	15	4	37.0	10K+	1466, 5630sp	92.4	91.8
8-F-1	76	20	4	30.0	10K+	1110sp 10K+	86.3	79.7

## 【0144】

乳化液の重合性内容物の重量 % 固形物が 40 % であり、第 2 の (メタ) アクリレートモノマーである n - プチルアクリレートを表 8 - B に示した量で用いたことを除いて、一般実験法で上述したのと同じ方式で表 8 - B のサンプルを作成した。各組成物は 4 部のアクリル酸も含んでいた。線量は約 3.7 kGy であり、滞留時間は 40 分であり、線量率は約 0.0015 kGy / 秒であった。二回の実験を行った。サンプルの % 転化率、引き剥がし粘着力および RT と 70 °C の剪断強度を試験した。結果を表 8 - B に示している。

## 【0145】

【表 27】

表8-B

	イソオクチルアクリレート	n-ブチルアクリレート	アクリル酸	引き剥がし粘着力	剪断 (RT)	剪断 (70°C)	転化率 %	イソオクチルアクリレート
	部	部	部	N/dm	分	分	実験 1	実験 2
8-A-2	96	0	4	37.7	10K+	10K+	94.8	96.0
8-B-2	94	2	4	41.6	10K+	10K+	95.0	94.2
8-C-2	91	5	4	46.0	10K+	10K+	93.6	94.2
8-D-2	86	10	4	42.5	10K+	10K+	95.7	95.9
8-E-2	81	15	4	46.0	7659, 7651sp	4806, 7655sp	79.0	96.4
8-F-2	76	20	4	42.0	6304, 7040sp	2323, 6222sp	94.9	95.2

## 【0146】

第 2 の (メタ) アクリレートモノマーの添加は、一般に引き剥がし粘着力を高めた。第 2 の (メタ) アクリレートモノマーの 15 部以上の量は剪断に悪影響を及ぼすようである。

10

20

30

40

50

## 【0147】

## 比較例9

極性ラジカル共重合性材料が存在しないこと

重合性材料を2-エチルヘキシルメタクリレートとイソオクチルアクリレートの組み合わせから選択し、乳化液の重合性内容物の重量%固形物が40%であったことを除いて、一般実験法で上述したのと同じ方式で比較例9のサンプルを作成した。極性ラジカル共重合性材料を用いなかった。表9-Aのサンプルについて、線量は約3.7kGyであり、滞留時間は40分であり、線量率は約0.0015kGy/秒であった。サンプルの%転化率を試験したが、%転化率が低かったので引き剥がし粘着力およびRT剪断強度を試験しなかった。結果を表9-Aで報告している。

10

## 【0148】

## 【表28】

表9-A

	2-エチル ヘキシルメ タクリレー ト	イソオ クチル アクリ レート	転化率
	部	部	%
CE9-A1	100	0	20.4
CE9-B1	50	50	20.9
CA9-C1	35	65	6.1
CA9-D1	30	70	11.6
CA9-E1	25	75	14.2
CA9-F1	20	80	11.9

20

## 【0149】

表9-Bのサンプルについて、線量は約5.2kGyであり、滞留時間は60分であり、線量率は約0.0015kGy/秒であった。サンプルの%転化率、引き剥がし粘着力およびRTと70℃の剪断強度を試験した。結果を表9-Bで報告している。

## 【0150】

## 【表29】

表9-B

	2-エチル ヘキシルメ タクリレー ト	n-オ クチル アクリ レート	転化率	引き剥が し粘着力	剪断 (RT)	剪断 (70℃)
	部	部	%	N/dm	分	分
CE9-A2	100	0	97.8	粘着性で ない	0.0 sp	0.0 sp
CE9-B2	50	50	88.0	9.2 sh	1.2 sp	0.0 sp
CA9-C2	35	65	95.9	24.5	1.1 sp	0.0 sp
CA9-D2	30	70	79.4	24.3	1.1 sp	0.0 sp
CA9-E2	25	75	90.5	16.0	0.1 sp	0.0 sp
CA9-F2	20	80	91.8	11.8	1.1 sp	0.0 sp

30

40

## 【0151】

これらの重合された材料には本質的に剪断強度がなく、従って、多くの用途に不適であろう。

## 【0152】

## 実施例10

## 感圧接着剤の追加実施例

乳化液の重合性内容物の重量%固形物が40%であり、(メタ)アクリレートモノマー材

50

料が表に示した量の n - オクチルアクリレートおよびもう一種の共重合性モノマー材料である 2 - エチルヘキシルメタクリレートを含有していたことを除いて、一般実験法で上述したのと同じ方式で実施例 10 のサンプルを作成した。さらに、4 部のアクリル酸を乳化液に含めた。線量は、表の各々の見出しに示した。各サンプルの % 転化率、引き剥がし粘着力および剪断強度を試験した。結果を表 10 - A ~ 10 - C で報告している。

## 【0153】

【表 30】

表 10-A

線量 = 2.4 kGy、線量率 = 0.0020 kGy/秒および滞留時間 = 20 分

	n - オクチルアクリレート	2 - エチルヘキシルメタクリレート	アクリル酸	転化率	引き剥がし粘着力	剪断	皮膜の厚さ
	部	部	部	%	N/dm	分	? m
10-A-1	50	46	4	40.0	---	---	---
10-B-1	65	31	4	24.3	---	---	---
10-C-1	70	26	4	97.3	30.4	6600, 7179	20
10-D-1	75	21	4	59.0	30.4	53, 53 sp	10
10-E-1	80	16	4	92.9	22.8	53, 1193 sp	20

## 【0154】

【表 31】

表 10-B

線量 = 4.3 kGy、線量率 = 0.0018 kGy/秒および滞留時間 = 40 分

	n - オクチルアクリレート	2 - エチルヘキシルメタクリレート	アクリル酸	転化率	引き剥がし粘着力	剪断	被膜の厚さ
	部	部	部	%	N/dm	分	? m
10-A-2	50	46	4	96.4	33.3	10K+	13
10-B-2	65	31	4	96.5	18.4	13, 542	23
10-C-2	70	26	4	92.3	23.9	10K+	25
10-D-2	75	21	4	98.9	28.1	77, 10K+	23
10-E-2	80	16	4	93.9	26.0	100, 10K+	20

## 【0155】

【表 32】

表 10-C

線量 = 6.4 kGy、線量率 = 0.0018 kGy/秒および滞留時間 = 60 分

	n - オクチルアクリレート	2 - エチルヘキシルメタクリレート	アクリル酸	転化率	引き剥がし粘着力	剪断	被膜の厚さ
	部	部	部	%	N/dm	分	m
10-A-3	50	46	4	95.2	23.4	10K+	23
10-B-3	65	31	4	93.8	18.4	3, 1597	25
10-C-3	70	26	4	64.5	24.3	27, 140	36
10-D-3	75	21	4	96.6	30.2	18 sp, 10K+	20
10-E-3	80	16	4	92.1	31.7	2868, 10K+	48

## 【0156】

表において分かるように、比較例 9 に似た系に添加された重合性極性材料は、より高い剪

10

20

30

40

50

断強度を有する感圧接着剤をもたらす。

【 0 1 5 7 】

本発明は、上述した特定の実施例に限定されると考えられるべきではなく、逆に、添付した請求の範囲に公正に記載されたように本発明のすべての態様を包含すると理解されるべきである。種々の修正、均等プロセス、および本発明を適用できる多くの構成は、本明細書を精査すると、本発明が向けられた当業者に対して容易に明らかであろう。

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
11 July 2002 (11.07.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/053602 A1

(51) International Patent Classification\*: C08F 2/54. (81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, CZ (utility model), DE, DE (utility model), DK, DK (utility model), DM, DZ, IC, IL, IL (utility model), IS, IJ, IJ (utility model), GB, GD, GH, GH, GM, HR, HU, ID, II, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KZ, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (utility model), SL, TJ, TM, TR, TI, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US01/15962

(22) International Filing Date: 16 May 2001 (16.05.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/751,143 29 December 2000 (29.12.2000) US

(71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(72) Inventors: WEISS, Douglas, E.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). TRAN, Thu-Van, T.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). LEISINGER, Karen, J.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(74) Agents: ZILLIG, Kimberly, S. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KI, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/053602 A1

(54) Title: GAMMA RADIATION POLYMERIZED EMULSION-BASED (METH)ACRYLATE PRESSURE SENSITIVE ADHESIVES AND METHODS OF MAKING AND USING SAME

(57) Abstract: Pressure sensitive adhesives can be formed using gamma irradiation. One embodiment is a pressure sensitive adhesive which is a polymeric reaction product formed by gamma ray irradiation of an emulsion composition. The emulsion composition includes water; (meth)acrylate monomer material; polar, free-radically polymerizable material that is copolymerizable with the (meth)acrylate monomer material; and at least one emulsifier.

WO 02/053602

PCT/US01/15962

5           **GAMMA RADIATION POLYMERIZED EMULSION-BASED  
(METH)ACRYLATE PRESSURE SENSITIVE ADHESIVES AND METHODS OF  
MAKING AND USING SAME**

**Field of the Invention**

This invention relates to pressure sensitive adhesives formed using gamma irradiation, methods of using the pressure sensitive adhesives, and articles containing the  
10          pressure sensitive adhesives.

**Background of the Invention**

The advantage of acrylic polymers as viscoelastic bases for pressure-sensitive adhesives (PSAs) are well known. Pressure-sensitive adhesives have been used for more than half a century for a variety of marking, holding, protecting, sealing, and masking  
15          purposes. Fundamentally, PSAs require a delicate balance of viscous and elastic properties, which result in a 4-fold balance of adhesion, cohesion, stretchiness, and elasticity. In essence, PSA products have sufficient cohesiveness and elasticity so that, despite their tackiness, they can be handled with the fingers and can typically be removed from smooth surfaces without leaving a substantial amount of residue.

20          There are several methods presently in use for the preparation of PSAs. These methods include a variety of polymerization methods including batch, hot melt, solution, thermal emulsion, suspension, ultra-violet (UV)-initiated bulk, and UV-initiated on-web polymerization techniques. Monomer and initiator residues produced in some of these methods can prevent the attainment of desirable levels of properties (e.g., peel adhesion  
25          and shear strength) and some of these methods are relatively slow.

For example, acrylic polymer compositions can be used to make PSAs by solution polymerization. The solution polymerization methods generally use relatively large amounts of organic solvents. Polymers in solvent may be difficult to handle and transport due to the volume of the solvent and the potential release of volatile organic compounds  
30          (VOCs) into the atmosphere. Using solvents also necessitates high heat or vacuum to remove the solvent from the polymer.

WO 02/053602

PCT/US01/15962

**Summary of the Invention**

Generally, the present invention relates to pressure sensitive adhesives formed using gamma irradiation. One embodiment is a pressure sensitive adhesive comprising a polymeric reaction product formed by gamma ray irradiation of an emulsion composition.

5 The emulsion composition comprises water; (meth)acrylate monomer material; polar, free-radically polymerizable material that is copolymerizable with the (meth)acrylate monomer material; and at least one emulsifier. Yet another embodiment is like the first embodiment, as described above, wherein the polymeric reaction product is formed in the absence of any initiator selected from the group consisting of photoinitiators and thermal initiators.

10 Another embodiment is a pressure sensitive adhesive-forming emulsion composition comprising a polymeric reaction product formed by gamma irradiation of a composition. The composition comprising water; (meth)acrylate monomer material; polar, free-radically polymerizable material that is copolymerizable with the (meth)acrylate monomer material; and at least one emulsifier.

15 Yet another embodiment is a method of making a pressure sensitive adhesive, the method comprising the steps of: forming an emulsion composition comprising water, (meth)acrylate monomer material, polar, free-radically polymerizable material that is copolymerizable with the (meth)acrylate monomer material, and at least one emulsifier; 20 and irradiating at least a portion of the emulsion composition with gamma rays to initiate polymerization of the emulsion composition. An additional embodiment is the method described above and further composition the step of removing at least a portion of the water form the emulsion composition after irradiating at least a portion of the emulsion composition. A further embodiment is the method, as described above, wherein the step 25 of irradiating at least a portion of the emulsion composition comprises irradiating the emulsion composition substantially uniformly.

An additional embodiment is an article comprising: a substrate; and a pressure sensitive adhesive disposed on at least one surface of the substrate, the pressure sensitive adhesive comprising a polymeric reaction product formed by gamma irradiation of an emulsion composition comprising water, (meth)acrylate monomer material, polar, free-radically polymerizable material that is copolymerizable with the (meth)acrylate monomer material, and at least one emulsifier.

WO 02/053602

PCT/US01/15962

Another embodiment is a pressure sensitive adhesive which is a polymeric reaction product of a composition. The composition comprises: water; (meth)acrylate monomer material; polar, free-radically polymerizable material that is copolymerizable with the (meth)acrylate monomer material; and an emulsifier. The polymeric reaction product has 5 a shear strength of at least 5000 minutes at room temperature using a 1 kg weight and a peel adhesion of at least 45 N/dm at, at least room temperature. In another embodiment, the shear strength was at least 10,000 minutes. In yet another embodiment, the peel adhesion was at least 50 N/dm. In another embodiment, the peel adhesion was at least 50 N/dm and the shear strength was at least 10,000 minutes.

10 The above summary of the present invention is not intended to describe each disclosed embodiment or every implementation of the present invention. The detailed description which follows more particularly exemplifies these embodiments.

#### **Detailed Description**

15 The present invention is believed to be applicable to pressure sensitive adhesives, methods of using the pressure sensitive adhesives, and articles containing the pressure sensitive adhesives. In particular, the present invention is directed to pressure sensitive adhesives formed by gamma irradiation, methods of using the pressure sensitive adhesives, and articles containing the pressure sensitive adhesives. While the present invention is not so limited, an appreciation of various aspects of the invention will be 20 gained through a discussion of the examples provided below.

At least some embodiments of both the pressure sensitive adhesives of the invention and the methods of the invention to make pressure sensitive adhesives offer advantages not available currently. Water-based latex pressure sensitive adhesives of the invention can have excellent adhesive properties including a satisfactory range of both 25 peel adhesion and shear strength performance. Some embodiments are particularly useful in applications that are adversely impacted if initiator residue is present in the adhesive. The method of making pressure sensitive adhesives can enable the use of higher solids emulsions. This can result in less need to adjust emulsion viscosity for a subsequent coating operation and lower energy cost to dry the applied adhesive coating.

30 Generally, the pressure sensitive adhesives of the invention are formed by gamma radiation polymerization of an emulsion containing water; (meth)acrylate monomer

WO 02/053602

PCT/US01/15962

material; polar, free-radically copolymerizable material that is copolymerizable with the (meth)acrylate monomer material; and an emulsifier. Other components can also be added for particular application or to obtain desired properties including, for example, other copolymerizable materials, tackifying agents, crosslinking agents, free radical initiators, plasticizers, dyes, pigments, antioxidants, UV stabilizers, thickening agents, electro-conductivity agents, reflective agents, antistatic agents, inorganic materials, biocides (bactericides, fungicides), bioactive agents, pharmaceutical aids, releasable agents, cosmetic agents, rheology modifiers, and the like. The pressure sensitive adhesives can, if desired, have good peel adhesion, good shear strength, or a combination of these properties.

5 The terms "(meth)acrylate" or "(meth)acrylates" are used throughout this application and are meant to include both acrylate(s) and methacrylate(s).

10 The amounts of each component in the emulsion are typically present in a number of parts per 100 parts of the combined (meth)acrylate monomer material; polar, free-radically copolymerizable material; and any other copolymerizable material. Henceforth this basis is called the total free-radically copolymerizable material.

#### (Meth)Acrylate Monomer Material

15 Free-radically polymerizable (meth)acrylate monomer material is employed in the emulsion to make the pressure sensitive adhesives. The (meth)acrylate monomer material includes at least one type of free-radically polymerizable acrylate monomer. In some embodiments, two or more different (meth)acrylate monomers are used. (Meth)acrylate monomer materials are generally esters of acrylic acid. Suitable (meth)acrylate monomers typically have only one free-radically polymerizable group. These compounds, when 20 homopolymerized, generally have a glass transition temperature of no more than about 10°C, preferably no more than about 0°C and, more preferably, no more than about -10°C.

25 Examples of suitable (meth)acrylate monomers include acrylate esters of non-tertiary alkyl alcohols, the alkyl groups of which have from about 3 to about 13 carbon atoms. Examples of such (meth)acrylate monomers include, but are not limited to, 30 isoctyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 4-methyl-2-pentyl acrylate, 2-methylbutyl acrylate, isoamyl acrylate, sec-butyl acrylate, n-butyl acrylate, tert-butyl acrylate, isobornyl acrylate, dodecyl acrylate, n-octyl acrylate, tridecyl acrylate, cyclohexyl

WO 02/053602

PCT/US01/15962

acrylate, ethoxylated nonyl phenyl acrylate, methyl methacrylate, t-butyl methacrylate, iso-butyl methacrylate, butyl methacrylate, cyclohexyl methyl acrylate, hexyl methacrylate, iso decyl methacrylate, and hexyl ethyl methacrylate.

5    **Polar, Free-radically Copolymerizable Material**

The polar, free-radically copolymerizable material useful in the emulsions to form pressure sensitive adhesives can include monomers, oligomers, and macromonomers. These materials generally have only one functional group which readily copolymerizes with the (meth)acrylate monomer material. The polar, free-radically copolymerizable material can be formed using a single compound or two or more compounds, as desired.

10    The polar, free-radically copolymerizable material generally provides hydrogen bonding to affect the properties of the pressure sensitive adhesive, such as, for example, increasing the cohesive strength of the resulting polymer. The polar, free-radically copolymerizable material is typically selected from the group of materials including ethylenically unsaturated carboxylic, sulfonic, and phosphonic acids (and their salts); ethylenically unsaturated anhydrides; ethylenically unsaturated amines and amides; N-vinyl lactams; ethylenically unsaturated alcohols; ethylenically unsaturated nitriles; and ethylenically unsaturated polyethers and polyesters.

15    Suitable polar, free-radically copolymerizable materials include, but are not limited to, acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, crotonic acid, maleic acid, fumaric acid, vinyl phosphonic acid, 2-acrylamido-2-methylpropylsulfonic acid, maleic anhydride, N,N-dimethylaminoethylacrylate, N,N-dimethylaminoethylmethacrylate, N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl caprolactam, acrylamide, t-butyl acrylamide, N,N-dimethyl amino ethyl acrylamide, N-octyl acrylamide and other N-substituted acrylamides, N,N-dimethylacrylamide and other N,N-disubstituted acrylamides, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 3-hydroxypropyl acrylate, 3-hydroxypropyl methacrylates, acrylonitrile, methacrylonitrile, carbowax acrylate, methoxy-ethoxy-ethyl acrylate, mixtures thereof, and the like. Preferred monomers include acrylic acid, methacrylic acid, N-vinyl pyrrolidone, hydroxyethyl acrylate, acrylamide, and mixtures thereof.

20    Generally, the (meth)acrylate monomer material is provided in the emulsion in an amount that is sufficiently low to result in a stable emulsion and sufficiently high to improve the shear properties of the pressure sensitive adhesive. Typically, the

WO 02/053602

PCT/US01/15962

(meth)acrylate monomer is provided in an amount ranging from about 84 to 98 parts by weight and the polar, free-radically copolymerizable material is provided in an amount ranging from about 2 to 6 parts by weight.

5 The (meth)acrylate monomer material or polar, free-radically copolymerizable material can contain two or more different components (e.g., the (meth)acrylate component may comprise two or more different (meth)acrylates that can be combined in any ratio) as long as the glass transition temperature of the total polymerizable material is no more than about 10°C.

10 **Other Copolymerizable Materials**

In addition to the (meth)acrylate monomer material and the polar, free-radically copolymerizable material, the emulsion composition may contain other copolymerizable materials. Typically, these materials are used in place of some of the (meth)acrylate monomer material and are copolymerizable with the (meth)acrylate monomer material.

15 Vinyl ester monomers are generally suitable for use as a copolymerizable material in the emulsions (to enhance cohesive strength). Examples of suitable vinyl ester monomers include unsaturated vinyl esters of linear or branched carboxylic acids having 1 to 12 carbon atoms. Such vinyl ester monomers include, but are not limited to, vinyl 2-ethylhexanoate, vinyl caprate, vinyl laurate, vinyl pelargonate, vinyl hexanoate, vinyl 20 propionate, vinyl decanoate, and vinyl octanoate. Preferred vinyl ester monomers include vinyl acetate, vinyl laurate, vinyl caprate, vinyl-2-ethylhexanoate, styrene and mixtures thereof.

Suitable copolymerizable oligomers and macromonomers include acrylate-terminated poly(methyl methacrylate), methacrylate-terminated poly(methyl 25 methacrylate), p-vinyl benzyl-terminated poly(methyl methacrylate), acrylate-terminated poly(styrene), methacrylate terminated poly(styrene), acrylate-terminated poly(ethylene oxide), methacrylate-terminated poly(ethylene oxide), acrylate-terminated poly(ethylene glycol), methacrylate-terminated poly(ethylene glycol), methoxy poly(ethylene glycol) methacrylate, butoxy poly(ethylene glycol) methacrylate, p-vinyl benzyl-terminated poly(ethylene oxide), p-vinyl benzyl-terminated(ethylene glycol), and mixtures thereof.

30 One class of useful copolymerizable oligomers and macromonomers are those having a polymeric moiety with a glass transition temperature,  $T_g$ , greater than 20°C as

WO 02/053602

PCT/US01/15962

described in U.S. Patent No. 4,554,324 (Husman et al.). Such copolymerizable oligomers and macromonomers include, for example, ethylmethacrylate-terminated polystyrene (having a molecular weight of approximately 13,000) available as CHEMLINK 4500 from Sartomer Co., West Chester, PA. Other useful polymerizable oligomers and 5 macromonomers include acrylate-terminated poly(ethylene) glycols, such as acrylate-terminated poly(ethylene oxide) (having a molecular weight of 550), available as AM-90G from Shin-Nakamura Inc., Japan.

Other copolymerizable materials that may be included in the emulsion or the pressure sensitive adhesive are prepolymerized materials. These materials may be in a 10 syrup. The prepolymerized material may be a (meth)acrylate monomer.

The other copolymerizable material described in this section typically replaces part of the (meth)acrylate monomer material. The other copolymerizable material may be used in an amount that is sufficient to modify the pressure sensitive adhesive to achieve a specific application. These materials could comprise up to 50% of the emulsion or 15 pressure sensitive adhesive.

#### **Emulsifiers**

Polymerization via emulsion techniques generally includes the presence of at least one emulsifier, such as a surfactant or a polymeric suspending agent. These types of 20 materials allow for the formation and stabilization of the emulsion. Without an emulsifier, droplets that later become latex particles typically cannot be formed.

#### Surfactants

Useful surfactants for the present invention include nonionic surfactants, anionic 25 surfactants, cationic surfactants, and mixtures thereof. Optionally, the surfactant is copolymerizable with the (meth)acrylate monomer material and the polar, free-radically copolymerizable material.

Suitable nonionic surfactants include, but are not limited to, those surfactants with molecular structures that can be formed as a condensation product of a hydrophobic 30 aliphatic or alkyl aromatic compound with a hydrophilic alkylene oxide, such as ethylene oxide. The Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB) of typical nonionic surfactants is about 10 or greater and usually ranges from about 15 to about 20. The HLB of a surfactant is an

WO 02/053602

PCT/US01/15962

expression of the balance of the size and strength of the hydrophilic (water-loving or polar) groups and the lipophilic or hydrophobic (oil-loving or non-polar) groups of the surfactant and is generally indicated by the manufacturer of the surfactant.

Commercial examples of suitable nonionic surfactants include, but are not limited to, nonylphenoxy and octylphenoxy poly(ethyleneoxy) ethanols available, for example, as the IGEPAL CA and CO series, respectively from Rhone-Poulenc, Inc., Cranberry, NJ; C11 to C15 secondary-alcohol ethoxylates available, for example, as the TERGITOL 15-S series, including 15-S-7, 15-S-9, 15-S-12, from Union Carbide Chemicals and Plastics Co., Gary, IN; polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters available, for example, as the TWEEN series of surfactants from ICI Chemicals, Wilmington, DE; polyethylene oxide(25) oleyl ether available, for example, as SIPONIC Y-500-70 from American Alcolac Chemical Co., Baltimore, MD; alkylaryl polyether alcohols available, for example, as the TRITON X series, including X-100, X-165, X-305, and X-405, from Union Carbide Chemicals and Plastics Co., Gary, IN.

Useful anionic surfactants include, but are not limited to, those with molecular structures having (1) at least one hydrophobic moiety, such as, for example, C<sub>6</sub> to C<sub>12</sub> alkyl, alkylaryl, and alkenyl groups and (2) at least one anionic group, such as, for example, sulfate, sulfonate, phosphate, polyoxyethylene sulfate, polyoxyethylene sulfonate, polyoxyethylene phosphate, and the like, or the salts of such anionic groups, including, for example, the alkali metal salts, ammonium salts, tertiary amino salts, and the like.

Representative commercial examples of suitable anionic surfactants include, for example, sodium lauryl sulfate, available as TEXAPON L-100 from Henkel Inc., Wilmington, DE, or as POLYSTEP B-3 from Stepan Chemical Co., Northfield, IL; sodium lauryl ether sulfate, available as POLYSTEP B-12 from Stepan Chemical Co., Northfield, IL; ammonium lauryl sulfate, available as STANDAPOL A from Henkel Inc., Wilmington, DE ; and sodium dodecyl benzene sulfonate, available as SIPONATE DS-10 from Rhone-Poulenc, Inc., Cranberry, NJ.

Other suitable anionic surfactants include, but are not limited to, ethylenically-unsaturated copolymerizable surfactants of the formula:

$$R-O-(R'O)<sub>n</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n-1</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>X. R is selected from the group consisting of C<sub>12</sub> to C<sub>18</sub> alkenyl, acrylyl, acrylyl alkyl, methacrylyl, methacrylyl alkyl, vinylphenyl and$$

WO 02/053602

PCT/US01/15962

vinylenylene. R'O is a bivalent alkyleneoxy group derived from an epoxy compound having more than two carbon atoms such as, for example, propylene oxide or butylene oxide. In addition, m represents an integer of about 5 to about 100 and n represents an integer of about 5 to about 100. The ratio of m to n generally ranges from about 20:1 to about 1:20. The ratio of m to n will typically influence the HLB of the polymerizable surfactant. The HLB for suitable anionic copolymerizable surfactants, exclusive of the X-group, ranges from about 8 to about 18. X is an anionic group such as, for example, sulfonate, sulfate, and phosphate. In addition, the alkali metal salts, ammonium salts, and tertiary amino salts of these compounds can be used.

Examples of copolymerizable anionic surfactants include alkylene polyalkoxy sulfate available as MAZON SAM 211 from PPG Industries, Inc., Gurnee, IL and o-propylene-p-alkyl phenoxyethoxy ammonium sulfate available as HS-10 from DKS International, Inc., Japan.

Suitable cationic surfactants include, but are not limited to, quaternary ammonium salts having at least one higher molecular weight substituent and at least two or three lower molecular weight substituents linked to a common nitrogen atom. The counter ion to the ammonium cation is, for example, a halide (bromide, chloride, iodide, or fluoride), acetate, nitrite, or lower alkylsulfate (e.g., methosulfate). The higher molecular weight substituent(s) of the ammonium cation are, for example, alkyl group(s), containing about 10 to about 20 carbon atoms. The lower molecular weight substituents of the ammonium cation are, for example, alkyl groups of about 1 to about 4 carbon atoms, such as methyl or ethyl. These alkyl groups are optionally substituted with hydroxy moieties. Optionally, one or more of the substituents of the ammonium cation can include an aryl moiety or be replaced by an aryl, such as benzyl or phenyl. Also among the possible lower molecular weight substituents are lower alkyls of about 1 to about 4 carbon atoms, such as methyl and ethyl, substituted by lower polyalkoxy moieties such as polyoxethylene moieties, bearing a hydroxyl end group. These moieties fall within the general formula -R(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>(n-1)</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH where -R is the C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alkyl group bonded to the nitrogen, and n represents an integer of about 1 to about 15. Alternatively, one or two of such lower polyalkoxy moieties having terminal hydroxyls can be directly bonded to the nitrogen.

Examples of suitable quaternary ammonium halide surfactants include, but are not limited to, trimethyl alkyl benzyl ammonium chloride, available as VARIQUAT 50MC

WO 02/053602

PCT/US01/15962

from Witco Corp., Greenwich, CT; methylbis(2-hydroxyethyl)co-ammonium chloride or oleyl-ammonium chloride, available as ETHOQUAD C/12 and ETHOQUAD O/12, respectively, from Akzo Chemical Inc., Matawan, NJ; and methyl polyoxyethylene octadecyl ammonium chloride, available as ETHOQUAD 18/25 from Akzo Chemical Inc., Matawan, NJ.

Generally, the surfactant is provided in the emulsion in an amount ranging from about 0.05 to about 8 parts by weight for 100 parts by weight of the total free-radically copolymerizable material. Typically, the surfactant is provided in an amount ranging from about 0.1 to about 3 parts by weight.

10

#### Polymeric Suspending Agents

Polymeric suspending agents can also be used in the emulsion, either alone or in combination with one or more surfactants, to stabilize the emulsion. Suitable polymeric suspending agents are those conventionally used in emulsion polymerization processes and include, for example, water-soluble organic suspending agents such as, for example, polyacrylic acid and polyvinyl alcohol.

Generally, the polymeric suspending agent is provided in the emulsion in an amount ranging from about 0.05 to about 8 parts by weight for 100 parts by weight of the total free-radically copolymerizable material. Typically, the polymeric suspending agent is provided in an amount ranging from about 0.1 to about 3 parts by weight.

#### **Crosslinking Agents**

Crosslinking agents can optionally be added to the emulsion composition to influence the cohesive strength and other properties of the pressure sensitive adhesive. For example, a desired additive may have been added to the emulsion that results in a reduction in the emulsion's cohesive strength, and the crosslinking agents may be necessary to enhance the cohesive strength. The crosslinking agents are copolymerizable. Examples of copolymerizable crosslinking agents include, but are not limited to, alkyl diacrylates, alkyl triacrylates, and alkyl tetracrylates. Examples of specific crosslinking agents include 1,2-ethylene glycol diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, 1,8-octanediol diacrylate, 1,12-dodecanediol diacrylate), trimethylol propane triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, and mixtures thereof.

WO 02/053602

PCT/US01/15962

Other suitable multifunctional crosslinking agents include oligomeric and polymeric multifunctional acrylates and methacrylates. Specific examples of these materials include poly(ethylene oxide) diacrylate, poly(ethylene oxide) dimethylacrylate, and difunctional urethane acrylates, such as, for example, EBECRYL 270 and EBECRYL 230 (1500 weight average molecular weight and 5000 weight average molecular weight acrylated urethanes, respectively) both available from Radcure Specialties, Atlanta, GA.

Crosslinking agents, when used, are generally provided in the emulsion in an amount ranging from about 0.005 to about 5 parts by weight for 100 parts by weight of the total free-radically copolymerizable material. Typically, the crosslinking agents are provided in an amount ranging from about 0.01 to about 2 parts by weight.

#### Chain Transfer Agents

The emulsion composition can optionally include a chain transfer agent. Chain transfer agents can be added to control the molecular weight of the resulting pressure sensitive adhesive. The chain transfer agent acts to terminate the polymerization process, causing the polymer to have a shorter chain length, and thus a lower molecular weight than it might otherwise have. In general, the more chain transfer agent added, the lower the average molecular weight of the resulting polymer. Examples of suitable chain transfer agents include, but are not limited to, organic solvents, carbon tetrabromide, alcohols, mercaptans, and mixtures thereof. Specific suitable chain transfer agents include n-dodecyl mercaptan, isoctylthioglycolate, pentaerythritol tetrathioglycolate, and carbon tetrabromide.

Chain transfer agents, when used, are provided in the emulsion in an amount ranging from about 0.01 to about 5 parts by weight for 100 parts by weight of the total free-radically copolymerizable material. Typically, the chain transfer agent is provided in an amount ranging from about 0.05 to about 2 parts by weight.

In some embodiments, the combination of relatively low levels of crosslinking agent and chain transfer agent can result in high peel adhesion and shear properties. In these embodiments, the amount of crosslinking agent can be, for example, 0.01 to 0.1 parts by weight and the amount of chain transfer agent can be for example, 0.01 to 0.1 parts by weight.

WO 02/053602

PCT/US01/15962

**Thickeners**

Optionally, thickeners can be added to an emulsion composition, preferably after polymerization, to influence the viscosity or other properties of the resulting pressure sensitive adhesive. Adding a polymer or copolymer thickener, a polysaccharide thickener, 5 or an inorganic thickener to the emulsion can alter the viscosity of the polymerized emulsion. Typically, increasing the viscosity of the emulsion can make it easier to coat the emulsion onto a substrate.

A polysaccharide or inorganic thickener can be used to modify the emulsion's coating viscosity or when thicker pressure-sensitive adhesive layers are desired. Examples 10 of suitable polysaccharide thickeners include starches such as corn starch. Suitable inorganic thickening agents include, for example, silicas such as hydrophilic silica available under the trade name CAB-O-SIL M5 from Cabot Corporation, Tuscola, IL and colloidal silicas available under the trade names NALCO 2327 or NALCO 1034A from Nalco Chemical Co., Naperville, IL.

15 When used, the polysaccharide or inorganic thickener is provided in the emulsion in an amount ranging from about 1 to about 10 parts by weight for 100 parts by weight of the total free-radically copolymerizable material. Typically, the polysaccharide or inorganic thickener is provided in an amount ranging from about 1 to about 3 parts by weight.

20

**Tackifying Agents**

Optionally, tackifying agents can be added to the emulsion composition to alter 25 peel and shear properties of the resulting pressure sensitive adhesive. Useful tackifying agents include, for example, hydrogenated hydrocarbon resins, phenol modified terpenes, poly(t-butyl styrene), synthetic hydrocarbon resins, rosin esters, vinyl cyclohexane, and the like. Specific examples of such tackifying agents include synthetic and natural resins available as REGALREZ 1085, REGALREZ 1094, REGALREZ 6108, PICCOLYTE S-115, and FORAL 85, all from Hercules Chemical Co., Wilmington, DE; WINGTACK PLUS, from Goodyear Tire and Rubber Company, Akron, OH; ESCOREZ 1310, from 30 Exxon Chemical Co., Houston, TX; and ARKON P-90, from Arakawa Chemical Industries, Osaka, Japan.

WO 02/053602

PCT/US01/15962

When used, the tackifying agent is provided in the emulsion in an amount ranging from about 0.5 to about 30 parts by weight for 100 parts by weight of the total free-radically copolymerizable material. Typically, the tackifying agent is provided in an amount ranging from about 1 to about 15 parts by weight.

5

**Initiators**

One of the major advantages of the present invention is that chemical free radical initiators are not needed to initiate the polymerization process. Subjecting the water phase of the emulsion to gamma rays generates hydrogen and hydroxyl free radicals (on the order of 1 hydrogen radical and 3 hydroxyl radical per 100 eV of absorbed energy). These free radicals are highly reactive and provide free radical initiation without the need of chemical initiators. Additionally, gamma rays cause monomer decomposition in the oil droplets, which also generates free radicals that initiate polymerization in the oil droplets.

If desired, however, chemical initiators (e.g., thermal initiators or photoinitiators) can be used, for example, for pre- or post-irradiation polymerization or crosslinking. Adding initiators can change the properties of the resulting pressure sensitive adhesive. For example, initiators may increase shear strength and decrease peel adhesion or vice versa. In addition, initiators may decrease the optical clarity of the polymer.

20

**Other Additives**

The emulsion of the invention can optionally contain one or more conventional additives including plasticizers, dyes, pigments, fillers, antioxidants, antiozonants, UV stabilizers, electro-conductivity agents, reflective agents, antistatic agents, inorganic materials, biocides (bactericides, fungicides), bioactive agents, pharmaceutical aids, releasable agents, cosmetic agents, rheology modifiers, and the like.

**Solids Contents**

The emulsions described herein can be made with a higher content of solids (and in particular, the polymerizable material,) than is generally possible when using other batch emulsion methods (which typically have a solid content of about 20%). Advantageously, a high solids content typically provides a viscosity that makes it easy to coat the emulsion and to control the coating thickness. The high solids content can also reduce any heat or

WO 02/053602

PCT/US01/15962

time needed to obtain a dry polymerized coating because there is a smaller amount of water used to make the emulsion. A lower solids emulsion can still be used but will typically have a lower viscosity unless a thickener is present to increase the viscosity of the polymerized emulsion.

- 5 At the relatively low dose rates typically used in the experiments described herein, there was generally no coagulation, even at 40% to 50% solids. Higher dose rates generally caused emulsions with high solids contents to coagulate. The ability to agitate or to circulate the emulsion may reduce the tendency to coagulate.

10 **Substrates**

The emulsions, after polymerization by gamma irradiation, are easily coated onto substrates, e.g., backing materials, by conventional coating techniques. A wide variety of substrates can be used. The substrates can be any materials conventionally used as a tape backing, optical film, or any other flexible material. Examples of suitable substrates 15 include substrates made of paper or wood, plastic films made using polymers such as, for example, polyethylene, polypropylene, polyurethane, polyvinyl chloride, polyester (e.g., polyethylene terephthalate), polystyrene, polycarbonates, polyphenylene oxides, polyimides, polyvinyl fluoride, polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, cellulose acetate, and ethyl cellulose.

- 20 Substrates can also be made of fabric such as woven fabric formed from threads of synthetic or natural materials such as cotton, nylon, rayon, glass, ceramic materials, and the like, or nonwoven fabric such as air-laid webs of natural or synthetic fibers, or blends of these. Materials normally used as release liners can also be used. These include silicone-coated polymer film or paper and polyethylene-coated paper. The substrates can 25 also be formed of metal and other inorganic materials such as, for example, aluminum foil, copper foil, tin foil, steel panels, metallized polymer films, metallized plastics, glass, and ceramic sheet materials. The substrates can be flexible or rigid, and can be occlusive or non-occlusive. The substrates can take the form of any article conventionally known to be used with pressure sensitive adhesive compositions including articles such as, for example, 30 labels, tapes, signs, covers, marking indicia, and the like.

WO 02/053602

PCT/US01/15962

**Preparation of the Emulsion**

A variety of known methods are available for making the emulsions using the components described above. An example of one method includes mixing deionized water with the emulsifier in a homogenizing mixer. Examples of suitable mixers include the Greerco homogenizer (Model #12, Greerco Corp., Hudson, NH) and the OMNI homogenizer (Model #17105, OMNI Corp. International, Waterbury, CT). The surfactant and water mixture can be initially agitated at a medium speed setting to dissolve the surfactant in the deionized water and then mixed at a high speed setting to form an emulsion.

Once the emulsifier is dissolved in the water, the other components of the emulsion (which have typically been premixed) are added to the emulsion. The emulsion is mixed under high shear conditions until small droplets are formed.

**15 Gamma Irradiation of the Emulsion**

The emulsion is irradiated with gamma rays to initiate polymerization by free radical generation in response to the gamma rays impacting the emulsion. In particular, the gamma rays generate free radicals throughout the emulsion. This was done by way of, for example, Compton electrons that result from the elastic collision between a photon and a loosely bound or unbound electron. In this process, the photon energy is reduced and the electron is set in motion.

In one embodiment, the entire emulsion is positioned in proximity to a gamma ray source. Preferably the emulsion is irradiated in a substantially uniform manner by either repositioning the source or material, or agitating the material during irradiation. In another embodiment, only a portion of the emulsion is brought into proximity to the gamma ray source to generate free radicals. This portion can be returned to and mixed with the remainder of the emulsion to initiate polymerization in the remainder. In yet another embodiment, the emulsion is pumped around the gamma ray source (for example, through a tube looped around the gamma source) so that at least a portion of the emulsion is in proximity to the gamma rays at each point in time.

In general, the dose rate in a gamma irradiator is determined by the source strength at the time of irradiation and the distance from the source to the target (e.g., emulsion).

WO 02/053602

PCT/US01/15962

Generally, suitable gamma ray sources emit gamma rays having energies of 400 keV or greater. Typically, suitable gamma ray sources emit gamma rays having energies in the range of 500 keV to 5 MeV. Examples of suitable gamma ray sources include cobalt-60 isotope (which emits photons with energies of approximately 1.17 and 1.33 MeV in nearly equal proportions) and cesium-137 isotope (which emits photons with energies of approximately 0.662 MeV). The distance from the source can be fixed or made variable by changing the position of the target or the source. The flux of gamma rays emitted from the source generally decays with (1) the square of the distance from the source and (2) duration of time as governed by the half-life of the isotope.

Once a dose rate has been established, the absorbed dose is accumulated over a period of time. During this period of time, the dose rate may vary if the source or target is in motion. For any given piece of equipment and irradiation sample location, the dosage delivered can be measured in accordance with ASTM E-1702 entitled "Practice for Dosimetry in a Gamma Irradiation Facility for Radiation Processing". Specifically, all of the dosimetry reported in the examples was done per ASTM E-1275 entitled "Practice for Use of a Radiochromic Film Dosimetry System" using Far West Technologies (Goleta, CA) thin film dosimeters.

Dose is the total amount of energy absorbed per mass unit. Dose is commonly expressed in Megarads (Mrads) or kiloGrays (kGy). A Mrad is 10 kiloGrays. A Gray is defined as the amount of radiation required to supply 1 joule of energy per kilogram of mass. The total dose received by the emulsion depends on a number of parameters including source activity, residence time (i.e., the total time the sample is irradiated), the distance from the source, and attenuation by the intervening cross-section of materials between the source and emulsion. Dose is typically regulated by controlling residence time, distance to the source, or both.

The total dose received by the emulsion can affect the extent of polymerization and crosslinking. Generally, it is desirable to convert at least 80 wt.% of the (meth)acrylate monomer material to polymer. Preferably, at least 90 wt.% or 95 wt.% of the (meth)acrylate monomer material is converted to polymer. The dose needed for polymerization depends on a variety of factors including, for example, the materials used in the emulsion, the desired properties, the presence/absence and amount of crosslinking agent, the presence/absence and amount of chain transfer agent, the presence and amount

WO 02/053602

PCT/US01/15962

of free radical inhibitors or free radical scavengers present, such as dissolved oxygen, and the desired properties. Generally, it was found that doses in the range of about 0.02 to 40 kGy were suitable. In particular, it was found that doses of about 0.5 to 5 kGy at the dose rate used in the examples were sufficient to obtain pressure sensitive adhesives with a  
5 range of peel adhesion and shear properties that were suitable for a wide range of applications. Total dose requirement for any given composition will vary as a function of the dose rate. As the dose rate increased, the dose requirement increased to overcome an increased level of radical termination that typically takes place.

Higher dose rates typically result in formation of low molecular weight material  
10 and highly-crosslinked polymers. Excessive crosslinking and/or the presence of low molecular weight material not incorporated in the gel may cause a pressure sensitive adhesive to have low shear and peel adhesion properties. Thus, a dose rate can be selected based on desired properties for a specified composition. The dose rate is typically in the range of 0.0001 kGy/sec and 0.01 kGy/sec.

15 Generally, the emulsion is purged (e.g., for two minutes or more) of air using nitrogen or another inert gas because oxygen inhibits free-radical polymerization. This purging can facilitate polymerization and high conversion in a desired period of time. However, purging is not necessary when the containers that hold the emulsion contain only a small amount of trapped air. A higher dose rate or a longer exposure time would be  
20 needed to achieve a similar degree of polymerization absent purging if a significant amount of oxygen were present.

The formation of pressure sensitive adhesives using gamma irradiation of an emulsion appears to be relatively temperature independent as long as the emulsion remains stable during polymerization.

25

#### **Coating Techniques**

Techniques for coating the polymerized emulsions on the substrate include any method suitable for solution coating on a substrate such as, for example, spray coating, curtain coating, casting, calendaring, knife coating, doctor blade coating, roller coating,  
30 reverse roller coating, extrusion coating, and die coating. Any desired thickness can be selected (e.g., a thickness of 25 to 50 µm). Generally, the coated and polymerized

WO 02/053602

PCT/US01/15962

emulsion is allowed to dry to evaporate the water. This can be done by air drying or drying in an oven.

This invention is further illustrated by the following examples which are not intended to limit the scope of the invention.

#### EXAMPLES

The following tests have been used to evaluate polymerized compositions of the Examples:

10

#### CONVERSION PERCENTAGE

This test measures the amount of monomer converted into polymer. The test was performed on samples after they were subjected to gamma irradiation. The sample was placed in a preweighed aluminum pan ( $m_{pan}$ ). The sample was weighed before ( $m_{wet}$ ) and after ( $m_{dry}$ ) being placed in an oven for 2 hours at 100°C. The conversion percentage (CP) was computed as follows:

$$CP = (m_{dry} - m_{pan}) / (m_{wet} - m_{pan})(S)$$

where S is the calculated solids percentage of the total polymerizable material.

15

Reported values are generally an average of 2 samples. Estimated error in the measurement is  $\pm 1.0\%$ .

#### GEL PERCENTAGE

This test measures the amount of crosslinking obtained by the polymerization. The gel percentage (GP) was determined in the following manner. Approximately 0.5 g of dried sample was weighed to give  $m_{original}$  and then submerged in about 25 ml of heptane in a sealed glass jar. The jar was shaken for 24 hours by a shaker, Model 6010 available from Eberbach Scientific Instruments and Apparatus. The contents of the jar were then filtered through a No. 4 size filter paper (12.5 cm circle), available from Whatman International Ltd., Maidstone, England, to separate any crosslinked polymer, i.e., the insoluble portion. The extracted portion was collected in a preweighed glass jar, air-dried, weighed and recorded to provide  $m_{extract}$ . The percent extractable and the gel percentage were calculated by the following formulas:

WO 02/053602

PCT/US01/15962

$$\% \text{ extractable} = m_{\text{extract}} \times 100 / m_{\text{original}}$$

$$GP = 100 - \% \text{ extractable.}$$

The results are generally an average of two samples and are reported to the nearest whole number.

5

#### POLYMERIZED COATING THICKNESS

The measured thickness of the polymerized coating was determined using a digital micrometer (Type ID-110E, Mitutoyo Mfg. Co., Ltd., Japan). The micrometer measured the thickness of both the dried, coated substrate sample and the uncoated substrate from 10 the same roll of substrate. The value for the thickness of the uncoated substrate is generally an average of six measurements. The measured coating thickness was then determined by subtracting the thickness of the substrate from the thickness of the coated substrate.

## 15 PEEL ADHESION

Pressure-sensitive adhesive tape samples were cut about 1.27 cm wide and about 12 cm long. These tape samples were tested for 180° peel adhesion to a clean glass plate. Prior to being cut, the samples were placed for 20 to 30 minutes in an oven set at 65°C and then allowed to rest overnight in a controlled environment in which the temperature was 20 maintained at 22°C and relative humidity maintained at 50%. The samples were adhered to the glass test surfaces by rolling the tape with one pass of a 2.1 kg (4.5 lb) hard rubber roller moving at a speed of about 230 cm/min (90 in/min) leaving a free end.

The free end was attached to the adhesion scale of an Analog Measurometer II Model 3M90 slip/peel tester, available from Instrumentors, Inc., which was set to record 25 average peel values. The free end of the tape was doubled back so the tape was nearly touching itself to cause the angle of removal to be 180°. The tape samples were pulled in this 180° geometry at a 230 cm/min (90 in/min) peel rate. Peel Adhesion values were measured in oz/0.5 in and converted to N/dm. Reported values are generally from a single measurement.

30 Any adhesive failure occurred at the interface of the adhesive and the test surface unless noted otherwise. Shocky, irregular peel is indicated by "sh". In some instances,

WO 02/053602

PCT/US01/15962

cohesive failure of the adhesive resulted in some adhesive from the sample transferring to the test surface and this is indicated by a "t" in the tables.

#### SHEAR STRENGTH

5        Shear strength was measured on pressure-sensitive adhesive tape samples at room temperature (RT) and at elevated temperature. The pressure-sensitive adhesive tape was placed for 20 minutes in an oven set at 65°C and then allowed to rest overnight in a controlled environment in which the temperature was maintained at 22°C and relative humidity maintained at 50%. A section of tape was cut and adhered to a stainless steel  
10      panel by hand with a 2.1 kg (4.5 lb) roller using 6 passes. A 12.7 mm x 12.7 mm (0.5 in x 0.5 in) portion of tape was in firm contact with the steel panel and an additional end portion of the tape was free. A 1000 gram weight was adhered to the free end portion of the tape. The RT samples were placed on a rack in a room at 25°C and 50% relative humidity. The elevated temperature samples were placed in an oven set at 70°C and aged  
15      10 minutes before the weight was attached. In both cases, the steel test panel was tilted 2° from vertical (creating a 178° angle with the tape) to insure against any peel forces acting on the sample. The amount of time for the tape to separate from the test panel was recorded. The test was typically stopped at 10,000 minutes unless otherwise noted.  
20      Reported values are a measurement from a single sample, except a second sample was usually tested if the first failed in less than 10,000 minutes. Mode of failure was adhesive unless otherwise noted. Adhesive failure resulted in a split of the adhesive with a residue on the steel plate. If so much adhesive remained on the steel plate that the sample more or less separated or "split" into two layers, it is noted as "sp." If some adhesive residue remained on the steel plate it is noted as "r".

25      The following terminology and trade names are used in the Examples:

Type	Trade Name	Source
iso-octyl acrylate		Sartomer Chemical Co., West Chester, Pennsylvania
n-butyl acrylate		Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin
2-ethyl hexyl methyl acrylate		Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin
n-octyl acrylate		Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin
acrylic acid		Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin
sodium dodecyl benzene sulfonate (anionic)	SIPONATE DS-10	Rhone-Poulenc, Inc., Cranberry, New Jersey
ammonium lauryl sulfate	STANDAPOL A	Henkel Corp., Cosphe, Canada
o-propylene-p-alkyl phenolpolyethoxy ammonium sulfate (polymerizable)	HS-10	DKS, International, Inc., Japan
alkylene polyalkoxy sulfate (polymerizable)	MAZON SAM-211-80	PPG Industries, Gurnee, Illinois
trimethylolpropane triacrylate		Radcure Specialties, Inc., Chicago, Illinois
pentaerythritol tetraacrylate		ARCO Specialty Chemicals Co., New Town Square, Pennsylvania
n-dodecyl mercaptan		Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin
rosin glycerol ester	FORAL 85	Hercules Chemical Co., Wilmington, Delaware
modified aliphatic hydrocarbon resin	WINGTACK PLUS	Goodyear Tire and Rubber Co., Akron, Ohio
saturated hydrocarbon resin	ARKON P-90	Hercules Chemical Co., Wilmington, Delaware
polyterpene resin	PICCOLYTE S-115	Hercules Chemical Co., Wilmington, Delaware
synthetic hydrocarbon resin	ESCOREZ 1310	Exxon Chemical Co., Houston, Texas
polyethylene terephthalate film chemically treated an aminated polybutadiene priming agent, 38 micrometers thick		3M Company, St. Paul, Minnesota

Throughout the Examples, the Specification and the Claims, all parts, percentages, and ratios are by weight unless otherwise indicated. Parts of any emulsion components are based on 100 parts by weight of the (meth)acrylate monomer material and the polar, free-

WO 02/053602

PCT/US01/15962

radically copolymerizable material. Most measurements were recorded in English units and converted to SI units.

**General Experimental Method**

5 Except as indicated in the individual Examples, the following method was used. A (meth)acrylate emulsion was made by adding 0.53 parts of emulsifier, SIPONIC DS-10, to 75 parts of deionized water in a beaker. The contents were mixed with a homogenizing mixer (available as model 17105 from Omni Corporation International, Waterbury, Connecticut) until the emulsifier dissolved. Then 25 parts of a free-radically  
10 polymerizable premix containing 96 wt % (meth)acrylate monomer material, iso-octyl acrylate, and 4 wt % polar free-radically copolymerizable material, acrylic acid, was added to the beaker and homogenized to form a polymerizable emulsion. The emulsion had a weight percent solids of total free-radically polymerizable material of about 25% and contained a uniform size distribution of (meth)acrylate-based oil droplets typically having  
15 a diameter 1.0  $\mu\text{m}$  or less as observed using an optical microscope.

The emulsion was poured into 4 oz. glass jars and then purged with nitrogen for about one minute before the jars were sealed and put into 130 mm (5 in) diameter steel cans. The cans were placed in a chamber on a shelf that surrounded a gamma irradiation source (the whole chamber is available as an IR-100 tote box gamma irradiation facility  
20 built by MDS Nordion Inc., Kanata, Ontario). The facility was generally operated at a source strength of about 1.8 MegaCurie (MCi). The source included a rack of "pencils" containing cobalt-60 isotope located at the center of a source-pass mechanism. The source-pass mechanism was a conveyor-like mechanism that allowed multiple totes to pass continuously in a shuffle/dwell stepwise manner from one position to another  
25 position in series through the irradiation chamber to receive a specified dose of radiation. Within the irradiation chamber, but outside of the source-pass mechanism, was a track for a single small tote to pass through the chamber to a position where it received a reasonably constant dose rate for a specified period of time. The cans were placed in this small tote, moved to the position for irradiation, irradiated for half of the allotted time, removed and  
30 rotated 180 degrees, returned to the position and irradiated for the second half of the allotted time and removed.

WO 02/053602

PCT/US01/15962

Typically, the temperature of the contents of the glass jar was allowed to rise with the adiabatic heat of reaction. The chamber temperature was between 38 and 43°C. The actual peak temperature of the emulsion during the exothermic polymerization was as high as 60°C.

5 In some Examples, the emulsions were kept cool using ice. When ice was used as a heat sink, pre-chilled jars of emulsion were packed in cans of ice.

The polymerized emulsion was applied to primed polyethylene terephthalate (PET) substrate with a knife coating apparatus that had a gap of approximately 100 micrometers. The sample of coated wet polymerized emulsion was dried in a circulating air oven at a  
10 temperature of 65°C for between 20 and 30 minutes and conditioned in the controlled environment room overnight before testing.

In some embodiments, or examples, the pressure sensitive adhesive was formed using a dose of no more than 5kGy at a dose rate of between 0.0008 and 0.0015 kGy/sec.

15 In some embodiments, or examples, the shear strength of the pressure sensitive adhesive, when coated on a substrate, was at least 5000 minutes at room temperature using a 1kg weight. In addition, in some embodiments, the pressure sensitive adhesive, when coated on a substrate, also had a peel adhesion of at least 20 N/dm.

In some embodiments, or examples, the peel adhesion of the pressure sensitive adhesive, when coated on a substrate, was at least 20 N./dm.

20 In some embodiments, or examples, the emulsion composition of the pressure sensitive adhesive has at least 40 wt.% solids.

**Example 1**

**Effect of Crosslinker Concentration**

25 The samples were made as described above in the general experimental method, except that the crosslinker trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) was added as part of the premix in the amounts indicated in Table 1. The residence time in the gamma irradiator was about 4 hours to accumulate a dose of about 17 kGy. Each sample was measured for latex particle size, percent conversion, percent gel, peel adhesion, RT shear strength and pressure-sensitive adhesive thickness. The particle size was measured using the N-Coulter 4 Particle Analyzer, available from Coulter Corporation, Miami, FL. The results are shown in Table 1.

WO 02/053602

PCT/US01/15962

**Table 1**

	Crosslinker parts	Latex Particle Size nm	Conver- sion %	Gel %	Peel Adhesion N/dm	Shear min	PSA Thickness μm
1-A	none	154	94.1	97.5	33.1	7106	48
1-B	0.025	161	100.0	98.5	30.9	10K+	48
1-C	0.050	153	99.6	98.8	30.4	1040	51
1-D	0.075	155	100.0	99.1	26.7	10K+	43
1-E	0.10	158	99.7	99.1	28.5	10K+	51
1-F	0.24	164	99.5	99.3	11.2	10K+	30
1-G	0.50	165	100.0	99.6	6.8	10K+	43
1-H	0.75	165	99.9	99.8	3.1	10K+	46
1-I	1.00	172	99.3	99.8	2.2	10K+	38

As seen in the above table, high shear pressure-sensitive adhesives can be made with a wide range of peel adhesion. The peel adhesion from glass sharply decreased as the concentration of the crosslinker increased above 0.1, while the shear strength remained uniformly high. The static shear strength was almost always high (10 K+ minutes), and the percent conversion and gel content were over 94 percent.

**Example 2****Variation in Crosslinker Amount, Dose, and Temperature**

The samples of Example 2 were made in the same manner as described in the general experimental method except that the weight percent solids of the polymerizable content of the emulsion was 40 percent, a crosslinker trimethylolpropane triacrylate was added as part of the premix in the amounts indicated in the Tables, and the dose was different as indicated in the Tables. In addition, some of the samples were placed in ice while polymerized to control temperature, as indicated in the Tables.

Each sample was measured for percent conversion, percent gel and peel adhesion. The results are shown in Table 2-A through 2-F. The shear for each of the samples was

WO 02/053602

PCT/US01/15962

over 10,000 minutes except for Examples 2-M and 2-N which were 2546 (sp) and 91 (sp), respectively.

**Table 2-A**

Dose = 2.8 kGy, Exposure Time = 30 minutes, Dose Rate = 0.0015 kGy/sec

	Crosslinker parts	Conversion %	Gel %	Peel Adhesion N/dm	Temperature Control
2-A-1	0	89.3	89.1	45.3	none
2-A-2	0.025	91.3	---	40.5	none
2-A-3	0.050	94.4	96.8	40.0	none
2-A-4	0.075	93.5	---	36.4	none
2-A-5	0.100	99.4	---	37.7	none
2-B-1	0	90.5	92.0	37.4	ice
2-B-2	0.025	93.1	---	36.8	ice
2-B-3	0.050	96.7	98.1	33.5	ice
2-B-4	0.075	95.4	---	32.4	ice
2-B-5	0.100	96.4	---	31.5	ice

**Table 2-B**

Dose = 4.4 kGy, Exposure Time = 60 minutes, Dose Rate = 0.0012 kGy/sec

	Crosslinker parts	Conversion %	Gel %	Peel Adhesion N/dm	Temperature Control
2-C-1	0	90.6	93.8	40.5	none
2-C-2	0.025	94.2	---	39.2	none
2-C-3	0.050	97.0	97.2	34.6	none
2-C-4	0.075	94.9	---	35.3	none
2-C-5	0.100	97.9	---	35.3	none
2-D-1	0	91.9	91.6	37.9	ice
2-D-2	0.025	94.4	---	35.9	ice
2-D-3	0.050	96.6	98.3	32.0	ice
2-D-4	0.075	97.3	---	25.0	ice
2-D-5	0.100	98.4	---	30.9	ice

WO 02/053602

PCT/US01/15962

**Table 2-C****Dose = 6.7 kGy, Exposure Time = 90 minutes, Dose Rate = 0.0012 kGy/sec**

	Crosslinker parts	Conversion %	Gel %	Peel Adhesion N/dm	Temperature Control
2-E-1	0	90.3	---	35.7	none
2-E-2	0.025	95.9	---	38.5	none
2-E-3	0.050	97.7	96.5	38.5	none
2-E-4	0.075	95.9	---	32.4	none
2-E-5	0.100	97.5	---	32.4	none
2-F-1	0	92.2	95.1	37.4	ice
2-F-2	0.025	95.0	---	28.0	ice
2-F-3	0.050	98.8	98.7	27.4	ice
2-F-4	0.075	96.8	---	22.1	ice
2-F-5	0.100	98.6	---	27.8	ice

**Table 2-D****5 Dose = 10.0 kGy, Exposure Time = 120 minutes, Dose Rate = 0.0014 kGy/sec**

	Crosslinker parts	Conversion %	Gel %	Peel Adhesion N/dm	Temperature Control
2-G-1	0	91.0	95.7	39.6	none
2-G-2	0.025	94.5	---	35.7	none
2-G-3	0.050	98.8	96.8	30.0	none
2-G-4	0.075	97.2	---	28.5	none
2-G-5	0.100	98.1	---	31.5	none
2-H-1	0	91.2	95.8	32.9	ice
2-H-2	0.025	94.3	---	25.4	ice
2-H-3	0.050	98.1	98.4	28.7	ice
2-H-4	0.075	96.5	---	26.3	ice
2-H-5	0.100	97.5	---	22.3	ice

WO 02/053602

PCT/US01/15962

**Table 2-E****Dose = 13.0 kGy, Exposure Time = 180 minutes, Dose Rate = 0.0012 kGy/sec**

	Crosslinker parts	Conversion %	Gel %	Peel Adhesion N/dm	Temperature Control
2-I-1	0	92.3	96.6	37.4	none
2-I-2	0.025	95.6	---	33.9	none
2-I-3	0.050	99.8	98.2	30.0	none
2-I-4	0.075	98.5	---	29.4	none
2-I-5	0.100	98.9	---	30.9	none

**Table 2-F**5      **Dose = 13.5 kGy, Exposure Time = 180 minutes, Dose Rate = 0.00125 kGy/sec**

	Crosslinker parts	Conversion %	Gel %	Peel Adhesion N/dm	Temperature Control
2-J-1	0	93.0	97.2	34.6	ice
2-J-2	0.025	96.3	---	23.7	ice
2-J-3	0.050	98.7	99.3	29.8	ice
2-J-4	0.075	98.2	---	25.8	ice
2-J-5	0.100	98.3	---	25.0	ice

**Table 2-G****Dose = 16.3 kGy, Exposure Time = 240 minutes, Dose Rate = 0.0011 kGy/sec**

	Crosslinker parts	Conversion %	Gel %	Peel Adhesion N/dm	Temperature Control
2-K-1	0	93.0	97.1	35.9	none
2-K-2	0.025	96.8	---	33.3	none
2-K-3	0.050	99.4	98.2	31.3	none
2-K-4	0.075	98.4	---	27.2	none
2-K-5	0.100	99.9	---	27.8	none

WO 02/053602

PCT/US01/15962

**Table 2-H****Dose = 17.9 kGy, Exposure Time = 240 minutes, Dose Rate = 0.0012 kGy/sec**

	Crosslinker parts	Conversion %	Gel %	Peel Adhesion N/dm	Temperature Control
2-L-1	0	89.5	98.2	30.0	ice
2-L-2	0.025	94.9	---	29.1	ice
2-L-3	0.050	98.3	98.6	28.3	ice
2-L-4	0.075	96.6	---	22.6	ice
2-L-5	0.100	98.3	---	25.4	ice

**Table 2-I****Dose = 3.1 kGy, Exposure Time = 70 minutes, Dose Rate = 0.0007 kGy/sec**

	Crosslinker parts	Conversion %	Gel %	Peel Adhesion N/dm	Temperature Control
2-M	0	---	---	49.3	none
2-N <sup>1</sup>	0	---	---	35.5	none
2-O <sup>2</sup>	0	---	---	---	none

1: Partially coagulated.

2: Coagulated - unable to coat sample.

The effects of crosslinker level, dose, and temperature control on the polymerization and adhesive properties can be seen in the Tables. The primary effect of crosslinker, when introduced in small amounts, is to accelerate the polymerization to higher conversion. Increasing levels of crosslinker to speed up the conversion typically lowers the peel adhesion. In this series of experiments, there appears to be little advantage to increasing the dose beyond about 2 to about 3 kGy. An increase in dose generally involves longer residence times and the peel adhesion appears to decrease slightly. The percent conversion and gel content ranged from about 90 to 98%.

The data in the Tables also shows the effect of polymerizing temperature on the properties of the resulting pressure sensitive adhesive. Lower temperature slightly increased conversion and slightly lowered the gel percentage, suggesting that a higher molecular weight was achieved. This, in turn, resulted in slightly lower peel adhesion

WO 02/053602

PCT/US01/15962

values. It does not appear that temperature is a major factor in this polymerization and does not couple advantageously with level of crosslinker or dose.

**Example 3**

5

**Effect of Low Dose Level**

The samples of Example 3 were made in the same manner as described in the general experimental method except that a crosslinker trimethylolpropane triacrylate was added as part of the premix in the amounts indicated in the Tables and the dose was different as indicated in the Tables. In addition, some of the samples were placed in ice to control temperature, as indicated in the Tables. Each sample was measured for percent conversion, peel adhesion and RT shear strength. The results are shown in Table 3-A through 3-E

**Table 3-A**  
Dose = 0.56 kGy, Exposure Time = 12 minutes, Dose Rate = 0.0008 kGy/sec

	Crosslinker parts	Conversion %	Peel Adhesion N/dm	Shear Strength min	Temperature Control
3-A-1	0	0.6	---	---	none
3-A-2	0.025	0.6	---	---	none
3-A-3	0.050	86.9	---	---	none
3-A-4	0.075	85.0	35.5	10K+	none
3-A-5	0.100	87.1	41.4	10K+	none

WO 02/053602

PCT/US01/15962

**Table 3-B****Dose = 0.62 kGy, Exposure Time = 12 minutes, Dose Rate = 0.0009 kGy/sec**

	Crosslinker parts	Conversion %	Peel Adhesion N/dm	Shear Strength min	Temperature Control
3-B-1	0	0.7	---	---	ice
3-B-2	0.025	71.6	---	---	ice
3-B-3	0.050	90.2	37.7	10K+	ice
3-B-4 <sup>1</sup>	0.075	100.0	---	---	ice
3-B-5	0.100	84.7	38.8	10K+	ice

1: Coagulated – unable to coat adhesive with knife coater.

5

**Table 3-C****Dose = 1.1 kGy, Exposure Time = 24 minutes, Dose Rate = 0.0008 kGy/sec**

	Crosslinker parts	Conversion %	Peel Adhesion N/dm	Shear Strength min	Temperature Control
3-C-1	0	57.9	---	---	none
3-C-2	0.025	57.0	---	---	none
3-C-3	0.050	94.4	38.8	10K+	none
3-C-4	0.075	96.7	27.6	10K+	none
3-C-5	0.100	95.1	33.1	10K+	none

**Table 3-D****Dose = 1.5 kGy, Exposure Time = 24 minutes, Dose Rate = 0.0010 kGy/sec**

	Crosslinker parts	Conversion %	Peel Adhesion N/dm	Shear Strength min	Temperature Control
3-D-1	0	69.4	---	---	ice
3-D-2	0.025	95.0	28.3	10K+	ice
3-D-3	0.050	92.0	38.3	10K+	ice
3-D-4	0.075	95.2	34.6	10K+	ice
3-D-5	0.100	94.4	30.0	10K+	ice

10

WO 02/053602

PCT/US01/15962

**Table 3-E****Dose = 2.2 kGy, Exposure Time = 36 minutes, Dose Rate = 0.0010 kGy/sec**

	Crosslinker parts	Conversion %	Peel Adhesion N/dm	Shear Strength min	Temperature Control
3-E-1	0	97.6	45.1	10K+	none
3-E-2	0.025	84.6	42.7	10K+	none
3-E-3	0.050	99.8	33.9	10K+	none
3-E-4	0.075	93.9	33.5	10K+	none
3-E-5	0.100	96.5	27.6	10K+	none

As seen in the Tables, high shear strength emulsion-polymerized acrylate pressure-sensitive adhesives with high peel adhesion to glass were made at gamma irradiation dose levels as low as 0.56 kGy. As lower dose levels were used, the concentration of crosslinker had a more pronounced effect on conversion percentage.

**Example 4 and Comparative Example 4****10 Variation of Amount of Polar, Free-radically Copolymerizable Material**

The samples of Example 4 were made in the same manner as described in the general experimental method except that the weight percent solids of the total free-radically polymerizable material of the emulsion was 40 percent, no crosslinker was added, and the ratio of iso-octyl acrylate monomer to acrylic acid was varied, as indicated in Table 4. The dose was 3.1 kGy, the residence time was 70 minutes, and the dose rate was 0.0007 kGy/second.

Comparative Example 4 (CE-4) is the same as the other samples of Example 4 except no acrylic acid was added.

Each sample was measured for percent gel, latex particle size, peel adhesion and RT shear strength. The results are shown in Table 4.

**Table 4**

	Wt.% Ratio of iso-octyl acrylate: acrylic acid	Gel %	Latex Particle Size nm	Peel Adhesion N/dm	Shear min
4-A	99:1	56.8	159	41.8	19 sp
4-B	98:2	81.2	158	39.2	10K+
4-C	97:3	88.1	142	29.8	10K+
4-D	95:5	93.5	183	25.4	10K+
4-E	94:6	96.5	229	26.1	10K+
4-F <sup>1</sup>	93:7	---	---	---	---
CE-4	100:0	57.8	164	20.6	1 sp

1: Coagulated – unable to coat adhesive with knife coater.

As seen in Table 4, the use of relatively small amounts of the polar, free-radically copolymerizable material acrylic acid dramatically increased the shear strength and gel content, as compared to CE-4, of the resulting pressure sensitive adhesive without substantially decreasing its peel adhesion.

#### Example 5

##### 10 Variation of Amount and Type of Emulsifier

The samples of Example 5 were made in the same manner as described in the general experimental method except that the weight percent solids of the polymerizable content of the emulsion was 40 percent and the amount of the emulsifier SIPONIC DS-10 was varied as indicated in Table 5-A. The dose was 3.2 kGy, the residence time was 70 minutes, and the dose rate was 0.0008 kGy/second. The samples were tested for latex particle size, gel percent, peel adhesion and RT shear strength. Results are reported in Table 5-A.

WO 02/053602

PCT/US01/15962

**Table 5-A**

	Emulsifier parts	Latex Particle Size nm	Gel %	Peel Adhesion N/dm	Shear min
5-A-1	0.2	290	91.8	22.1	10K+
5-A-2	0.3	254	92.6	28.7	10K+
5-A-3	0.4	185	92.1	33.1	10K+
5-A-4	0.6	171	92.6	34.8	10K+
5-A-5	0.7	162	93.8	35.0	10K+
5-A-6	1.0	160	90.8	32.2	10K+

Sample 5-B was made in a manner similar to Sample 5-A-1 except the emulsifier STANDAPOL A was used at about 0.5 parts. Sample 5-C was made in a manner similar  
5 to Sample 5-A-1 except the emulsifier HS-10 was used at about 0.5 parts. Sample 5-D was made in a manner similar to Sample 5-A-1 except the emulsifier MAZON™ SAM-211-80 was used at about 0.5 parts. Dried coating thickness ranged between 25 and 38 microns.

The samples were tested for peel adhesion and RT shear strength. Results are reported in Table 5-B.

10

**Table 5-B**

	Type of Emulsifier	Peel Adhesion N/dm	Shear min
5-B	Standapol A	6.8	10K+
5-C	HS-10	12.5	10K+
5-D	Mazon Sam-211-80	41.8	9097 sp

As seen in Tables 5-A and 5-B, both type and amount of emulsifier can affect properties of gamma-polymerized pressure-sensitive adhesives. Like pressure-sensitive  
15 adhesives made with thermal processes, increased amounts of emulsifier resulted in

WO 02/053602

PCT/US01/15962

decreased particle size. In addition, peel adhesion appears to generally increase with increased amounts of emulsifier (at least up to 0.7 parts).

**Example 6**

- 5       **Variation of Amount and Type of Crosslinker and Chain Transfer Agent**
- The samples in Table 6-A were made in the same manner as described in the general experimental method except that the weight percent solids of the polymerizable content of the emulsion was 40 percent and the amount of the crosslinker trimethylolpropane triacrylate was varied as indicated in Table 6-A. The dose was 2.2  
10 kGy, the residence time was 36 minutes and the dose rate was 0.0010 kGy/second. The samples were tested for percent conversion, peel adhesion and RT shear strength. The results are shown in Table 6-A.

**Table 6-A****Variation in Amount of Crosslinker**

	Crosslinker parts	Conv %	Peel Adhesion N/dm	Shear min
6-A-1	none	97.6	45.1	10 K+
6-A-2	0.025	84.6	42.7	10 K+
6-A-3	0.05	99.8	33.9	10 K+
6-A-4	0.075	93.9	33.5	10 K+
6-A-5	0.1	96.5	27.6	10 K+

- 15       The samples in Table 6-B were made in the same manner as described earlier in the general experimental method except that the weight percent solids of the polymerizable content of the emulsion was 40 percent and the amount of the crosslinker pentaerythritol tetraacrylate was varied as indicated in Table 6-B. The dose was 2.2 kGy,  
20 the residence time was 36 minutes and the dose rate was 0.0010 kGy/second. The samples were tested for percent conversion, peel adhesion and RT shear strength. The results are shown in Table 6-B.

WO 02/053602

PCT/US01/15962

**Table 6-B**  
**Use of Pentaerythritol Tetraacrylate as Crosslinker**

	Crosslinker parts	Conv %	Peel Adhesion N/dm	Shear min
6-B-1	0.05	95.6	49.3	94
6-B-2	0.1	96.0	48.2	10 K+
6-B-3	0.2	92.9	32.4	10 K+
6-B-4	0.4	95.6	12.5	10 K+
6-B-5	0.6	87.7	10.1	10 K+

The samples in Table 6-C were made in the same manner as described earlier in  
5 the general experimental method except that the weight percent solids of the  
polymerizable content of the emulsion was 40 percent and the amount of the chain transfer  
agent n-dodecylmercaptan was varied as indicated in Table 6-C. No crosslinker was used  
in these experiments. The dose was 2.2 kGy, the residence time was 36 minutes and the  
dose rate was 0.0010 kGy/second. The samples were tested for percent conversion, peel  
10 adhesion and RT shear strength. The results are shown in Table 6-C.

**Table 6-C**  
**Use of Chain Transfer Agent**

	Chain Transfer Agent parts	Conv %	Peel Adhesion N/dm	Shear min
6-C-1	0.05	96.6	53.4	277
6-C-2	0.1	98.0	57.8	14
6-C-3	0.2	96.7	60.0	4 sp
6-C-4	0.4	99.1	103.1 t	0 sp
6-C-5	0.6	98.7	76.0 t	0 sp

15 The samples in Table 6-D were made in the same manner as described in the  
general experimental method except that the weight percent solids of the polymerizable  
content of the emulsion was 40 percent and the amount of the crosslinker

WO 02/053602

PCT/US01/15962

trimethylolpropane triacrylate and the chain transfer agent n-dodecylmercaptan was varied as indicated in Table 6-D. The dose was 3.7 kGy, the residence time was 40 minutes and the dose rate was 0.0015 kGy/second. The samples were tested for percent conversion, peel adhesion and RT shear strength. The results are shown in Table 6-D.

5

**Table 6-D**  
Use of Crosslinker and Chain Transfer Agent

	Crosslinker parts	Chain Transfer Agent parts	Conv %	Peel Adhesion N/dm	Shear min
6-D-1	none	none	97.3	44.2	10 K+
6-D-2	0.025	0.05	92.1	57.4	10 K+
6-D-3	0.025	0.1	96.5	52.1	43 r
6-D-4	0.025	0.2	96.4	53.4	18 sp
6-D-5	0.025	0.4	97.6	103 t	0 sp
6-D-6	0.025	0.6	98.3	76.7 t	0 sp

The samples in Table 6-E were made in the same manner as described in the general experimental method except that the weight percent solids of the polymerizable content of the emulsion was 40 percent and the amount of the crosslinker trimethylolpropane triacrylate and the chain transfer agent n-dodecylmercaptan was varied as indicated in Table 6-E. The dose was 4.4 kGy, the residence time was 72 minutes and the dose rate was 0.0010 kGy/second. The samples were tested for peel adhesion and RT shear strength. The results are shown in Table 6-E.

**Table 6-E**  
**Use of Crosslinker and Chain Transfer Agent**

	Crosslinker parts	Chain Transfer Agent parts	Peel Adhesion N/dm	Shear min
6-E-1	0.05	0.006	42.7	19 r
6-E-2	0.05	0.012	36.8	136 r
6-E-3	0.4	0.025	91.1	2 sp
6-E-4	0.4	0.05	70.1 t	0 sp
6-E-5	0.4	0.075	33.9	6 sp
6-E-6	0.4	0.1	55.4	8 r

As seen in the Tables, different peel adhesion and shear properties can be obtained  
5 with different crosslinkers. The presence of chain transfer agent generally resulted in an increase in peel strength but a decrease in shear strength apparently by decreasing polymer network formation. However, surprisingly, high peel adhesion and high shear strength properties were observed when small amounts of both crosslinker and chain transfer agent were used. A high shear-strength pressure-sensitive adhesive with a peel adhesion of 57.4  
10 N/dm was obtained.

**Example 7**  
**Use of Tackifying Agent**

The samples in Table 7 were made in the same manner as described in the general  
15 experimental method except that the weight percent solids of the polymerizable content of the emulsion was 40 percent and a tackifying agent was added (except for the first sample) of the type and amount indicated in Table 7. The dose was 2.7 kGy, the residence time was 60 minutes and the dose rate was 0.0008 kGy/second. The samples were tested for peel adhesion and RT shear strength. The results are shown in Table 7.

Table 7

	Tackifier		Peel Adhesion	Shear
	type	parts	N/dm	min
7-A	none	none	25.2	10 K+
7-B-1	FORAL™ 85	1	28.7	10 K+
7-B-2	FORAL™ 85	7	40.7	5808 sp
7-B-3	FORAL™ 85	10	47.7	1872 sp
7-C-1	WINGTACK™ PLUS	1	30.9	10 K+
7-C-2	WINGTACK™ PLUS	7	32.0	10 K+
7-C-3	WINGTACK™ PLUS	10	34.6	10 K+
7-D	ARKON™ P-90	7	32.0	10 K+
7-E	PICCOLYTE™ S-115	7	27.8	10 K+
7-F	ESCOREZ™ 1310	7	33.7	10 K+

As seen in Table 7, some tackifiers increased peel adhesion of the pressure-sensitive adhesives more than others. Of those tested, FORAL 85 resulted in the most increase in peel adhesion, but with a corresponding decrease in shear strength.

Example 8**Use of a Second (Meth)Acrylate Monomer**

The samples in Table 8-A were made in the same manner as described in the general experimental method except that the weight percent solids of the polymerizable content of the emulsion was 40 percent and a second (meth)acrylate monomer, n-butyl acrylate, was used in the amounts indicated in Table 8-A. Each composition also included 4 parts acrylic acid. The dose was about 1.8 kGy, the residence time was 20 minutes and the dose rate was about 0.0015 kGy/second. Two trials were run. The samples were tested for percent conversion, peel adhesion and RT and 70°C shear strength. The results are shown in Table 8-A.

WO 02/053602

PCT/US01/15962

Table 8-A

	iso-octyl acrylate	n-butyl acrylate	acrylic acid	Peel Adhesion	Shear (RT)	Shear (70°C)	Conversion Percent	
	parts	parts	parts	N/dm	min	min	Trial 1	Trial 2
8-A-1	96	0	4	39.0	10K+	10K+	91.3	92.3
8-B-1	94	2	4	37.2	10K+	10K+	92.2	93.5
8-C-1	91	5	4	42.5	10K+	10K+	90.0	91.7
8-D-1	86	10	4	48.6	10K+	10K+	90.8	91.2
8-E-1	81	15	4	37.0	10K+	1466, 5630s p	92.4	91.8
8-F-1	76	20	4	30.0	10K+	1110s p10K+	86.3	79.7

The samples in Table 8-B were made in the same manner as described earlier in the general experimental method except that the weight percent solids of the

5 polymerizable content of the emulsion was 40 percent and a second (meth)acrylate monomer, n-butyl acrylate, was used in the amounts indicated in Table 8-B. Each composition also included four parts acrylic acid. The dose was about 3.7 kGy, the residence time was 40 minutes and the dose rate was about 0.0015 kGy/second. Two trials were run. The samples were tested for percent conversion, peel adhesion and RT and

10 70°C shear strength. The results are shown in Table 8-B.

**Table 8-B**

	iso-octyl	n-butyl	acrylic	Peel	Shear	Shear	Conversion	
	acrylate	acrylate	acid	Adhesion	(RT)	(70°C)	Trial	Percent
	parts	parts	parts	N/dm	min	min	1	2
8-A-2	96	0	4	37.7	10K+	10K+	94.8	96.0
8-B-2	94	2	4	41.6	10K+	10K+	95.0	94.2
8-C-2	91	5	4	46.0	10K+	10K+	93.6	94.2
8-D-2	86	10	4	42.5	10K+	10K+	95.7	95.9
8-E-2	81	15	4	46.0	7659, 7651sp	4806, 7655sp	79.0	96.4
8-F-2	76	20	4	42.0	6304, 7040sp	2323, 6222sp	94.9	95.2

The addition of the second (meth)acrylate monomer generally increased peel adhesion. Amounts of 15 parts or greater of the second (meth)acrylate monomer appear to have adverse effects on shear.

5

**Comparative Example 9****Absence of Polar, Free-Radically Copolymerizable Material**

The samples in Comparative Example 9 were made in the same manner as described in the general experimental method except that the polymerizable material was selected from combinations of 2-ethylhexylmethacrylate and iso-octyl acrylate and the weight percent solids of the polymerizable content of the emulsion was 40 percent. No polar, free-radically copolymerizable material was used. For the samples in Table 9-A, the dose was about 3.7 kGy, the residence time was 40 minutes and the dose rate was about 0.0015 kGy/second. The samples were tested for percent conversion, but not for peel adhesion and RT shear strength because of the low conversion percentages. The results are reported in Table 9-A.

WO 02/053602

PCT/US01/15962

Table 9-A

	2-ethylhexyl methacrylate	Iso-octyl acrylate	Conversion
	parts	parts	%
CE9-A1	100	0	20.4
CE9-B1	50	50	20.9
CA9-C1	35	65	6.1
CA9-D1	30	70	11.6
CA9-E1	25	75	14.2
CA9-F1	20	80	11.9

For the samples in Table 9-B, the dose was about 5.2 kGy, the residence time was 60 minutes and the dose rate was about 0.0015 kGy/second. The samples were tested for percent conversion, peel adhesion, and RT and 70°C shear strength. The results are reported in Table 9-B.

Table 9-B

	2-ethylhexyl methacrylate	n-octyl acrylate	Conversion	Peel Adhesion	Shear (RT)	Shear (70°C)
	parts	parts	%	N/dm	min	min
CE9-A2	100	0	97.8	not tacky	0, 0 sp	0, 0 sp
CE9-B2	50	50	88.0	9.2 sh	1, 2 sp	0, 0 sp
CA9-C2	35	65	95.9	24.5	1, 1 sp	0, 0 sp
CA9-D2	30	70	79.4	24.3	1, 1 sp	0, 0 sp
CA9-E2	25	75	90.5	16.0	0, 1 sp	0, 0 sp
CA9-F2	20	80	91.8	11.8	1, 1 sp	0, 0 sp

These polymerized materials had essentially no shear strength and, thus, would be unsuitable for many applications.

Example 10**Additional Examples of Pressure Sensitive Adhesives**

The samples in Example 10 were made in the same manner as described in the general experimental method except that the weight percent solids of the polymerizable content of the emulsion was 40 percent, the (meth)acrylate monomer material contained n-octyl acrylate and another copolymerizable monomer material, 2-ethylhexyl methacrylates, in the amounts indicated in the Tables. In addition, four parts acrylic acid was included in the emulsion. The dose is indicated in the heading of each of the Tables. Each sample was tested for percent conversion, peel adhesion and shear strength. The results are reported in Table 10-A through 10-C.

**Table 10-A**  
**Dose = 2.4 kGy, Dose rate = 0.0020 kGy/sec, and Residence Time = 20 min**

	n-octyl acrylate	2-ethylhexyl methacrylate	acrylic acid	Conv	Peel	Shear	Coating Thickness
	parts	parts	parts	%	N/dm	min	μm
10-A-1	50	46	4	40.0	---	---	---
10-B-1	65	31	4	24.3	---	---	---
10-C-1	70	26	4	97.3	30.4	6600,7179	20
10-D-1	75	21	4	59.0	30.4	53,53 sp	10
10-E-1	80	16	4	92.9	22.8	53, 1193 sp	20

WO 02/053602

PCT/US01/15962

**Table 10-B****Dose = 4.3 kGy, Dose rate = 0.0018 kGy/sec, and Residence Time = 40 min**

	n-octyl acrylate	2-ethylhexyl methacrylate	acrylic acid	Conv	Peel	Shear	Coating Thickness
	parts	parts	parts	%	N/dm	min	μm
10-A-2	50	46	4	96.4	33.3	10K+	13
10-B-2	65	31	4	96.5	18.4	13, 542	23
10-C-2	70	26	4	92.3	23.9	10K+	25
10-D-2	75	21	4	98.9	28.1	77,10K+	23
10-E-2	80	16	4	93.9	26.0	100,10K+ +	20

**Table 10-C****Dose = 6.4 kGy, Dose rate = 0.0018 kGy/sec, and Residence Time = 60 min**

	n-octyl acrylate	2-ethylhexyl methacrylate	acrylic acid	Conv	Peel	Shear	Coating Thickness
	parts	parts	parts	%	N/dm	min	μm
10-A-3	50	46	4	95.2	23.4	10K+	23
10-B-3	65	31	4	93.8	18.4	3, 1597	25
10-C-3	70	26	4	64.5	24.3	27, 140	36
10-D-3	75	21	4	96.6	30.2	18 sp, 10K+	20
10-E-3	80	16	4	92.1	31.7	2868, 10K+	48

As seen in the Tables, a polymerizable polar material added to a system similar to Comparative Example 9 results in a pressure-sensitive adhesive that has higher shear properties.

10

The present invention should not be considered limited to the particular examples described above, but rather should be understood to cover all aspects of the invention as fairly set out in the attached claims. Various modifications, equivalent processes, as well

WO 02/053602

PCT/US01/15962

as numerous structures to which the present invention may be applicable will be readily apparent to those of skill in the art to which the present invention is directed upon review of the instant specification.

WO 02/053602

PCT/US01/15962

**WHAT IS CLAIMED IS:**

1. A pressure sensitive adhesive, comprising:  
a polymeric reaction product formed by gamma ray irradiation of an emulsion  
composition comprising:  
water;  
(meth)acrylate monomer material;  
polar, free-radically polymerizable material that is copolymerizable with  
the (meth)acrylate monomer material;  
at least one emulsifier; and  
optionally, a tackifying agent.
2. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein the polar, free-radically  
polymerizable material is selected from the group consisting of acrylic acid and  
methacrylic acid.
3. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein the (meth)acrylate  
monomer material comprises at least two different (meth)acrylate monomers.
4. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein the emulsion  
composition further comprises a crosslinking agent and, optionally, a chain transfer agent.
5. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein the emulsion  
composition further comprises at least one copolymerizable material.
6. The pressure sensitive adhesive of claim 5, wherein the copolymerizable  
material comprises at least one prepolymerized material.
7. The pressure sensitive adhesive of claim 6, wherein the prepolymerized  
material is a prepolymerized (meth)acrylate monomer.
8. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein the polymeric

WO 02/053602

PCT/US01/15962

reaction product is formed in the absence of any substantial amount of any initiator selected from the group consisting of photoinitiators and thermal initiators.

9. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein the polymeric reaction  
5 product is formed using a dose of no more than 5 kGy at a dose rate of between 0.0008  
and 0.0015 kGy/sec.

10. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein the pressure sensitive  
adhesive, when coated on a substrate, has a shear strength of at least 5000 minutes at room  
10 temperature using a 1 kg weight.

11. The pressure sensitive adhesive of claim 1 or claim 10, wherein the  
pressure sensitive adhesive, when coated on a substrate, has a peel adhesion of at least 20  
N/dm.

15 12. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein the emulsion  
composition has at least 40 wt.% solids.

13. A pressure sensitive adhesive-forming emulsion composition comprising:  
20 a polymeric reaction product formed by gamma ray irradiation of a composition  
comprising:  
water;  
(meth)acrylate monomer material;  
polar, free-radically polymerizable material that is copolymerizable with  
25 the (meth)acrylate monomer material; and  
at least one emulsifier.

14. A method of making a pressure sensitive adhesive, the method comprising  
steps of:  
30 forming an emulsion composition comprising water, (meth)acrylate monomer  
material, polar, free-radically polymerizable material that is copolymerizable with the  
(meth)acrylate monomer material, and at least one emulsifier;

WO 02/053602

PCT/US01/15962

irradiating at least a portion of the emulsion composition with gamma rays to initiate polymerization of the emulsion composition; and  
optionally, removing at least a portion of the water from the emulsion composition after irradiating at least a portion of the emulsion composition.

5

15. The method of claim 13 wherein the step of irradiating at least a portion of the emulsion composition comprises irradiating the emulsion composition substantially uniformly.

10

16. The method of claim 15 wherein a container holding the emulsion composition is placed proximate a gamma ray source and irradiated, and then rotated 180 degrees, placed proximate the gamma ray source and irradiated again.

15

17. An article, comprising:  
a substrate; and  
a pressure sensitive adhesive disposed on at least one surface of the substrate, the pressure sensitive adhesive comprising a polymeric reaction product formed by gamma ray irradiation of an emulsion composition comprising:  
water;  
(meth)acrylate monomer material;  
polar, free-radically polymerizable material that is copolymerizable with the (meth)acrylate monomer material; and  
at least one emulsifier.

25

18. A pressure sensitive adhesive comprising:  
a polymeric reaction product formed by gamma ray irradiation of an emulsion composition comprising:  
water;  
(meth)acrylate monomer material;  
polar, free-radically polymerizable material that is copolymerizable with the (meth)acrylate monomer material; and  
at least one emulsifier;

WO 02/053602

PCT/US01/15962

wherein the polymeric reaction product has a shear strength of at least 5000 minutes at, at least room temperature using a 1 kg weight and a peel adhesion of at least 45 N/dm at, at least room temperature.

5 19. The pressure sensitive adhesive of claim 18, wherein the peel adhesion of the polymeric reaction product is at least 50 N/dm.

20. The pressure sensitive adhesive of claim 18 or claim 19, wherein the shear strength of the polymeric reaction product is at least 10,000 minutes.

10

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l. Application No. PCT/JS 01/15962
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F2/54 C09J133/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 04079 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.) 27 December 2000 (2000-12-27)	
A	WO 96 11992 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.) 25 April 1996 (1996-04-25)	
A	US 4 810 523 A (J. WILLIAMS) 7 March 1989 (1989-03-07)	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
*E* earlier document but published on or after the International filing date		
*L* document which may throw doubt on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but which understand the principle or theory underlying the invention		
*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
*&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  14 December 2001	Date of mailing of the International search report  21/12/2001	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Paterlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Cauwenberg, C	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			
		International Application No PCT/US 01/15962	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0004079	A 27-01-2000	US 6103316 A AU 2478299 A EP 1112306 A1 WO 0004079 A1	15-08-2000 07-02-2000 04-07-2001 27-01-2000
WO 9611992	A 25-04-1996	AU 3828295 A EP 0787171 A1 JP 10507473 T WO 9611992 A1	06-05-1996 06-08-1997 21-07-1998 25-04-1996
US 4810523	A 07-03-1989	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 トウ - バン・ティ・トラン

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3  
3 4 2 7

(72)発明者 カレン・ジェイ・レイシンガー

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3  
3 4 2 7

F ターム(参考) 4J004 AA01 AA10 AA17 AB01 AB06 CA02 CA04 CA05 CA06 CA07  
CA08 CB01 CC02  
4J011 AA05 PB24 PB39 PC02 QA03 QB07 UA04  
4J040 DF031 DF041 DF051 DF061 DF071 DF091 GA07 GA19 GA22 GA25  
JA03 JB07 KA16 KA26 QA01 QA02 QA09