

(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2004-516338

(P2004-516338A)

(43) 公表日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int.C1.⁷

F 1

テーマコード(参考)

C09J 151/00
A61K 9/70
A61K 45/00
A61K 47/02
A61K 47/30

C09J 151/00
A61K 9/70
A61K 45/00
A61K 47/02
A61K 47/30

4 O 1
4 C 0 8 4
4 J 0 0 4
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 68 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-519578 (P2002-519578)
(86) (22) 出願日 平成13年7月17日 (2001.7.17)
(85) 翻訳文提出日 平成15年2月6日 (2003.2.6)
(86) 國際出願番号 PCT/US2001/022417
(87) 國際公開番号 WO2002/014448
(87) 國際公開日 平成14年2月21日 (2002.2.21)
(31) 優先権主張番号 09/638,213
(32) 優先日 平成12年8月11日 (2000.8.11)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 500467390
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 55133-3427、セントポール、ピー.オーブックス 33427、スリーエムセンター
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敏
(74) 代理人 100092624
弁理士 鶴田 準一
(74) 代理人 100087871
弁理士 福本 積
(74) 代理人 100082898
弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】親水性および疎水性感圧接着剤を含む接着剤配合物

(57) 【要約】

(a) 重合すると約10 未満のガラス転移温度(T_g)を有する約15~約85質量部の(メタ)アクリレートエステルモノマーと、(b)約85~約15質量部の親水性酸性コモノマーと、(c)構成要素(a)+(b)の合計100部を基準にして少なくとも約10部の非反応性可塑剤、および共重合したスチレンとイソブレン、ブタジエンまたはエチレン-ブチレンからなるスチレンブロック共重合体(例えば直鎖、放線状、テーパー、星状)と、ポリイソブレンと、ポリブタジエンと、ポリイソブチレンと、ブチルゴムと、スチレン-ブタジエンゴムと、天然ゴムと、ポリ- -オレフィン(例えばポリヘキセン、ポリオクテン、およびプロピレン-ヘキセン)とをはじめとする、エラストマーまたは熱可塑性エラストマーを含む疎水性感圧接着剤との重合生成物を含む、親水性感圧接着剤を含む接着剤配合物。10

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(I) 親水性感圧接着剤および(II)疎水性感圧接着剤の配合物を含む、接着性組成物。

【請求項 2】

配合物が(I)5~95質量部の親水性感圧接着剤、および(II)95~5質量部の疎水性感圧接着剤を含む、請求項1に記載の接着性組成物。

【請求項 3】

疎水性感圧接着剤がエラストマーまたは熱可塑性エラストマーである、請求項1に記載の接着性組成物。

【請求項 4】

湿潤または乾燥皮膚に対する初期引きはがし粘着力(T_0)が、少なくとも0.8N/dmで15N/dm以下である、請求項1に記載の接着性組成物。

【請求項 5】

水面下ステンレス鋼に対する初期引きはがし粘着力が少なくとも16N/dmであり、ツーボンドが少なくとも25N/dmである、請求項1に記載の接着性組成物。

【請求項 6】

抗菌組成物または抗酸化剤組成物をさらに含む、請求項1に記載の接着性組成物。

【請求項 7】

(a)重合すると約10未満のガラス転移温度(T_g)を有する約15~約85質量部の(メタ)アクリレートエステルモノマーと、(b)約85~約15質量部の親水性酸性コモノマーと、(c)構成要素(a)+(b)の合計100部を基準にして少なくとも約10部の非反応性可塑剤、およびエラストマーまたは熱可塑性エラストマーである疎水性感圧接着剤との重合生成物を含む、親水性感圧接着剤の配合物を含む接着性組成物。

【請求項 8】

重合生成物が(d)重合開始剤残渣をさらに含む、請求項7に記載の接着性組成物。

【請求項 9】

疎水性感圧接着剤が非粘着性エラストマーまたは熱可塑性エラストマー、および粘着付与樹脂または可塑剤である、請求項7に記載の接着性組成物。

【請求項 10】

疎水性感圧接着剤が粘着性エラストマーまたは熱可塑性エラストマー、および任意に粘着付与樹脂または可塑剤である、請求項7に記載の接着性組成物。

【請求項 11】

親水性感圧接着剤が(a)イソオクチルアクリレートまたは2-エチルヘキシリアクリレート、(b)アクリル酸、(c)ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、それらの共重合体と誘導体、(d)少なくとも1種の重合開始剤、および(e)少なくとも1種の連鎖移動剤の重合生成物である、請求項7に記載の接着性組成物。

【請求項 12】

疎水性感圧接着剤がスチレンおよびイソブレン、ブタジエンまたはエチレン-ブチレンのスチレンブロック共重合体と、ポリイソブレンと、ポリブタジエンと、ポリイソブチレンと、ブチルゴムと、スチレン-ブタジエンゴムと天然ゴムと、ポリ- -オレフィンとからなる群より選択される、請求項7に記載の接着性組成物。

【請求項 13】

疎水性感圧接着剤が液体ゴム、脂肪族および芳香族炭化水素樹脂、ロジン、二量化または水素化バルサムおよびエステル化アビエチン酸などの天然樹脂、ポリテルペン、テルペンフェノール、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、およびロジンエステルからなる群より選択される粘着付与樹脂をさらに含む、請求項12に記載の接着性組成物。

【請求項 14】

(a)接着剤配合物の層を基材に所定の厚さに塗布するステップと、

10

20

30

40

50

(b) 層状基材を湿潤または乾燥表面に適用するステップと
を含む、請求項1に記載の接着性組成物を湿潤または乾燥表面で使用する方法。

【請求項15】

層状基材を適用するステップが層状基材を湿潤または乾燥皮膚に適用するステップを含む
請求項14に記載の方法。

【請求項16】

基材がフィルム、フォーム、織布、不織布、ニット、およびそれらのラミネートからなる
群より選択される、請求項14に記載の方法。

【請求項17】

基材とその上に配置された感圧接着性組成物とを含む感圧接着剤製品であって、感圧接着
性組成物が(I)親水性感圧接着剤および(II)疎水性感圧接着剤の配合物を含む、感
圧接着剤製品。 10

【請求項18】

基材が布帛、金属化フォイル、金属化フィルム、ポリマーフィルム、不織ポリマー材料、
紙、フォーム、およびそれらの組合せの群より選択される、請求項17に記載の感圧接着
剤製品。

【請求項19】

基材とその上に配置された感圧接着性組成物とを含む感圧接着剤製品であって、感圧接着
性組成物が親水性感圧接着剤の配合物を含み、親水性感圧接着剤が(a)重合すると約1
0未満のガラス転移温度(T_g)を有する約15～約85質量部の(メタ)アクリレートエス
テルモノマーと、(b)約85～約15質量部の親水性酸性コモノマーと、(c)構成要素
(a)+(b)の合計100部を基準にして少なくとも約10部の非反応性可塑剤、およびエラストマーまたは熱可塑性エラストマーである疎水性感圧接着剤との重合生成物を含む、感圧接着剤製品。 20

【請求項20】

基材が布帛、金属化フォイル、金属化フィルム、ポリマーフィルム、不織ポリマー材料、
紙、フォーム、およびそれらの組合せの群より選択される、請求項19に記載の感圧接着
剤製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、親水性感圧接着剤と疎水性感圧接着剤とを含む接着剤配合物、より具体的には
多層構造内の異なる層に存在しても良い、乾燥および湿潤表面への接着に関する。

【0002】

発明の背景

感圧接着剤(PSA)テープは、様々なマーキング、保持、保護、シーリング、およびマ
スキングの目的で、半世紀以上にわたり使用されている。感圧接着テープは、裏材料または
基材、および感圧接着剤を含む。感圧接着剤は、指先の圧力以外の活性化を必要とせず
、強力な保持力を発揮して残渣を残すことなく滑らかな表面から除去できる。

【0003】

皮膚に付着させることは、皮膚に固有の可変特性のために接着剤製造業者にとって難題で
ある。皮膚への接着は、多くの要素に左右される。これらの要素としては受容者の所在す
る環境が挙げられるが、これに限定されるものではない。例えば皮膚への接着は、湿度次
第で同一人物でも変動する。特定の接着剤を使用して、異なる気候において同一人物を皮
膚接着について試験した場合、人物が乾性環境、湿性環境のどちらに所在するかによつて
、異なる接着結果が得られるであろう。

【0004】

さらに皮膚は個人毎に変動する。1人は極度の乾燥皮膚を有し、もう1人は油性皮膚を有
するかもしれない。個人毎に変動するだけでなく、皮膚特性は身体中での所在によって特
定個人でも変動するかもしれない。例えば手に位置する皮膚は、背中または顔面に所在す

10

20

30

40

50

る皮膚よりも大幅により乾燥しているかもしれない。したがって環境および個人の可変性に適した皮膚接着剤を製造することは、非常に困難である。

【0005】

接着性組成および性能も接着剤の意図される用途に左右される。マスキングテープまたは舗装道路マー킹ングためのP S Aの使用は、医療用の使用とは異なる。全ての用途はいくらかの湿潤粘着性能を必要とするが、用途によって異なる要求条件がある。例えば敏感な領域への付着などのいくつかの用途では、穏やかな接着剤が必要である一方、接着剤が長期にわたり付着を保つことが必要である場合、または接着剤が非常に動きやすい領域に付着する場合などの他で用途では、より乾燥粘着性の高い接着剤が必要である。

【0006】

医療用接着剤は、概して創傷包帯、外科ドレープ、絆創膏、およびテープで使用される。これらの商品は、概して接着剤被覆された裏材料から構成される。接着剤の性能は、ある程度は裏材料の閉鎖性に左右される。裏材料は概して裏材料中の孔隙率によって、非閉鎖性または閉鎖性のどちらかに分類される。医療用絆創膏などを調製するのに閉鎖性裏材料を使用すると、得られる絆創膏は典型的に長期にわたり皮膚に良好に付着しない。これはおそらく絆創膏が水蒸気を放出できずに水分保持を引き起こし、次に接着剤が皮膚から剥がれるために起きる。

【0007】

順応性と粘着性は反比例する特性であり、最終用途、特に医療製品および医療用途のために、接着剤を調製または選択する際に考慮される。医療用接着剤は、それが付着した皮膚の形状に順応することが望ましい。これにより皮膚の微細構成内に接着剤が流れ込むことができるため、着用者の快適性が向上して皮膚へのより強力な初期接着も確実になる。しかし接着剤が過度に順応性であると、接着剤が無傷なまま製品を除去するのに必要な粘着性に欠けるかもしれない。接着剤が凝集力に欠ける場合、製品の除去を試みた際に絆創膏上の接着剤が裂けて、皮膚に付着したいくらかの接着剤残渣が残り、いくらかの接着剤は絆創膏裏材料と共に除去されるかもしれない。これはほとんどの医療専門家および患者にとって許容できない。

【0008】

感圧接着剤には、接着性、凝集性、伸縮性、および弾性の四者の均衡をもたらす、粘着性と弾性との微妙な均衡が必要である。概して感圧接着剤は、固有に粘着性であるか、あるいは粘着付与樹脂の添加によって粘着付与できるポリマーを含む。それらは、選ばれた基材に容易に塗布できるレベルに材料粘度を低下させる、溶剤または水性エマルジョンから塗布できる。

【0009】

概して添加剤を使用して感圧接着剤の特性を向上させる場合、それらは感圧接着剤と混和性であり、あるいは分子レベルで均質な配合物が形成できるようにする、いくつかの共通ブロックまたは化学基を有することが要求される。感圧接着剤は改質されて、新しい分野におけるそれらの適用性が広がってきている。粘着付与熱可塑性エラストマーが、アクリルモノマー中に溶解され、引き続いて硬化されている。粘着付与熱可塑性エラストマーは、適合を可能にする共通セグメントを各構成要素が含有する、溶剤中の重合したアクリル感圧接着剤にも添加されている。天然ゴムが、溶剤中の重合したアクリル感圧接着剤に添加され、引き続いて熱硬化されている。普遍的な目的は、エラストマーの高剪断特性をポリアクリレートの高粘着性能と組み合わせて、極性および非極性双方の表面への接着を達成することである。さらなる特性の改善と、より良い均衡が求められ続けている。

【0010】

湿潤または湿性表面に付着する感圧接着剤、いわゆる親水性または「湿潤付着性」接着剤は、多くの工業、商業、および民生用途で有用である。医薬品およびその他の医療用分野では、このような親水性接着剤は、典型的にテープ、絆創膏、包帯、および覆い布などの製品を創傷または湿気を帯びやすい身体領域などの湿性皮膚表面に接着するのに使用される。親水性接着剤は、路床材料、交通管制標識、および船舶または自動車塗膜および表面

10

20

30

40

50

などの屋外または外部用途でも使用される。結露のため、あるいは水中または氷中に浸漬されるために、湿気に曝される食品容器およびその他の製品用ラベルもまた、親水性接着剤で被覆されなくてはならない。

【0011】

(メタ) アクリレート感圧接着剤はそれらの親水性特性のために、多くのテープおよびラベル用途で魅力的な材料である。(メタ) アクリレートモノマーと親水性酸性コモノマーとの共重合により、親水性特性を増大させて P S A の凝集力を向上できる。しかしこの増大した凝集力は、概して親水性酸性コモノマー含有(メタ)アクリレート共重合体の粘着性を減少させる。

【0012】

より高い酸性コモノマーのレベルでは、(メタ)アクリレート共重合体は劇的にそれらの粘着性を失って、高度に親水性になることができる。水に曝すと湿気によって、これらの高度に酸性で低粘着性の組成物が、多くの医療用途で使用される湿潤付着性接着剤として適切な粘着性材料に転換される。水を蒸発させると、これらの接着剤は感圧粘着性を失う。このような組成物は、水溶性または水分散性接着剤としても有用であることができる。水分散性または水溶性(メタ)アクリレート共重合体は、乾燥紙ロールの紙継ぎに使用されて紙再生操作を受けると接着結合性を失って完全に分解するようにデザインされている、再パルプ化可能な接着剤として配合できる。

【0013】

高レベルの酸性コモノマーを使用する場合、溶剤、水性反応媒体、またはこれらのモノマーの共重合を促進させる添加剤なしに、これらの材料を効率的に共重合させることは困難である。適合化反応媒体不在下でこれらのモノマーを共重合する試みからは、酸性コモノマーの重合によって形成されるガラス質領域と、重合した(メタ)アクリレートモノマーを含むより柔らかい領域とが優位を占める、不均質な材料が帰結することが多い。したがって高レベルの酸性コモノマーを有する(メタ)アクリレート共重合体は、伝統的に溶剤重合法または水性重合法のどちらかを使用して製造されている。

【0014】

発明の要約

簡単に述べると、発明の一様態では、親水性感圧接着剤(P S A)(構成要素I)と、疎水性P S A(構成要素II)との配合物を含む接着性組成物が提供される。本発明の適切な接着剤配合物組成物は、質量比が約1：19～約19：1(およそ5/95～95/5質量%)の構成要素Iおよび構成要素IIを含む。好みい接着剤組成物は、質量比が約1：9～約9：1(およそ10/90～90/10質量%)の構成要素Iおよび構成要素IIを含む。より好みい接着剤組成物は、質量比が約1：4～約4：1(およそ20/80～80/20質量%)の構成要素Iおよび構成要素IIを含む。最も好みい接着剤組成物は、質量比が約1：3～約3：1(およそ25/75～75/25質量%)の構成要素Iおよび構成要素IIを含む。

【0015】

本発明は、親水性P S Aと疎水性P S Aとの配合物を含む接着性組成物を提供し、親水性構成要素は(a)重合すると約10未満のガラス転移温度(T_g)を有する約15～約85質量部の(メタ)アクリレートエステルモノマーと、(b)約85～約15質量部の親水性酸性コモノマーと、(c)構成要素(a)+(b)の合計100部を基準にして少なくとも約10部の非反応性可塑剤、および共重合したスチレンとイソブレン、ブタジエンまたはエチレン-ブチレンを含むスチレンブロック共重合体(例えば直鎖、放線状、テーパー、星状)と、ポリイソブレンと、ポリブタジエンと、ポリイソブチレンと、ブチルゴムと、スチレン-ブタジエンゴムと、天然ゴムと、ポリ-ヘキセン、ポリオクテン、およびプロピレン-ヘキセン)とをはじめとするが、これに限定されるものではない、エラストマーまたは熱可塑性エラストマーである疎水性感圧接着剤との重合生成物を含む。

【0016】

10

20

30

40

50

固有に粘着性のエラストマーおよび熱可塑性のエラストマーは、粘着付与樹脂または可塑剤の添加を必要としないが、エラストマーまたは熱可塑性エラストマーに、粘着付与樹脂および可塑剤を添加することもできる。他方、非粘着性エラストマーおよび熱可塑性エラストマーには、粘着付与樹脂および/または可塑剤を添加して疎水性接着剤（構成要素ⅠⅠ）を提供する。好ましくは使用する場合、粘着付与樹脂および可塑剤は、構成要素ⅠⅠのエラストマーまたは熱可塑性エラストマーに可溶性である。

【0017】

構成要素Ⅰ、構成要素ⅠⅠ、または構成要素ⅠおよびⅠⅠの配合物に添加しても良い可能な添加剤としては、重合開始剤、連鎖移動剤、顔料、充填剤、医療用添加剤、中空または中実微小球（発泡性および非発泡性）、ならびにブロック共重合体およびホモポリマーをはじめとする適合化剤が挙げられる。10

【0018】

別の態様では、医療用テープ、舗装道路マーキングテープ、ラベル、ダクトテープ、マスキングテープ、および創傷包帯および外科ドレープなどの乾燥および湿潤表面で有用なその他の製品などの接着剤被覆された製品が提供される。

【0019】

有利なことに親水性PSAと疎水性PSAとの配合物は、乾燥および湿潤双方の表面、特に皮膚表面に対する接着性能に改善された均衡を提供する。好ましくはここで述べる試験プロトコルによる測定で、本発明の接着剤製品は、湿潤皮膚および乾燥皮膚に対して、少なくとも約0.8N/dmで約8.0N/dm以下の初期(T_0)接着を有し、約15N/dm以下の長期接着(24~48時間、 T_{24-48})を有する。さらに本発明の接着剤組成物は、少なくとも16N/dmの水面下ステンレス鋼への初期引きはがし粘着力（接着剤層と試験面の間の結合）を有しても良く、ツーボンド（接着剤層と基材の間の結合）は少なくとも25N/dmである。20

【0020】

本発明の別の態様では、(a)接着剤配合物の層を基材に所定の厚さに塗布するステップと、(b)層状基材を湿潤または乾燥表面に適用するステップとを含む、本発明の接着剤配合物を使用する方法が提供される。さらに湿潤または乾燥表面は、湿潤または乾燥皮膚である。

【0021】

本発明のさらに別の態様では、基材とその上に配置された感圧接着性組成物とを含む感圧接着剤製品が提供され、感圧接着性組成物は(I)親水性感圧接着剤および(II)疎水性感圧接着剤の配合物を含み、基材は布帛、金属化フォイル、金属化フィルム、ポリマー・フィルム、不織ポリマー材料、紙、フォーム、およびそれらの組合せの群より選択される。30

【0022】

ここでの用法では、

「感圧接着剤」または「PSA」は、(1)乾燥粘着性および永久粘着性(2)指先圧力以下での付着(3)基材を保持し続けるのに十分な能力、および(4)基材からきれいに除去するのに十分な凝集力の特性を有する粘弾性の材料を指す。

「親水性接着剤」とは、湿潤基材に付着した際に感圧接着特性を示す材料を指す。親水性接着剤は、乾燥条件下で感圧接着性を示しても、示さなくても良い。

「(メタ)アクリレートモノマー」は、非三級アルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであり、アルコールは好ましくは約4~12個の炭素原子を有する。

「親水性酸性コモノマー」とは、カルボン酸、スルホン酸またはホスホン酸官能性を有して(メタ)アクリレートモノマーと共に重合性である、水溶性エチレン性不飽和フリーラジカル反応性のモノマーである。

「適合性」とは(構成要素Ⅰで使用されるような)可塑剤に言及する場合は、

1)所定量で存在する場合、親水性接着剤からの著しい相分離を示さず、

2)親水性接着剤と混和すると、エージングに際して親水性接着剤から顕著に相分離せず40

3) この可塑化接着剤が上で定義したような感圧特性を示すように、親水性接着剤のための流動性変性剤として機能し、

4) コモノマーの98%の重合を越える高転換率の重合を促進する可塑剤を意味する。

「非反応性」とは、コモノマーと共に反応することもあり得るフリーラジカル反応性エチレン性不飽和基、あるいはこれらのモノマーの重合を顕著に阻害する官能性を含有しない可塑剤を指す。

「不揮発性」とは、親水性接着剤中に存在する場合、3%未満のVOC(揮発性有機物含量)を生じる可塑剤を指す。VOC含量は、ASTM D 5403-93と同じようにして、塗布された親水性接着剤を強制通風炉内で1時間100±5に曝すことで測定できる。可塑化感圧接着剤から3%未満の可塑剤が損失すれば、可塑剤は「不揮発性」とみなされる。

「無溶剤」とは、実質的に100%固体分システムである親水性接着剤重合性混合物を指す。このような重合性混合物は、通常約5%以下の有機溶剤または水、より典型的には約3%以下の有機溶剤または水を有する。最も典型的にはこのような重合性混合物は、有機溶剤および水を含まない。

【0023】

好みしい実施態様(群)の説明

本発明の接着剤配合物は、乾燥および湿潤表面接着特性をユニークに均衡させ、親水性PSA(構成要素I)と疎水性PSA(構成要素II)を含む。接着剤配合物は、任意に添加剤を含むことができる。

【0024】

構成要素I - 親水性感圧接着剤

構成要素Iは、少なくとも1つの(メタ)アクリレートモノマーと、少なくとも1つの親水性酸性コモノマーと、少なくとも1つの可塑剤との重合生成物を含む、親水性湿潤付着性ポリアクリレートPSAを含む。さらに重合性混合物は、典型的に重合開始剤、連鎖移動剤をはじめとする追加的添加剤、および/または顔料、(発泡したまたは未発泡でも良い)ガラスまたはポリマーバブルまたはビーズ、纖維、補強剤、疎水性または親水性シリカ、強化剤、難燃剤、抗酸化剤、ポリエステルやナイロンやポリプロピレンなどの微粉碎ポリマー粒子、および安定剤などのその他の添加剤を含有する。

【0025】

(メタ)アクリレートモノマー

本発明の接着剤配合物の構成要素として使用される親水性PSAは、そのアルキル基が好みしくは約4~約12個の炭素原子、より好みしくは約4~約8個の炭素原子を含む非三級アルキルアルコールの(メタ)アクリレートエステルと、それらの混合物とかなる群より選択される、少なくとも1つの単官能性不飽和モノマーを含有する。好みしい(メタ)アクリレートモノマーは、一般式(I)、

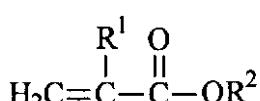
【化1】

10

20

30

40



式(I)

(式中、R¹はHまたはCH₃である。)を有する。R²は直鎖または分枝鎖炭化水素基から選択され、1つ以上のヘテロ原子を含有しても良い。炭化水素基中の炭素原子数は、好みしくは約4~約12個であり、より好みしくは約4~約8個である。

50

【0026】

本発明で有用である適切な(メタ)アクリレートモノマーの例としては、n-ブチルアクリレート、デシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、4-メチル-2-ペンチルアクリレート、エ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が挙げられるが、これに限定されるものではない。特に好ましいのは、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、およびそれらの混合物である。

【0027】

10

親水性酸性コモノマー

有用な親水性酸性コモノマーとしては、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和ホスホン酸、およびそれらの混合物から選択されるものが挙げられるが、これに限定されるものではない。このようなコモノマーの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、-カルボキシエチルアクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸など、およびそれらの混合物からなる群より選択されるものが挙げられる。特に好ましい親水性酸性モノマーはエチレン性不飽和カルボン酸、最も好ましくはアクリル酸である。

【0028】

20

(メタ)アクリレートモノマーおよび親水性酸性モノマーの双方と共に重合性の少量(例えば約10質量%以下)のモノマーを使用できる。このようなモノマーの例としては、(メタ)アクリルアミド、ビニルエステル、およびN-ビニルラクタムが挙げられる。

【0029】

親水性接着剤を製造するのに使用される共重合性混合物は、合計100質量部を基準にして、約15～約85質量部の少なくとも1つの(メタ)アクリレートモノマー、および約85～約15質量部の親水性酸性コモノマーを含む。好ましくは共重合性混合物は、約20～約80質量部の少なくとも1つの(メタ)アクリレートモノマー、および約80～約20質量部の親水性酸性コモノマーを含む。より好ましくは共重合性混合物は、約40～約60質量部の少なくとも1つの(メタ)アクリレートモノマー、および約60～約40質量部の親水性酸性コモノマーを含む。親水性接着剤中における各コモノマーの割合は、性能を最適化するように選択できる。

30

【0030】

可塑剤

有用な可塑剤は、親水性感圧接着剤の開始モノマーおよび得られるポリマーと適合性であり、可塑剤をモノマーまたは得られるポリマーに混合した際、可塑剤が相分離しない。「相分離」または「相分離する」とは、湿潤粘着接着剤組成物中の純粋な可塑剤について、示差走査熱量測定(DSC)により溶融またはガラス転移温度などの検知できる熱転移が見つけられないことを意味する。

40

【0031】

好ましくは、可塑剤は不揮発性かつ非反応性である。特に有用な可塑剤としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレングリコール、およびそれらの共重合体などの約150～約5,000、好ましくは約150～約1,500の重量平均分子量を有するポリアルキレンオキシドと、PYCAL 94 (ICI Chemicalsから市販されるポリエチレンオキシドのフェニルエーテル)などのアルキルまたはアリール官能性付与ポリアルキレンオキシドと、Benzoflex 400 (Velsicol Chemicalsから市販されるポリプロピレングリコールジベンゾエート)およびポリエチレンオキシドのモノメチルエーテルなどのベンゾイル官能性付与ポリエーテルと、それらの混合物とが挙げられる。その他の有用な可塑剤の例としては、Union Carbide Corp.から入手できるおよそ550の分子量を有するメトキシポ

50

リエチレングリコール可塑剤である C A R B O W A X^{T M} M P E G 550 と、 L y o n d e l l C h e m i c a l W o r l d w i d e , I n c . から入手できるおよそ 1025 の分子量を有するポリプロピレングリコール可塑剤である P l y o l P P G 1025 と、 L y o n d e l l C h e m i c a l W o r l d w i d e , I n c . から入手できるおよそ 425 の分子量を有するポリプロピレングリコール可塑剤である P l y o l P P G 425 と、 B A S F C o m p a n y から入手できるエチレンオキシド / プロピレンオキシドブロック共重合体可塑剤である P L U R O N I C^{T M} 25R4 とが挙げられる。

【 0032 】

可塑剤は、少なくとも約 10 p p h (100 部の (メタ) アクリレートモノマーおよび親水性酸性コモノマーに対する質量部) の量で使用できる。典型的に可塑剤は、接着剤中に約 15 ~ 100 p p h の量で存在する。好ましくは可塑剤は、約 20 ~ 80 p p h の量で存在する。必要な可塑剤の量は、重合性混合物中で使用される (メタ) アクリレートモノマーと親水性酸性コモノマーのタイプと比率、および可塑剤の化学分類と分子量に左右される。

【 0033 】

添加剤

A . 重合開始剤

好ましくは (メタ) アクリレートコモノマーと酸性コモノマーとの共重合を助けるために、フリーラジカル重合開始剤が添加される。使用される重合開始剤のタイプは、重合工程に左右される。重合性混合モノマーを重合するのに有用な光重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテルまたはベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル、2 - メチル - 2 - ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換ベンゾインエーテル、2 - ナフタレンスルホニルクロリドなどの芳香族スルホニルクロリド、および 1 - フェニル - 1 , 1 - プロパンジオン - 2 - (o - エトキシカルボニル) オキシムなどの光活性化オキシドが挙げられる。市販の光重合開始剤の例は、どちらも C i b a - G e i g y C o r p o r a t i o n から市販される I R G A C U R E^{T M} 651 (2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン) および I R G A C U R E^{T M} 184 (ヒドロキシシクロヘキシリフェニルケトン) である。概して光重合開始剤は、共重合性モノマーの質量を基準にして約 0 . 005 ~ 1 質量 % の量で存在する。適切な熱重合開始剤の例としては、 A I B N (2 , 2 ' - アゾビス (イソブチロニトリル) と、 t e r t - ブチルヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシドと、ベンゾイルペルオキシドおよびシクロヘキサンペルオキシドなどのペルオキシドとが挙げられる。

【 0034 】

B . 連鎖移動剤

好ましくは重合性混合物は、連鎖移動剤を含んで重合組成物の分子量を制御する。連鎖移動剤はフリーラジカル重合を調節する材料であり、概して技術分野で既知である。適切な連鎖移動剤としては、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素と、ラウリルメルカプタン、ブチルメルカプタン、エタンチオール、イソオクチルチオグリコレート (I O T G) 、2 - エチルヘキシリチオグリコレート、2 - エチルヘキシリメルカブトプロピオネート、2 - メルカブトイミダゾール、および 2 - メルカブトエチルエーテルなどのイオウ化合物と、それらの混合物とが挙げられる。

【 0035 】

有用な連鎖移動剤の量は、連鎖移動剤の所望の分子量とタイプに左右される。連鎖移動剤は 100 部の全モノマーに対して、典型的に約 0 . 001 ~ 約 10 質量部、好ましくは約 0 . 01 ~ 約 0 . 5 質量部、そして最も好ましくは約 0 . 02 ~ 約 0 . 20 質量部の量で使用される。

【 0036 】

C . その他の添加剤

その他の添加剤を重合性混合物に含めて、接着剤の特性を変化させることができる。この

10

20

30

40

50

のような添加剤としては、充填剤、顔料、化学的または物理的膨張剤、抗菌剤、抗生物質、医療用添加剤、(発泡したまたは未発泡でも良い)ガラスまたはポリマーバブルまたはビーズ、纖維、補強剤、疎水性または親水性シリカ、強化剤、難燃剤、抗酸化剤、ポリエステルやナイロンやポリプロピレンなどの微粉碎ポリマー粒子、および安定剤が挙げられる。U.S.Patent No.4,737,559で開示されたような、オルト芳香族ヒドロキシル基がない共重合性モノエチレン性不飽和芳香族ケトンコモノマーなどの架橋剤も添加できる。有用な架橋剤の特定例としては、パラ-アクリロキシベンゾフェノン、パラ-アクリロキシエトキシベンゾフェノン、パラ-N-(メチルアクリロキシエチル)-カルバモイルエトキシベンゾフェノン、パラ-アクリロキシアセトフェノン、オルト-アクリルアミドアセトフェノン、アクリレート化アントラキノンなどが挙げられる。好ましい架橋剤はアクリロイロキシベンゾフェノンである。使用する場合、当業者には既知のように、添加剤は所望の最終特性に影響を与えるのに十分な量で添加される。

10

20

30

40

50

【0037】

方法

(a) (i) ホモ重合すると約10未満のTgを有する約15～約85質量部の(メタ)アクリレートエステルモノマーと、

(ii) 約85～約15質量部の親水性酸性コモノマーと、

(iii) 構成要素(a)+(b)の合計100部を基準にして少なくとも約10部の非反応性可塑剤と

を含む重合性混合物を組み合わせるステップと、

(b) 重合性混合物を重合して湿潤基材面に付着する感圧接着剤を形成するステップとを含む、親水性感圧接着剤を調製する方法。

【0038】

(a) (i) ホモ重合すると約10未満のTgを有する約15～約85質量部の(メタ)アクリレートエステルモノマーと、

(ii) 約85～約15質量部の親水性酸性コモノマーと、

(iii) (a)+(b)の100部を基準にして少なくとも約10部の非反応性可塑剤と

を含む重合性混合物を組み合わせるステップと、

(b) パッケージング材料中に重合性混合物を包むステップと、

(c) 包まれた重合性混合物を重合性混合物を重合するのに十分な放射線に曝して、湿潤基材面に付着する感圧接着剤を形成するステップと

を含む、親水性感圧接着剤を調製する代案の方法。

【0039】

(a) (i) ホモ重合すると約10未満のTgを有する約15～約85質量部の(メタ)アクリレートエステルモノマー、および

(ii) 約85～約15質量部の親水性酸性コモノマー

を含むプレポリマーシロップを調製するステップと、

(b) プレポリマーシロップと、構成要素(i)+(ii)の合計100部を基準にして少なくとも約10部の非反応性可塑剤とを組み合わせて重合性混合物を形成するステップと、

(c) 重合性混合物を重合性混合物を重合するのに十分な放射線に曝して、湿潤基材面に付着する感圧接着剤を形成するステップと

を含む、親水性感圧接着剤を調製するためのさらに別の方法。

【0040】

重合法

U.S.Patent Nos.4,619,979および4,843,134で述べられる連続フリーラジカル重合法などの重合法、U.S.Patent No.5,637,646で述べられるバッチ反応器を使用する実質的に断熱式の重合法、およびU.S.Patent No.5,804,610で述べられるパッケージされた重合性混合物の

重合法を使用して、ポリマーを調製しても良い。

【0041】

U.S. Patent No. 4,181,752で述べられるように、紫外線(UV)照射に暴露して重合させることもできる。

【0042】

構成要素II - 疎水性感圧接着剤

構成要素IIは、エラストマーまたは熱可塑性エラストマー、および任意に粘着付与樹脂および/または可塑剤を含む疎水性PSAを含む。

【0043】

熱可塑性エラストマー

熱可塑性エラストマー材料は、概して周囲温度でエラストマーとして挙動するが、高温では熱可塑性で成形および再成形できる材料として定義される。本発明で有用な熱可塑性エラストマー材料としては、例えばどちらもテキサス州ヒューストンのShell Chemical Co.から入手できるKratonTM D 1107およびKratonTM D 1113などの直鎖、放線状、星状、およびテーパーのスチレン-イソプレンブロック共重合体と、テキサス州ヒューストンのEnichem Elastomers Americas, Inc.から入手できるEUROPRENETM SOL TE 9110と、Shell Chemical Co.から入手できるKratonTM G1657などの直鎖スチレン-(エチレン-ブチレン)ブロック共重合体と、Shell Chemical Co.から入手できるKratonTM G1701などの直鎖スチレン-(エチレン-プロピレン)ブロック共重合体と、Shell Chemical Co.から入手できるKratonTM D 1118Xなどの直鎖、放線状、および星状スチレン-ブタジエンブロック共重合体と、Enichem Elastomers Americas, Inc.から入手できるEUROPRENETM SOL TE 6205と、DuPontから入手できるHYTRELTM G3548などのポリエーテルエステルと、式-(CH₂-CHR)- (式中、Rは2~10個の炭素原子を含有するアルキル基である。)によって表されるものなどのポリ- -オレフィンベースの熱可塑性エラストマー材料と、ミシガン州ミッドランドのDow Plastics Co.から入手できるエチレン/ポリ- -オレフィン共重合体であるENGAGETM EG8200などのメタロセン触媒作用に基づくポリ- -オレフィンとが挙げられる。

10

20

30

40

【0044】

B. エラストマー

エラストマー材料は、概して21で1つの相を形成し、約0未満のガラス転移温度を有して弾性特性を示す材料である。エラストマーは、比較的低応力で非常に大きな可逆的伸長(500~1000%まで)を容易に起こせるポリマー群の1つである。本発明で有用なエラストマー材料としては、例えば調節粘度等級のCV-60、およびリブドスマーケドシートゴムであるSMR-5などの天然ゴムと、Exxon Chemical Co.から入手できるExxon Butyl 268などのブチルゴムと、Shell Chemical Co.から入手できるKratonTM IR305などの合成ポリイソブレンと、Goodyear Tire and Rubber Co.から入手できるNATSYNTM 2210と、エチレン-プロピレンと、ポリブタジエンと、Exxon Chemical Co.から入手できるINSTANEXTM MML-80などのポリイソブレンと、オハイオ州アクロンのBF Goodrichから入手できるAMERIPOLTM 1011Aなどのスチレン-ブタジエンランダム共重合体ゴムとが挙げられる。

【0045】

C. 粘着付与樹脂または可塑剤

任意に粘着付与樹脂または可塑剤によって、これらの熱可塑性エラストマーまたはエラストマー材料を改質できる。

【0046】

50

粘着付与樹脂または可塑剤は、構成要素Ⅰと混和性であってもなくても良い。粘着付与樹脂または可塑剤が存在する場合、エラストマーまたは熱可塑性エラストマーの100質量部を基準にして、概して約5～300質量部、より典型的には約200質量部まで含まれる。発明に適した有用な粘着付与樹脂の例としては、液体ゴム、脂肪族および芳香族炭化水素樹脂、ロジン、二量化または水素化バルサムおよびエステル化アビエチン酸などの天然樹脂、ポリテルペン、テルペンフェノール、フェノールホルムアルデヒド、樹脂、およびロジンエステルが挙げられるが、これに限定されるものではない。好ましい粘着付与樹脂としては、Exxon Chemical Co. から入手できるEscorezTM 1310LC、およびGoodYear Tire and Rubber Co. から入手できるWingtackTM 95が挙げられる。有用な可塑剤の例としては、ポリブテン、パラフィン油、ナフテン系油、ワセリン、およびジトリデシルフタレートなどの長い脂肪族側鎖がある特定のフタレートが挙げられるが、これに限定されるものではない。

10

20

30

40

【0047】

添加剤

本発明の接着剤配合物中で、顔料、充填剤、薬物（例えば抗菌剤その他の生物学的活性作用薬）、架橋剤、および抗酸化剤などの添加剤を使用しても良い。充填剤の例としては、酸化亜鉛、アルミナ三水和物、タルク、二酸化チタン、酸化アルミニウム、およびシリカなどの無機充填剤が挙げられるが、これに限定されるものではない。また非晶質ポリブロピレンあるいは種々のワックスなどのその他の添加剤を使用しても良い。意図される用途によって接着剤の特性を操作するために、顔料および充填剤を接着剤配合物中に組み込んでも良い。発明の接着剤配合物に、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、および置換ベンゾフェノンなどの照射架橋剤を添加しても良い。最後に抗酸化剤を使用して、紫外線光または熱によって引き起こされる過酷な環境老化から保護しても良い。抗酸化剤としては、例えば、ヒンダードフェノール、アミン、およびイオウおよび亜リン酸水酸化物分解剤が挙げられる。好ましい抗酸化剤は、Ciba-Geigy Corp. から入手できるIRGANOXTM 1010である。

10

20

30

40

【0048】

接着剤配合物を製造する方法

構成要素ⅠおよびⅡは、好ましくは混合されて、溶融押出し技術または溶剤コーティングを使用して塗布されるが、混合は、構成要素ⅠおよびⅡの実質的に均質な分布をもたらすあらゆる方法によって実施できる。

30

【0049】

ホットメルトコーティングが所望される場合、配合物は、分散混合、分配混合、または分散混合と分配混合の組合せを提供する装置を使用して、構成要素を溶融または軟化状態で溶融混合して調製される。回分および連続混合法の双方を使用して良い。回分法の例としては、BrabenderTM またはBanburyTM 密閉混合、およびロール練りが挙げられる。連続法の例としては一軸押出し、二軸押出し、ディスク押出し、往復一軸押出し、およびピンバレル一軸押出しが挙げられる。連続法は、英國シュローズベリーのRAPRA Technology, Ltd. から入手できるCTMTM のようなキャビティ転移エレメント、ピン混合エレメント、および静止混合エレメントなどの分配エレメントと、Maddock混合エレメントまたはSaxton混合エレメントなどの分散エレメントとの双方を含むことができる。

40

【0050】

回分工程の例では、被覆される所望の基材と剥離ライナーの間に、配合物の一部を配置させ、所望の厚さの感圧コーティングを形成するのに十分な温度と圧力でこの複合構造物を加熱段プレス内でプレスし、得られるコーティングを冷却する。

50

【0051】

連続形成法は、感圧接着性組成物をフィルムダイから引き出すステップと、引き続いて移動するプラスチックウェブまたはその他の適切な基材を接触させるステップとを含む。関連した連続法は、感圧接着性組成物および同時押出しされた裏材料をフィルムダイから押

出すステップと、引き続いて冷却して感圧接着テープを形成するステップとを含む。

【 0 0 5 2 】

その他の連続形成方法は、急速に移動するプラスチックウェブまたはその他の適切な基材に、感圧接着剤配合物を直接接触させるステップを含む。この方法では、逆転オリフィスコーティングダイなどの柔軟ダイリップを有するダイを使用して、感圧接着剤配合物を移動するウェブに塗布できる。形成後、冷却ロールまたは水浴のような直接法、および空気またはガス衝突のような間接法の双方を使用して、急冷によって感圧接着剤コーティングを固化させる。

【 0 0 5 3 】

任意に構成要素ⅠおよびⅡは、溶剤混合および溶剤コーティング技術を使用して混合され塗布される。しかし使用される溶剤に、構成要素ⅠおよびⅡが実質的に可用性であることが好ましい。混合は、構成要素Ⅰおよび構成要素Ⅱの実質的に均質な分布をもたらすあらゆる方法で実施できる。10

【 0 0 5 4 】

ラミネート構造物 - 基材

本発明の接着剤配合物は、接着剤被覆された製品を調製するのに有用である。本発明は皮膚適合性接着剤を提供し、それらは外科用テープおよび覆い布、絆創膏、運動競技テープ、創傷包帯などの医療用に特に適する。接着剤配合物は、閉鎖性（実質的に非通気性）および非閉鎖性裏材料（通気性）を含む医療用に適したあらゆる裏材料上に塗布しても良い。閉鎖性裏材料は低孔隙率裏材料としても知られている。閉鎖性裏材料の制限を意図しない例としては、フィルム、フォーム、およびそれらのラミネートが挙げられる。非閉鎖性裏材料の制限を意図しない例としては、織布基材と、ニット基材と、ハイドロエンタングルメントされた材料またはメルトプローンウェブ、フォームなどの不織基材と、加熱型押し不織基材とが挙げられる。20

【 0 0 5 5 】

本発明の塗布された接着剤配合物は、例えば中圧水銀アーク灯から紫外線を照射することで、あるいは電子ビーム（e - ビーム）に暴すことで架橋できる。例えばマサチューセッツ州ウイルミントンのEnergy Sciences, Inc. から入手できるELECTOCURTAIN™ CB-175電子ビームシステムを使用して、コーティング工程の直後およびオンラインにおいて、175 kVで2 Mradの線量レベルで、被覆された接着剤配合物をE - ビーム放射によって照射できる。30

【 0 0 5 6 】

発明範囲の制限を意図しない以下の実施例によって、本発明をさらに例証する。特に断りのない限り、実施例では全ての部、比率、および百分率は重量による。以下の試験法を使用して、実施例中で製造される接着剤組成物と配合物を評価して特徴を求めた。特に断りがなく説明がない限り、全ての材料は例えばAldrich Chemicalsなどから市販される。

【 0 0 5 7 】

実施例

試験プロトコル

鋼への接着

この手順に従って、鋼上でサンプルドウェルなしに鋼への接着を測定した。テープサンプルを2.5 cm × 30.5 cmのストリップに切断した。12.7 × 17.8 cmのサンプルが鋼表面を越えて伸びるように、サンプルを接着剤面を下に向けて、清潔にした鋼表面（50% n - ヘプタン / 50% イソプロピルアルコールでクリーニング）の中心に付着した。2.0 kgのローラーにより秒速およそ5.1 cmで、テープを各方向に1回押しつけた。次にサンプルの自由端をそれ自体の上に折り返し、鋼パネルからおよそ2.5 cmを剥がした。サンプルを除去したパネルの端を、インストロン試験機の下方ジョー内に入れた。自由端を折って小さなタブを形成し、上と同様に上方ジョー内に入れた。分速30.5 cmのクロスヘッド速度でインストロンを起動させて、サンプルをプレートから機40

械的に除去し、データを記録した。3回の剥離値の平均をニュートン／デジメートル（N/dm）で報告した。

【0058】

乾燥および湿潤皮膚への接着

被験者の湿潤および乾燥皮膚にテープサンプルを適用して、初期皮膚接着（ T_0 ）および種々の異なるドウェル時間（ $T_{2.4}$ 、 $T_{4.8}$ ）後の接着を測定した。乾燥皮膚接着試験では、それぞれ幅2.5cm×長さ7.6cmのサンプル2個（ T_0 用1個および $T_{2.4}$ または $T_{4.8}$ 用1個）を6人の被験者のそれぞれの背中に適用した。腕を体側に置き頭を横向きにした腹臥位を被験者に取らせた。各サンプルの長辺を脊柱に直角に位置させて、皮膚への緊張または引っ張りなしにサンプルを脊柱の両側に適用した。

10

【0059】

初期（ T_0 ）湿潤皮膚接着試験では、サンプルを適用する直前に、皮膚が目に見えて湿潤になるよう規定量の水（約20μl）をスプレーした皮膚に、上述のようにしてサンプルを適用した。

【0060】

およそ2.5cm/秒の速度で動く2kgのローラーで前後に1回通過させて、サンプルを所定位置に押しつけた。適用中、手によるローラーへの加圧はしなかった。

【0061】

次に2.5cmクリップに付着した11.3kg試験ラインを装着した従来の接着試験機を使用して、適用後5分間（ T_0 湿潤または乾燥）、あるいは24または48+/-2時間（ $T_{2.4}$ / $T_{4.8}$ ）で、除去角度180°および除去速度15cm/分でサンプルを除去した。約1cmのサンプルを皮膚から手で持ち上げ、持ち上げた端にクリップを付着して、クリップを脊柱から遠い方のサンプル端に付着した。接着試験機は、電動台車に乗ったひずみゲージであった。

20

【0062】

測定された、各テープサンプルの除去をもたらすために必要な力を（6個のサンプルレプリカの平均として）N/dmで報告した。好ましくは、湿潤または乾燥皮膚への初期接着は少なくとも0.8N/dmで8.0N/dm以下であった。長期（すなわち24~48時間）接着は、好ましくは15N/dm以下であった。

30

【0063】

孔隙率

ASTM D737-75で述べられるのと同様にして、ガーレー透気度試験機の内部シリンダーが、サンプルの25mm円形サンプルを通して100ccの空気を押し出す所用時間（秒）を測定する手順によって、孔隙率を評価した。ガーレー孔隙率の値が>100秒のサンプルは、閉鎖性とみなされる。

【0064】

透湿度（MVT R）

ASTM E96-80で述べられるのと同様にして、40でMVT Rを評価し、1日あたりの平方メートルあたり透過グラム数（g/m²/24時間）で表した。水蒸気透過性とみなされるためには、テープサンプルは500g/m²/24時間以上のMVT R値を示さなくてはならない。

40

【0065】

ツーボンド接着

ツーボンド接着法を使用して、感圧接着剤コーティングをその裏材料から除去するのに必要な力を測定した。標本を幅2.5cm×長さ20cmのストリップに切断した。清潔な鋼プレートを使用して、ライナーを除去した両面塗布接着テープ（3M Brand Double Stick Tape、ミネソタ州セントポールの3M Co.）の幅5cmのストリップを中心に置いてプレートに付着した。次に接着剤面を上にしてテープ標本を両面塗布テープに適用した。試験テープ（ScotchTM No. 56 Electrical Tape、3M Co.）の長さ24cm×幅1.27cmのストリップを中

50

心に置いて、接着剤面を下にしてテープ標本に適用した。次に230cm/分の速度で2.0kgのローラーを1回通過させて、構造物を押しつけた。次に台車を動かすと180°剥離角度が得られるように、試験テープの残る長さ（およそ4cm）を常時荷重セルに固定した。台車を230cm/分の速度で動かした。接着剤をテープ標本から除去するのに必要な力をN/dm（2個のレプリカの平均）で報告し、あらゆるテープ接着破壊の観測を書き留めた。

【0066】

ガラス（21および4）およびステンレス鋼（21）に対する引きはがし粘着力引きはがし粘着法を使用して、接着剤被覆されたサンプルを試験基材面から、特定の角度と除去速度で除去するのに必要な力を測定した。清潔なガラスまたはステンレス鋼プレートのどちらかに対する室温引きはがし粘着力を21および50%RHで測定した。2.1kgのゴム張りローラーを1回通過させてテープサンプル（幅1.25cm×長さ15cm）を試験基材に付着し、モデル3M90滑り/剥離試験機（マサチューセッツ州アコードのIMASS, Inc.）を使用して、角度180°および速度229cm/分で試験した。ガラスに対する4での引きはがし粘着力では、試験前にテープサンプルを4で24時間順化させた。2個のレプリカを試験して平均結果をN/dmで記録した。

【0067】

ステンレス鋼（SS）への剪断

保持時間によって判定される剪断強度を接着剤被覆されたテープサンプルについて、清潔なステンレス鋼基材に対して測定した。テープサンプル（幅12.5cm×長さ25cm）をおよそ21および50%RHで24時間以上順化させ、2.1kgのゴム張りローラーを4回通過させて鋼基材面に付着した。テープ付着基材を垂直保持ラックにのせて、500gの静荷重を180°の角度でテープに付着して、加重が落下するまでの時間を分単位で測定した。4000分後に基材に接着したままのサンプルについては、試験を中止した。2個のレプリカを試験して平均結果を分単位で記録した。

【0068】

SSへの水面下接着（1.0分および960分のドウェル時間）

水面下引きはがし粘着法を使用して、接着剤被覆されたサンプルを水面下試験基材面から、特定の角度と除去速度で除去するのに必要な力を測定した。テープサンプル（幅1.25cm×長さ15cm）をおよそ21および50%相対湿度で24時間以上順化させた。サンプルの接着剤面を水に1.0分間浸漬し、次に厚さ約2.5cmの水層下で2.1kgのゴム張りローラーを1回通過させて、清潔なステンレス鋼（SS）プレートに押しつけた。1.0または960分の規定の水面下ドウェル時間後、温度およそ21および50%RHで、モデル3M90滑り/剥離試験機（IMASS, Inc.）を角度180°および剥離速度229cm/分で使用して、テープサンプルを試験した。ドウェル時間毎に2個のレプリカを試験して、平均結果をN/dmで記録した。

【0069】

【表1】

用語集

2EHA	2-エチルヘキシルアクリレート	
AA	アクリル酸	
10A	イソオクチルアクリレート	
MPEG550	CARBOWAX MPEG 550はおよそ550の分子量を有するメトキシポリエチレン グリコール可塑剤である(ニューヨーク州タリー・タウンのUnion Carbide Corp. から市販される)	
PPG 1025	Polyol PPG 1025は、およそ1025の分子量を有するポリプロピレングリコ ール可塑剤である(テキサス州ヒューストンのLyondell Chemical World wide, Inc. から市販される)	
PPG 425	Polyol PPG 425は、およそ425の分子量を有するポリプロピレングリコ ール可塑剤である(Lyondell Chemical Worldwide, Inc. から市販される)	10
25R4	PLURONIC TM 25R4は、エチレンオキシド/プロピレンオキシドブロック共重 合体可塑剤である(ニュージャージー州パーシッパーのBASF Company から市販される)	
PYCAL TM 94	ポリエチレンオキシドフェニルエーテル可塑剤(デラウェア州ウィルミン トンのICI Chemicals, Inc. から市販される)	
Kraton TM D1107	14重量%ポリスチレンおよび86重量%ポリイソブレンを含有するスチレン -イソブレン共重合体熱可塑性エラストマー(テキサス州ヒューストンの Shell Chemical Co. から市販される)	
Kraton TM D1113	16重量%ポリスチレンおよび84重量%ポリイソブレンを含有するスチレン -イソブレン共重合体熱可塑性エラストマー(Shell Chemical Co. から市 販される)	
NATSYN TM 2210	合成ポリイソブレンゴム(オハイオ州アクロンのGoodyear Tire and Rub ber Co. から市販される)	
IR305	Kraton TM IR305、合成ポリイソブレンゴム(Shell Chemical Co. から市販さ れる)	20
エラストマーA	U.S. Pat. No. 5, 296, 547 (Nestegardら)の表2でポリマーBについて述べられ るようなスチレン含量9.4重量%を有するスチレン/イソブレンブロック 共重合体	
Escorez TM 1310LC	粘着付与脂肪族樹脂(テキサス州ヒューストンのExxon Chemical Co. から 市販される)Wingtack TM 95、合成ポリテルペン樹脂の粘着付与剤(オハイオ 州アクロンのGoodyear Tire and Rubber Co. から市販される)	
COMP A	ポリ(スチレン-コ-ビニルピリジン)と5%ビニルピリジン(PVPy)ブロ ックからできたPS-PVPy(5%)適合化剤は、ゾーン4で精製4-ビニルピリジ ンを(15.0g/分でなく7.5g/分の速度で)添加したこと以外は、U.S. 特許出 願No. 09/499, 831 (Cernohousら)で適合化剤Bについて述べられる手順と同 様にして製造した。	
COMP B	ポリ(スチレン-コ-ビニルピリジン)と30%ビニルピリジン(PVPy)ブ ロックからできたPS-PVPy(30%)適合化剤は、ゾーン4で精製4-ビニルピリ ジンを(15.0g/分でなく45.0g/分の速度で)添加したこと以外は、U.S. 特許 出願No. 09/499, 831 (Cernohousら)で適合化剤Bについて述べられる手順と 同様にして製造した。	30
IRGANOX TM 1010	抗酸化剤、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-di-tert-ブチル-4 '-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(スイスのCiba-Ge igy Corp. から市販される)	
IRG184	IRGACURE TM 184、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン光重合開始剤(ス イスのCiba-Geigy Corp. から市販される)	
IRG651	IRGACURE TM 651(2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン)光 重合開始剤(スイスのCiba-Geigy Corp. から市販される)	
IOTG	連鎖移動剤、イソオクチルチオグリコレート(マサチューセッツ州レキシ ントンのDow Chemical Companyの子会社Hampshire Chemicalから市販さ れる)	40

【 0 0 7 0 】

親水性接着剤開始材料

発明の接着剤配合物を調製するのに使用される、親水性で湿潤付着性のポリアクリレート接着剤(PAA)の組成を表1に提供する。接着剤PAA-1~PAA-11は、U.S.特許出願Ser. No. 09/367, 455の実施例1~13で述べられるように、無溶剤重合工程によって調製してアクリルパウチ内に包装した。UV暴露時間は9分間であった。

【0071】

比較例として、伝統的な非親水性で非湿潤付着性のポリアクリレートP S A (C A - 1)を使用して接着剤配合物を調製した。C A - 1は、U S P a t . N o . 4 , 8 3 3 , 1 7 9 (Y o u n g ら)で述べられるようにして調製されたI O A / メタクリル酸(M A A) 9 6 / 4 共重合体P S Aである。

【0072】

【表2】

表1

親水性ポリアクリレート接着剤(P A A)							
接着剤番号	アクリレート	部	AA(部)	可塑剤	部	IOTG(部)	IRG184(部)
PAA-1	I O A	38	28	MPEG550	34	0.07	0.15
PAA-2	I O A	35	30	MPEG550	35	0.07	0.15
PAA-3	I O A	37	31.5	MPEG550	31.5	0.07	0.15
PAA-4	I O A	34	33	MPEG550	33	0.07	0.15
PAA-5	I O A	36	31	MPEG550	33	0.07	0.25
PAA-6	2EHA	30	30	MPEG550	40	0.03	0.50
PAA-7	2EHA	25	25	PPG 1025	50	0.03	0.50
PAA-8	2EHA	25	25	PPG 425	50	0.03	0.50
PAA-9	2EHA	65	15	25R4	20	0.05	0.50
PAA-10	2EHA	29.4	29.4	PYCAL94	41.2	0.03	0.15*
PAA-11	2EHA	30.3	30.3	PYCAL94	39.4	0.03	0.15*

*番号PAA-10およびPAA-11の接着剤では、IRG184に代えてIRG651を使用した。

【0073】

実施例1～27および比較例1～9

ホットメルト加工によって調製される接着剤配合物

実施例1～27の接着剤配合物は、以下の手順に従って親水性P A A、エラストマー、および粘着付与剤構成要素と一緒に組み合わせて調製した。5.08 cmのBonnott押出し機(オハイオ州ユニオンタウンのBonnott Companyから入手できる)を使用して、P A Aのアクリルパウチを融解し素練りして、完全にかみ合って共回転する二軸スクリュー押出し機(T S E)(ニュージャージー州ラムゼイのWerner & Pfleidererから入手できるモデルZSK 30、30 mm径、長さ対直径比36～1、および12のバレルセクションを有する)のバレル7に供給した。Bonnott温度を76～93に制御して、計量Zenithギヤポンプ(マサチューセッツ州ウェストニュートンのZenith Products Companyから入手できる)を取り付けた。K-T R O N^{T M}重量測定フィーダー(ニュージャージー州ピットマンのK-T R O N^{T M} International Incorporatedから入手できる)を使用して、T S Eのバレル1のオープンポート内に、エラストマー構成要素(例えばKration^{T M} D 1 1 0 7またはペレット化したNatsyn^{T M} 2 2 1 0)を乾式供給した。粘着付与樹脂構成要素(例えばEscorez^{T M} 1 3 1 0またはWingtack^{T M} 9 5)を抗酸化剤(例えばIRGANOX^{T M} 1 0 1 0)と任意に乾式混合した。K-T R O N^{T M}重量測定フィーダーを使用してバレル3および5のオープンポートに、粘着付与樹脂(または樹脂と抗酸化剤の配合物)を乾燥粉末として供給した。T S E内で配合した後、適切な基材へ塗布するために、T S EからZenithギヤポンプを通じて、溶融組成物を柔軟なホースとそれに続く接触ダイ内に吐出した。

10

20

30

40

50

【0074】

これらの接着剤配合物（実施例1～27）、100%親水性PAAからなる比較例（CE）1～7、エラストマーおよび粘着付与剤のみからなる（ポリアクリレートなし）比較例8、および非親水性ポリアクリレート、エラストマー、および粘着付与剤の配合物からなる比較例9を構成する個々の構成要素の重量%を表2に提供する。

【0075】

【表3】

表2

接着剤配合物						
実施例番号	親水性PAA	質量%	エラストマー	質量%	粘着付与剤	質量%
CE-1	PAA-1	100	—	0	—	0
1	PAA-1	80	Kraton D1107	10	Escorez 1310LC	10
2	PAA-1	60	Kraton D1107	20	Escorez 1310LC	20
3	PAA-1	40	Kraton D1107	30	Escorez 1310LC	30
CE-2	PAA-3	100	—	0	—	0
4	PAA-3	80	Kraton D1107	10	Escorez 1310LC	10
5	PAA-3	60	Kraton D1107	20	Escorez 1310LC	20
6	PAA-3	40	Kraton D1107	30	Escorez 1310LC	30
CE-3	PAA-2	100	—	0	—	0
7	PAA-2	80	Natsyn 2210	12	Wingtack 95	8
8	PAA-2	50	Natsyn 2210	30	Wingtack 95	20
9	PAA-2	20	Natsyn 2210	48	Wingtack 95	32
CE-4	PAA-4	100	—	0	—	0
10	PAA-4	80	Natsyn 2210	12	Wingtack 95	8
11	PAA-4	50	Natsyn 2210	30	Wingtack 95	20
12	PAA-4	20	Natsyn 2210	48	Wingtack 95	32
13	PAA-2	80	Kraton D1107	10	Escorez 1310LC	10
14	PAA-2	80	Natsyn 2210	12	Wingtack 95	8
15	PAA-3	80	Kraton D1107	10	Escorez 1310LC	10
16	PAA-3	80	Natsyn 2210	12	Wingtack 95	8
CE-5	PAA-5	100	—	0	—	0
17	PAA-5	80	Kraton D1107	10	Escorez 1310LC	10
18	PAA-5	80	Natsyn 2210	12	Wingtack 95	8
19	PAA-6	50	IR305	25	Escorez 1310LC*	25
20	PAA-6	75	IR305	12.5	Escorez 1310LC*	12.5
21	PAA-7	50	IR305	25	Escorez 1310LC*	25
22	PAA-6	60	Kraton D1107	20	Escorez 1310LC	20
23	PAA-6	40	Kraton D1107	30	Escorez 1310LC	30
CE-6	PAA-8	100	Kraton D1113	0	Escorez 1310LC	0
24	PAA-8	25	Kraton D1113	37.5	Escorez 1310LC*	37.5
25	PAA-8	40	Kraton D1113	30	Escorez 1310LC*	30
CE-7	PAA-9	100	Kraton D1113	0	Escorez 1310LC	0
26	PAA-9	25	Kraton D1113	37.5	Escorez 1310LC*	37.5
27	PAA-9	40	Kraton D1113	30	Escorez 1310LC*	30
CE-8	—	0	IR305	50	Escorez 1310LC*	50
CE-9	CA-1	65	Kraton D1107	17.5	Escorez 1310LC*	17.5

*実施例19、20、21、24～27、CE-8、およびCE-9は、粘着付与剤構成要素と予備混合されたIRGANOX™1010抗酸化剤（1.0重量%）を含んだ。

10

20

30

40

50

【0076】

実施例28～33および比較例10～11

ホットメルト加工によって調製される接着剤配合物

以下の例外を除いて、実施例1～27で述べた親水性PAA、エラストマー、および粘着付与剤構成要素と一緒に組み合わせて、実施例28～33の接着剤配合物を調製した。Bonnot押出し機温度は79～95に制御された。エラストマー構成要素はTSEのバレル1のオープンポート内に乾式供給され、粘着付与樹脂は30/70に分割して（質量基準）、それぞれバレル3および5のオープンポート内に供給され、親水性PAAのアクリルパウチは融解され素練りされて、TSEのバレル9内に供給された。

【0077】

これらの接着剤配合物（実施例28～33）、エラストマーおよび粘着付与剤のみからなる（ポリアクリレートなし）比較例CE-10、および100%親水性PAAからなる比較例CE-11の個々の構成要素の重量%を表3に提供する。

【0078】

【表4】

表3

接着剤配合物						
実施例番号	親水性PAA	質量%	エラストマー	質量%		質量%
CE-10	PAA-10	0	エラストマーA	55.0	Escorez 1310LC	45.0
28	PAA-10	30	エラストマーA	38.5	Escorez 1310LC	31.5
29	PAA-10	50	エラストマーA	27.5	Escorez 1310LC	22.5
30	PAA-10	70	エラストマーA	16.5	Escorez 1310LC	13.5
31	PAA-10	30	エラストマーA	40.6	Escorez 1310LC	29.4
32	PAA-10	30	エラストマーA	36.4	Escorez 1310LC	33.6
33	PAA-10	30	エラストマーA	35.0	Escorez 1310LC	28.0
CE-11	PAA-10	100	-	0	-	0

【0079】

実施例34～41および比較例12

ホットメルト加工によって調製される接着剤配合物

適合化剤を粘着付与剤樹脂の最初の部分（30%）と任意に混合し、TSEのバレルのオープンポートに入れたこと以外は、実施例28～33で述べられるようにして親水性PAA、エラストマー、および粘着付与剤構成要素と一緒に組み合わせて、実施例34～41の接着剤配合物を調製した。

【0080】

これらの接着剤配合物（実施例34～41）、および100%親水性PAAからなる比較例CE-12を構成する個々の構成要素の質量%を表4に示す。

【0081】

【表5】

10

20

30

40

50

表4

接着剤配合物						
実施例番号	親水性PAA	質量%	エラストマー	質量%	粘着付与剤+適合化剤	質量%
CE-12	PAA-11	100.0	-	0	-	0
34	PAA-11	50.0	エラストマーA	27.5	Escorez 131 OLC	22.5
35	PAA-11	49.8	エラストマーA	27.4	Escorez 131 OLC +COMP A	22.4 0.5
36	PAA-11	49.5	エラストマーA	27.2	Escorez 131 OLC +COMP A	22.3 1.0
37	PAA-11	48.5	エラストマーA	26.7	Escorez 131 OLC +COMP A	21.8 3.0
38	PAA-11	47.0	エラストマーA	25.9	Escorez 131 OLC +COMP A	21.2 6.0
39	PAA-11	50.0	エラストマーA	27.5	Escorez 131 OLC +COMP B	22.5 0.5
40	PAA-11	49.5	エラストマーA	27.2	Escorez 131 OLC +COMP B	22.3 1.0
41	PAA-11	48.5	エラストマーA	26.7	Escorez 131 OLC +COMP B	21.8 3.0

10

20

30

40

【0082】

実施例42～53および比較例13～17

接着剤配合物で被覆されたタフタ裏材料

実施例1～12の接着剤配合物、および比較接着剤サンプルCE-1～CE-4およびCE-9（表2に示すような溶融材料）をアセテートタフタ裏材料に塗布した。コーティング条件は、ギアポンプ、柔軟ホース、およびコーティングダイを149～184の範囲の同一温度に設定することを伴った。ギヤポンプおよびフィルム引取装置速度を調節して、58g/m²の塗布量を提供した。裏材料は、ジョージア州スパートンバーグのMilkiken & Co.から入手された、たて方向75デニール繊維、よこ方向150デニール繊維の180×48平織アセテートタフタ布帛であった。

【0083】

鋼への接着、湿潤および乾燥皮膚への初期(T₀)接着、48時間(T₄₈)後の皮膚への接着、MVT R、および孔隙率について、得られた接着剤被覆された裏材料のサンプルを評価した。実施例42～53（接着剤配合物で被覆された裏材料）の試験結果を表5に提供し、比較例13～16（親水性ポリアクリレート接着剤のみで被覆された裏材料）および比較例17（非親水性ポリアクリレートPSA CA-1からできたポリアクリレート／エラストマー／粘着付与剤配合物で被覆された裏材料）と比較する。

【0084】

50

【表6】

表5

接着剤配合物で被覆されたタフタ裏材料							
実施例番号	接着剤実施例番号	鋼への接着(N/dm)	皮膚への接着(N/dm)			MVTR(g/m ² /24時間)	孔隙率(秒)
			T ₀ 湿潤	T ₀ 乾燥	T ₄₈		
CE-13	CE-1	13	2.9	0.2	2.5	1660	77
42	1	32	2.4	0.8	4.7	1350	86
43	2	43	NA	2.7	5.4	550	102
44	3	47	NA	3.1	3.1	160	77
CE-14	CE-2	9	2.4	0.1	2.5	1200	161
45	4	39	2.9	0.7	5.6	1210	72
46	5	46	NA	2.2	5.3	450	287
47	6	54	NA	3.0	2.8	150	300
CE-15	CE-3	15	3.3	0.2	2.5	1800	219
48	7	20	3.3	0.5	5.3	1610	195
49	8	20	NA	1.8	7.5	1100	300
50	9	9	NA	3.7	7.4	330	197
CE-16	CE-4	10	2.2	0.1	1.9	1830	90
51	10	25	2.9	0.5	4.9	1560	211
52	11	13	NA	2.5	7.6	900	200
53	12	7	NA	5.3	8.0	380	168
CE-17	CE-9	15	1.4	2.5	9.8	320	149

10

20

30

40

50

【0085】

表5からの結果は、発明の接着剤配合物で被覆されたタフタ裏材料（例えば実施例42、45、48、および51）が、親水性湿潤付着性ポリアクリレート接着剤のみで被覆された裏材料（比較例CE-13～CE-16）に比べて、湿潤皮膚接着をほとんどあるいは全く失わずにより大きな乾燥皮膚接着を有することを示す。発明の接着剤配合物被覆された裏材料は、非親水性ポリアクリレート／エラストマー／粘着付与剤（比較施例CE-17）の接着剤配合物で被覆された裏材料と比較して、顕著により大きい湿潤皮膚接着を有した。

【0086】

実施例54～59および比較例18～20

接着剤配合物で被覆された不織レーヨン裏材料

実施例13～18の接着剤配合物、および比較接着剤サンプルCE-2、CE-3、およびCE-5（表2に示すような溶融材料）を不織レーヨン裏材料に塗布した。コーティング条件は、ギアポンプ、柔軟ホース、およびコーティングダイを142～163の範囲の同一温度に設定することを伴った。ギヤポンプおよびフィルム引取装置速度を調節して、25g/m²の塗布量を提供した。裏材料は、U.S.特許出願No.09/367,509の実施例3で述べられるようにして、型押しポリエステルレーヨンカードウェブから形成した。

【0087】

鋼への接着、湿潤および乾燥皮膚への初期（T₀）接着、24時間（T₂₄）後の皮膚への接着、MVTR、および孔隙率について、得られた接着剤被覆された裏材料のサンプルを評価した。実施例54～59（接着剤配合物で被覆された裏材料）の試験結果を表6に

提供し、比較例 18～20（親水性ポリアクリレート接着剤のみで被覆された裏材料）および市販のMICROPORETM 医療用テープ（ミネソタ州セントポールの3M Co.）と比較する。

【0088】

【表7】

表6

接着剤配合物で被覆された不織レーヨン裏材料							
実施例番号	接着剤実施例番号	鋼への接着(N/dm)	皮膚への接着(N/dm)			MVTR (g/m ² /24時間)	孔隙率(秒)
			T ₀ 湿潤	T ₀ 乾燥	T ₂₄		
CE-18	CE-3	20	3.7	1.3	2.4	3340	5
54	13	23	1.2	2.1	5.3	1220	300
55	14	18	4.6	2.6	4.7	2610	32
CE-19	CE-2	18	2.3	1.0	2.4	4780	2
56	15	25	1.6	1.9	5.5	1330	393
57	16	16	3.8	1.9	4.9	2660	8
CE-20	CE-5	22	4.0	1.1	3.1	2500	13
58	17	21	1.6	1.9	4.7	1380	300
59	18	19	2.9	1.7	4.0	2400	253
MICROPORE	-	10	1.8	1.1	4.7	3910	1

【0089】

表6からの結果は、親水性湿潤付着性ポリアクリレート接着剤のみで被覆された裏材料（比較例CE-18～CE-20）と比べて、あるいは市販のMICROPORETM 医療用テープと比べて、発明の接着剤配合物で被覆された不織レーヨン裏材料（実施例54～59）が、より大きな乾燥皮膚接着を有し十分な湿潤皮膚接着を保持することを示す。

【0090】

実施例60～70および比較例21～23

接着剤配合物で被覆された綿織布裏材料

実施例19～27の接着剤配合物、および比較接着剤サンプルCE-6～CE-8（表2に示すような溶融材料）をウイック仕上げなしのさらし綿織布裏材料（織り方No. 63×46またはNo. 63×54、ノースカロライナ州カトーバのAurora Textile Finishing Company）に被覆した。コーティング条件は、ギアポンプ、柔軟ホース、およびコーティングダイを120～140の範囲の同一温度に設定することを伴った。ギヤポンプおよびフィルム引取装置速度を調節して、62～74 g/m² の塗布量を提供した。

【0091】

鋼への接着、湿潤および乾燥皮膚への初期(T₀)接着、24時間(T₂₄)後の皮膚への接着、MVTR、および孔隙率について、得られた接着剤被覆された裏材料のサンプルを評価した。実施例60～70（接着剤配合物で被覆された裏材料）の試験結果を表7に提供し、比較例21～22（親水性ポリアクリレート接着剤のみで被覆された裏材料）および比較例23（エラストマーと粘着付与剤のみで被覆された裏材料）と比較する。

【0092】

【表8】

10

20

30

40

表 7

実施例番号	接着剤実施例番号	鋼への接着(N/dm)	皮膚への接着(N/dm)			MVTR(g/m ² /24時間)	孔隙率(秒)
			T ₀ 湿潤	T ₀ 乾燥	T ₂₄		
60	19	24	3.7	4.7	4.6	7000	1
61*	19	31	5.2	5.7	6.6	6170	1
62*	20	21	7.4	5.2	5.1	3250	4
63*	21	31	4.4	4.4	6.7	7200	1
64	21	25	4.4	7.9	7.4	6880	2
65	22	33	1.6	1.6	9.0	3180	23
66	23	42	0.8	2.4	7.0	5460	5
CE-21	CE-6	6.4	3.2	1.4	0.9	7983	0.2
67	24	37.1	2.5	3.2	5.1	4698	8.2
68	25	29	2.9	3.6	5.2	5613	9
CE-22	CE-7	35.6	3.3	2.0	4.7	6387	0.4
69	26	84.6	2.4	2.7	4.9	6245	1.5
70	27	90	2.5	3.3	6.8	5513	4.4
CE-23*	CE-8	30	9.6	14.1	13.9	7990	1

*実施例61、62、63、およびCE-23は、ELECTOCURTAIN™CB-175電子ビームシステム（マサチューセッツ州ウィルミントンのEnergy Sciences, Inc.）を使用して、コーティング加工直後およびインラインにおいて、175kVで2Mrad線量レベルのE-ビーム放射線によりコーティング後照射した。

10

20

30

40

50

【0093】

表7からの結果は、発明の接着剤配合物で被覆された綿布裏材料（実施例60～70）が、親水性湿潤付着性ポリアクリレート接着剤（比較例CE-21～CE-22）のみで被覆された裏材料に比べて、概してより大きい乾燥皮膚接着を有して十分な湿潤皮膚接着を保持し、粘着付与エラストマー（非親水性ポリアクリレート）接着剤（比較例CE-23）のみで被覆された裏材料よりもはるかにより望ましい初期（湿潤および乾燥）および24時間皮膚接着値を有することを示す。本発明実施例のより望ましい皮膚接着値は、比較例23が有する望ましくないほど高レベルの湿潤および乾燥皮膚接着なしに、湿潤および乾燥皮膚の双方に対する良好な接着を示す。

【0094】

実施例71～76および比較例24～25

接着剤配合物で被覆されたポリコートされたレーヨン布帛裏材料

実施例28～33の接着剤配合物、および比較接着剤サンプルCE-10およびCE-11（表3に示すような溶融材料）をポリ被覆されたレーヨン布帛裏材料上に被覆した。コーティング条件は、ギアポンプ、柔軟ホース、およびコーティングダイを160～170の範囲の同一温度に設定することを伴った。ギアポンプおよびフィルム引取装置速度を調節して、126g/m²の塗布量および19.7μmの乾燥コーティング厚を提供した。裏材料は、ポリエチレンでラミネートされたレーヨン布帛（40×30スレッドカウント、No.30レーヨン/70P、ニューヨーク州ニューヨークのIntertional, Inc.）。ELECTROCURTAIN™CB-300電子ビームシステム（Energy Sciences, Inc.）を使用して、175kVで4Mradのレベルであらゆる被覆された裏材料の接着剤面をE-ビーム放射線で照射した。

【0095】

得られる接着剤被覆された裏材料のサンプルをツーボンド接着、ステンレス鋼への引きはがし粘着力、SSへの剪断、ガラスへの引きはがし粘着力(21および4のサンプル)、およびSSへの水面下引きはがし粘着力(1.0分および960分のドウェル時間)について評価した。実施例71~76の試験結果(接着剤配合物で被覆された裏材料)を表8に提供し、比較例24(エラストマーおよび粘着付与剤のみで被覆された裏材料)および25(親水性ポリアクリレート接着剤のみで被覆された裏材料)と比較する。

【0096】

【表9】

表8

実施例番号	接着剤実施例番号	ツーボンド接着(N/dm)	ステンレス鋼(SS)		ガラスへの接着(N/dm)		SSへの水面下接着(N/dm)	
			接着(N/dm)	剪断(分)	21°C	4°C	1.0分	960分
CE-24	CE-10	85	66	>5000	123	59	14	15
71	28	67	38	124	104	140	30	12
72	29	44	26	61	77	134	35	49
73	30	35	34	59	72	138	59	65
74	31	50	31	82	67	136	32	18
75	32	62	53	163	105	89	33	19
76	33	79	40	118	92	143	34	25
CE-25	CE-11	27	32	62	62	100	50	53

10

20

30

40

50

【0097】

表8からの結果は、エラストマーおよび粘着付与剤構成要素のみからできた接着剤(CE-10)を含有する比較テープサンプル(CE-24)が、高い乾燥接着および優れた剪断を有するが、その疎水性特性のため湿潤(水面下)接着に劣ることを示す。親水性湿潤付着性ポリアクリレート接着剤(CE-11)からできた比較テープサンプル(CE-25)は良好な湿潤接着を有したが、概して低いツーボンド接着、引きはがし粘着力、および芳しくない剪断を有した。対照的に発明の接着剤配合物で被覆された布帛裏材料(実施例71~76)は、CE-24と比較して顕著に改善された湿潤接着を示し、CE-25と比較して概して改善されたツーボンド接着、乾燥接着、および剪断保持力を有した。

【0098】

実施例77~84および比較例26

接着剤配合物で被覆されたポリエステルフィルム裏材料

実施例34~41の接着剤配合物および比較接着剤サンプルCE-12(表4に列挙するような溶融材料)をポリエステルフィルム裏材料に被覆した。コーティング条件は、ギアポンプ、柔軟ホース、およびコーティングダイを160~170の範囲の同一温度に設定することを伴った。ギヤポンプおよびフィルム引取装置速度を調節して、126g/m²の塗布量および19.7μmの乾燥コーティング厚を提供した。裏材料は、接着剤をコーティングする前に、両面をコロナ処理し、片面をアクリルポリウレタ低接着性裏のり(LAB)で処理した、1.5ミルのポリエステル(PET)フィルムであった。

【0099】

ステンレス鋼への引きはがし粘着力、SSへの剪断、ガラスへの引きはがし粘着力(21および4のサンプル)、およびSSへの水面下引きはがし粘着力(1.0分および960分のドウェル時間)について、得られる接着剤被覆された裏材料のサンプルを評価した。実施例77~84(接着剤配合物で被覆された裏材料)の試験結果を表9に提供し、比較例26(親水性ポリアクリレート接着剤のみで被覆された裏材料)と比較する。

【0100】

【表10】

表9

実施例番号	接着剤実施例番号	ツーボンド接着(N/dm)	接着剤配合物で被覆されたポリエスルフィルム裏材料		ガラスへの接着(N/dm)		SSへの水面下接着(N/dm)	
			接着剤(N/dm)	剪断(分)	21°C	4°C	1.0分	960分
CE-26	CE-12	23	34	28	67	>164*	77	>164*
77	34	59	44	365	85	181	33	>164*
78	35	51	39	250	82	184	28	>164*
79	36	45	34	314	88	197	21	>164*
80	37	40	24	1224	76	166	28	>164*
81	38	23	24	>5000	58	169	20	153
82	39	43	46	256	155	155	18	>164*
83	40	39	35	358	160	160	31	>164*
84	41	24	23	>5000	106	106	27	121

*>164=接着値は164N/dmを越え、裏材料は破損した。

10

20

【0101】

表9からの結果は、親水性湿潤付着性ポリアクリレート接着剤(CE-12)からできた比較テープサンプル(CE-26)が、良好な湿潤接着を有するが、概して低いツーボンド接着、引きはがし粘着力、および芳しくない剪断を有することを示す。対照的に発明の接着剤配合物で被覆されたポリエスルフィルム裏材料(実施例77~84)は、CE-26と比較して、概して改善されたツーボンド接着、乾燥接着、および剪断保持力を示した。

【0102】

本発明の範囲と精神を逸脱することなく、本発明の種々の変更と修正とができるることは当業者には明らかであり、本発明はここで述べた例証を目的とする実施態様によって不当な制限を受けないものとする。

30

【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
21 February 2002 (21.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/14448 A2

(51) International Patent Classification: C09J 133/00. (74) Agents: PETERS, Carolyn V. et al., Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/22417

(22) International Filing Date: 17 July 2001 (17.07.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/638,213 11 August 2000 (11.08.2000) US

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

(72) Inventors: HYDE, Patrick D., Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). CLANTON, Anthony R., Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). GIESELMAN, Melinda B., Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). MA, JingJing, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). MENZIES, Robert H., Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). POHL, Dennis J., Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), DE, DE (utility model), DK, DK (utility model), DM, DZ, EC, EE, EE (utility model), ES, FI, FI (utility model), 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, SK (utility model), SL, TI, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

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

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that 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 02/14448 A2

(54) Title: ADHESIVE BLENDS COMPRISING HYDROPHILIC AND HYDROPHOBIC PRESSURE SENSITIVE ADHESIVES

(57) Abstract: An adhesive blend is comprised of a hydrophilic pressure sensitive adhesive comprising the polymerization product of (a) about 1.5 to about 85 parts by weight of an (meth)acrylate ester monomer wherein the (meth)acrylate ester monomer, when polymerized, has a glass transition temperature (T_g) of less than about 10°C; (b) about 85 to about 1.5 parts by weight of a hydrophilic acidic comonomer; and (c) at least about 10 parts based on 100 parts of the sum of components (a) + (b) of a non-reactive plasticizing agent and a hydrophobic pressure sensitive adhesive comprising an elastomer or thermoplastic elastomer including styrene block copolymers (e.g., linear, radial, tapered, star) consisting of copolymerized styrene and isoprene, butadiene or ethylene-butane; polyisoprene; polybutadiene; polyisobutylene; butyl rubber; styrene-butadiene rubber; natural rubber; and poly- α -olefins (e.g., polyhexene, polyoctene and propylene-hexene).

5 **Adhesive Blends Comprising Hydrophilic and Hydrophobic Pressure Sensitive Adhesives**

Field of Invention

This invention relates to adhesive blends comprising a hydrophilic pressure sensitive adhesive and a hydrophobic pressure sensitive adhesive, more particularly to dry- and wet-surface adhesion, which may be present in different layers in a multilayer 10 structure.

Background of the Invention

Pressure-sensitive adhesive (PSA) tapes have been used for more than half a century for a variety of marking, holding, protecting, sealing and masking purposes.

15 Pressure-sensitive adhesive tapes comprise a backing or substrate, and a pressure-sensitive adhesive. Pressure-sensitive adhesives require no activation other than finger pressure, exert a strong holding force and should be removable from a smooth surface without leaving a residue.

Adhering to skin presents challenges to adhesive manufacturers due to the inherent 20 variability of the properties of skin. Adhesion to skin is dependent upon many factors.

25 These factors include but are not limited to the environment in which the recipient is located. For instance, adhesion to skin will vary on the same person depending upon the humidity. If the same person were tested for skin adhesion using a given adhesive in different climates, different adhesion results would be obtained depending upon if the person were located in an arid versus in a humid environment.

Furthermore, skin varies from individual to individual. One person may have extremely dry skin whereas another person may have oily skin. As well as varying from 30 individual to individual, skin properties may vary on a given individual depending upon the location on the body. For instance, skin located on a hand may be considerably drier than skin located on a back or face. Therefore, it is very difficult to manufacture a skin adhesive that is suitable for environmental and individual variabilities.

WO 02/14448

PCT/US01/22417

Adhesive composition and performance are also dependent upon the intended use of the adhesive. Use of PSAs for masking tape, or pavement markings will differ from uses for medical applications. While all applications require some wet-stick capabilities, there will be different requirements for the applications. For example, some uses require a gentle adhesive, such as adherence to a sensitive area whereas other uses require a more aggressive adhesive, such as when it is necessary that the adhesive remain adhered for an extended period of time or if the adhesive is adhered to an area which is very mobile.

Medical adhesives are generally used in wound dressings, surgical drapes, bandages and tapes. These items are generally constructed of a backing coated with an adhesive. The performance of the adhesive is in part dependent upon the occlusivity of the backing. Backings are generally categorized by their porosity into either nonocclusive or occlusive backings. When occlusive backings are used to prepare bandages or the like for medical applications the resulting bandage typically does not adhere well to skin over extended time periods. This probably occurs because the bandage cannot release water vapor that causes retention of moisture and in turn causes the adhesive to lift from the skin.

Conformability and cohesiveness are inversely related properties and are considered when preparing or selecting adhesives for end-uses, particularly for medical articles and medical applications. It is desirable for a medical adhesive to conform to the terrain of the skin to which it is adhered. This enhances comfort to the wearer and also ensures a higher initial adhesion to the skin because the adhesive is able to flow into the skin's topography. However, if an adhesive is too conformable it may lack the necessary cohesiveness necessary to remove the article with the adhesive intact. If an adhesive lacks cohesive strength the adhesive on a bandage may split upon an attempt to remove the article leaving some adhesive residue adhered to the skin and some adhesive removed along with the bandage backing. This is unacceptable to most medical professionals and patients.

Pressure-sensitive adhesives require a delicate balance of viscous and elastic properties that result in a four-fold balance of adhesion, cohesion, stretchiness and elasticity. Pressure-sensitive adhesives generally comprise a polymer that is either inherently tacky or can be tackified with the addition of tackifying resins. They can be

WO 02/14448

PCT/US01/22417

coated in solvent or as water-based emulsions to reduce the material viscosity to a level that is easily applied to a substrate of choice.

Generally, when additives are used to enhance properties of pressure-sensitive adhesives they are required to be miscible with the pressure-sensitive adhesive or to have some common blocks or groups to permit homogeneous blends to form at the molecular level. Pressure-sensitive adhesives have been modified to extend their applicability into new areas. Tackified thermoplastic elastomers have been dissolved in acrylic monomers and subsequently cured. Tackified thermoplastic elastomers have also been added to polymerized acrylic pressure-sensitive adhesives in solvent where each component

5 contains a common segment to permit compatibility. Natural rubber has been added to polymerized acrylic pressure-sensitive adhesives in solvent and subsequently thermally cured. The general purpose is to combine the high shear properties of elastomers with the high tack performance of acrylics to achieve adhesion to both polar and nonpolar surfaces. Further improvements and better balance of properties continue to be sought.

10

15 Pressure sensitive adhesives that adhere to wet or moist surfaces, so-called hydrophilic or "wet-stick" adhesives, are useful in many industrial, commercial and consumer applications. In pharmaceutical and other medical fields, such hydrophilic adhesives are typically used for adhering articles such as tapes, bandages, dressings, and drapes to moist skin surfaces such as wounds or areas of the body prone to moistness.

20 Hydrophilic adhesives also find use in outdoor or exterior applications, such as on roadway materials, traffic control signage, and marine or automotive coatings and surfaces. Labels for food containers and other products that are exposed to moisture due to condensation or subjected to water or ice immersion also must be coated with hydrophilic adhesives.

25 (Meth)acrylate pressure sensitive adhesives are attractive materials for many tape and label applications because of their hydrophilic character. Copolymerization of (meth)acrylate monomers with hydrophilic acidic comonomers can increase hydrophilic characteristics and can enhance the cohesive strength of the PSA. However, this increased cohesive strength generally diminishes the tack of the hydrophilic acidic comonomer-

30 containing (meth)acrylate copolymer.

At higher acidic comonomer levels, (meth)acrylate copolymers can dramatically lose their tack and become highly hydrophilic. When exposed to water, the moisture helps

WO 02/14448

PCT/US01/22417

to transform these highly acidic, low tack compositions into tacky materials that are suitable as wet-stick adhesives used in many medical applications. When the water is allowed to evaporate, these adhesives lose their pressure-sensitive tack. Such compositions can also be useful as water-soluble or water dispersible adhesives. Water-dispersible or soluble (meth)acrylate copolymers can be formulated as repulpable adhesives used to splice dry paper rolls and designed to lose adhesive integrity and fully degrade when undergoing paper recycling operations.

When using high levels of acidic comonomers, it is difficult to effectively copolymerize these materials without a solvent, an aqueous reaction medium, or additives that promote interpolymerization of these monomers. Attempts to copolymerize these monomers in the absence of compatibilizing reaction media often results in heterogeneous materials dominated by glassy regions formed by the polymerization of the acidic comonomers and softer domains comprising the polymerized (meth)acrylate monomers. Thus, (meth)acrylate copolymers having high levels of acidic comonomers have traditionally been made using either solvent or water-based polymerization methods.

Summary of the Invention

Briefly, in one aspect of the present invention an adhesive composition is provided comprising a blend of a hydrophilic pressure sensitive adhesive (PSA) (Component I) and a hydrophobic PSA (Component II). Suitable adhesive blend compositions of the present invention comprise a Component I to Component II weight ratio of from about 1:19 to about 19:1 (approximately 5/95 and 95/5 weight percent); preferable adhesive compositions comprise a Component I to Component II weight ratio of from about 1:9 to about 9:1 (approximately 10/90 and 90/10 weight percent); more preferable adhesive compositions comprise a Component I to Component II weight ratio of from about 1:4 to about 4:1 (approximately 20/80 and 80/20 weight percent); and most preferable adhesive compositions comprise a Component I to Component II weight ratio of from about 1:3 to about 3:1 (approximately 25/75 and 75/25 weight percent).

The present invention provides an adhesive composition comprising a blend of a hydrophilic PSA and a hydrophobic PSA, wherein the hydrophilic component comprises the polymerization product of (a) about 15 to about 85 parts by weight of an (meth)acrylate ester monomer wherein the (meth)acrylate ester monomer, when polymerized, has a glass transition temperature (T_g) of less than about 10°C; (b) about 85

WO 02/14448

PCT/US01/22417

to about 15 parts by weight of a hydrophilic acidic comonomer; and (c) at least about 10 parts based on 100 parts of the sum of components (a) + (b) of a non-reactive plasticizing agent and wherein the hydrophobic component is an elastomer or thermoplastic elastomer including but not limited to styrene block copolymers (e.g., linear, radial, tapered, star)

- 5 consisting of copolymerized styrene and isoprene, butadiene or ethylene-butylene; polyisoprene; polybutadiene; polyisobutylene; butyl rubber; styrene-butadiene rubber; natural rubber; and poly- α -olefins (e.g., polyhexene, polyoctene and propylene-hexene).

Inherently tacky elastomers and thermoplastic elastomers do not require the addition of a tackifying resin or plasticizer, although tackifying resins and plasticizers 10 could be added to the elastomers or thermoplastic elastomer. On the other hand, tackifying resins and/or plasticizers are added to non-tacky elastomers and thermoplastic elastomers to provide the hydrophobic adhesive (Component II). Preferably, when used, tackifying resins and plasticizers are soluble in the elastomers or thermoplastic elastomers of Component II.

- 15 Potential additives that may be added to Component I, Component II, or to the blend of components I and II include initiators, chain transfer agents, pigments, fillers, medicinal additives, hollow or solid microspheres (expandable and non-expandable), as well as compatibilizing agents including block copolymers and homopolymers.

In another aspect, adhesive coated articles are provided, such as medical tapes, 20 pavement marking tapes, labels, duct tapes, masking tapes, and other articles useful for dry- and wet-surfaces, such as wound dressings, and surgical drapes.

Advantageously, the blend of hydrophilic PSAs with hydrophobic PSAs provides 25 for an improved balance of adhesion performance to both dry and wet surfaces, particularly for skin surfaces. Preferably, as measured by the Test Protocols described herein, the adhesive articles of the present invention have an initial (T_0) adhesion to wet skin and to dry skin of at least about 0.8 N/dm and no greater than about 8.0 N/dm; and have an extended (24 to 48 hours, T_{24-48}) of no greater than about 15 N/dm. Further, the adhesive compositions of the present invention may also have an initial peel adhesive 30 (bond between the adhesive layer and the testing surface) to stainless steel underwater that is at least 16 N/dm, while the two-bond (bond between the adhesive layer and the substrate) is at least 25 N/dm.

WO 02/14448

PCT/US01/22417

In another aspect of the present invention, a method of using the adhesive blends of the present invention is provided comprising the steps of: (a) applying a layer of the adhesive blend to a predetermined thickness onto a substrate, and (b) applying the layered substrate onto a wet or dry surface. Further, the wet or dry surface is wet or dry skin.

- 5 In yet another aspect of the present invention, a pressure sensitive adhesive article is provided comprising a substrate and a pressure sensitive adhesive composition disposed thereon, wherein the pressure sensitive adhesive composition comprises a blend of (I) a hydrophilic pressure sensitive adhesive and (II) a hydrophobic pressure sensitive adhesive, wherein the substrate is selected from the group of cloth, metallized foil, metallized film, 10 polymeric film, nonwoven polymeric material, paper, foam, and combinations thereof.

- 10 As used herein in this application:
“pressure-sensitive adhesive” or “PSA” refers to a viscoelastic material that possesses the following properties: (1) aggressive and permanent tack, (2) adherence with no more than finger pressure, (3) sufficient ability to hold onto a substrate, and (4) 15 sufficient cohesive strength to be removed cleanly from the substrate;

“hydrophilic adhesive” refers to a material that exhibits pressure-sensitive adhesive properties when adhered to a wet substrate. Hydrophilic adhesives may or may not demonstrate pressure-sensitive adhesive properties under dry conditions;

20 “(meth)acrylate monomers” are acrylic acid esters or methacrylic acid esters of non-tertiary alcohols, the alcohols preferably having about 4 to 12 carbon atoms;

“hydrophilic acidic comonomers” are water soluble ethylenically unsaturated, free radically reactive monomers having carboxylic, sulfonic or phosphonic acid functionality and are copolymerizable with the (meth)acrylate monomers;

25 “compatible” when referring to plasticizing agents (as used in Component I) means plasticizing agents that:

- 1) exhibit no gross phase separation from the hydrophilic adhesive when present in the prescribed amounts,
- 2) once mixed with the hydrophilic adhesive, do not significantly phase separate from the hydrophilic adhesive upon aging,
- 30 3) function as a rheological modification agent for the hydrophilic adhesive, such that this plasticized adhesive exhibits pressure-sensitive properties as defined above, and

WO 02/14448

PCT/US01/22417

- 4) promote high conversion polymerization, that is greater than 98% polymerization of the comonomers;
- “non-reactive” refers to plasticizing agents that do not contain free radically reactive ethylenically unsaturated groups that could co-react with the comonomers or
- 5 functionalities that significantly inhibit the polymerization of these monomers;
- “non-volatile” refers to plasticizing agents that, when present in the hydrophilic adhesive, generate less than 3% VOC (volatile organic content). The VOC content can be determined analogously to ASTM D 5403-93 by exposing the coated hydrophilic adhesive to 100°± 5°C in a forced draft oven for 1 hour. If less than 3% plasticizing agent
- 10 is lost from the plasticized pressure-sensitive adhesive, then the plasticizing agent is considered “non-volatile”;
- “solventless” refers to hydrophilic adhesive polymerizable mixtures that are essentially 100% solid systems. Usually, such polymerizable mixtures have no more than about 5% organic solvents or water, more typically no more than about 3% organic
- 15 solvents or water. Most typically, such polymerizable mixtures are free of organic solvents and water.

Description of the Preferred Embodiment(s)

Adhesives blends of the present invention uniquely balance dry- and wet-surface adhesion characteristics and comprise a hydrophilic PSA (Component I) and a

20 hydrophobic PSA (Component II). The adhesive blends can optionally include additives.

Component I - Hydrophilic Pressure Sensitive Adhesive

Component I comprises a hydrophilic wet-stick polyacrylate PSA comprising the polymerization product of: at least one (meth)acrylate monomer, at least one hydrophilic acidic comonomer, and at least one plasticizing agent. Furthermore, the polymerizable

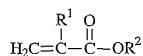
25 mixture typically contains additional additives, including initiators, chain transfer agents, and/or other additives, such as pigments, glass or polymeric bubbles or beads (which may be expanded or unexpanded), fibers, reinforcing agents, hydrophobic or hydrophilic silica, toughening agents, fire retardants, antioxidants, finely ground polymeric particles such as polyester, nylon, and polypropylene, and stabilizers.

WO 02/14448

PCT/US01/22417

(Meth)acrylate Monomer

The hydrophilic PSAs used as a component of the adhesive blends of the present invention contain at least one monofunctional unsaturated monomer selected from the group consisting of (meth)acrylate esters of non-tertiary alkyl alcohols, the alkyl groups of which preferably comprise from about 4 to about 12 carbon atoms, more preferably about 4 to about 8 carbon atoms; and mixtures thereof. Preferred (meth)acrylate monomers have the following general Formula (I):



Formula (I)

- 10 wherein R¹ is H or CH₃. R² is selected from linear or branched hydrocarbon groups and may contain one or more heteroatoms. The number of carbon atoms in the hydrocarbon group is preferably about 4 to about 12, and more preferably about 4 to about 8.

Examples of suitable (meth)acrylate monomers useful in the present invention include, but are not limited to, n-butyl acrylate, decyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, hexyl acrylate, isoamyl acrylate, isodecyl acrylate, isononyl acrylate, isoctyl acrylate, lauryl acrylate, 2-methyl butyl acrylate, 4-methyl-2-pentyl acrylate, ethoxy ethoxyethyl acrylate and mixtures thereof. Particularly preferred are n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, isoctyl acrylate, lauryl acrylate, and mixtures thereof.

Hydrophilic Acidic Comonomer

- 20 Useful hydrophilic acidic comonomers include, but are not limited to, those selected from ethylenically unsaturated carboxylic acids, ethylenically unsaturated sulfonic acids, ethylenically unsaturated phosphonic acids, and mixtures thereof. Examples of such comonomers include those selected from acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, fumaric acid, crotonic acid, citraconic acid, maleic acid, β-carboxyethyl acrylate, 2-sulfoethyl methacrylate, styrene sulfonic acid, 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, vinyl phosphonic acid, and the like, and mixtures thereof. Particularly preferred hydrophilic acidic monomers are ethylenically unsaturated carboxylic acids, most preferably, acrylic acid.
- 25 Minor amounts (e.g., not greater than about 10% by weight) of monomers copolymerizable with both the (meth)acrylate monomers and hydrophilic acidic monomers

WO 02/14448

PCT/US01/22417

can be used. Examples of such monomers include (meth)acrylamides, vinyl esters and N-vinyl lactams.

The copolymerizable mixture used to make the hydrophilic adhesive comprises, based upon 100 parts by weight total, about 15 to about 85 parts by weight of at least one (meth)acrylate monomer and about 85 to about 15 parts by weight of a hydrophilic acidic comonomer. Preferably, the copolymerizable mixture comprises about 20 to about 80 parts by weight of at least one (meth)acrylate monomer and about 80 to about 20 parts by weight of a hydrophilic acidic comonomer. More preferably, the copolymerizable mixture comprises about 40 to about 60 parts by weight of at least one (meth)acrylate monomer and about 60 to about 40 parts by weight of a hydrophilic acidic comonomer. The ratio of each comonomer in the hydrophilic adhesive can be chosen to optimize the performance.

Plasticizing Agent

Useful plasticizing agents are compatible with the starting monomers and the resultant polymers of the hydrophilic pressure sensitive adhesive, such that once the plasticizing agent is mixed with the monomers or the resulting polymers, the plasticizing agent does not phase separate. By "phase separation" or "phase separate", it is meant that by differential scanning calorimetry (DSC) no detectable thermal transition, such as a melting or glass transition temperature, can be found for the pure plasticizing agent in the wet stick adhesive composition.

Preferably, the plasticizing agent is non-volatile and non-reactive. Particularly useful plasticizing agents include polyalkylene oxides having weight average molecular weights of about 150 to about 5,000, preferably of about 150 to about 1,500, such as polyethylene oxides, polypropylene oxides, polyethylene glycols, and copolymers thereof; alkyl or aryl functionalized polyalkylene oxides, such as PYCAL 94 (a phenyl ether of polyethylene oxide, commercially available from ICI Chemicals); benzoyl functionalized polyethers, such as Benzoflex 400 (polypropylene glycol dibenzoate, commercially available from Velsicol Chemicals) and monomethyl ethers of polyethylene oxides, and mixtures thereof. Examples of other useful plasticizing agents include CARBOWAX™ MPEG 550, a methoxypolyethylene glycol plasticizer having a molecular weight of approximately 550 and available from Union Carbide Corp.; Polyol PPG 1025, a polypropylene glycol plasticizer having a molecular weight of approximately 1025 and available from Lyondell Chemical Worldwide, Inc.; Polyol PPG 425, a polypropylene

WO 02/14448

PCT/US01/22417

glycol plasticizer having a molecular weight of approximately 425 and available from Lyondell Chemical Worldwide, Inc.; and PLURONIC™ 25R4, an ethylene oxide/propylene oxide block copolymer plasticizer available from BASF Company.

The plasticizing agent can be used in amounts of at least about 10 pph (parts by weight per 100 parts of the (meth)acrylate monomers and hydrophilic acidic comonomers). Typically, the plasticizing agent is present in the adhesive in amounts from about 15 to 100 pph. Preferably, the plasticizing agent is present in amounts from about 20 to 80 pph. The amount of plasticizer required depends upon the type and ratios of the (meth)acrylate monomers and hydrophilic acidic comonomers employed in the polymerizable mixture and the chemical class and molecular weight of the plasticizing agent.

Additives

A. Initiators

A free radical initiator is preferably added to aid in the copolymerization of (meth)acrylate comonomers and acidic comonomers. The type of initiator used depends on the polymerization process. Photoinitiators which are useful for polymerizing the polymerizable mixture monomers include benzoin ethers such as benzoin methyl ether or benzoin isopropyl ether, substituted benzoin ethers such as 2-methyl-2-hydroxypropiophenone, aromatic sulfonyl chlorides such as 2-naphthalenesulfonyl chloride, and photoactive oxides such as 1-phenyl-1,1-propanedione-2-(o-ethoxycarbonyl)oxime. Examples of commercially available photoinitiators are IRGACURE™ 651 (2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethane-1-one) and IRGACURE™ 184 (a hydroxycyclohexyl phenyl ketone), both commercially available from Ciba-Geigy Corporation. Generally, the photoinitiator is present in an amount of about 0.005 to 1 weight percent based on the weight of the copolymerizable monomers. Examples of suitable thermal initiators include AIBN (2,2'-azobis(isobutyronitrile), hydroperoxides, such as tert-butyl hydroperoxide, and peroxides, such as benzoyl peroxide and cyclohexane peroxide.

B. Chain transfer agents

Preferably, the polymerizable mixture also includes a chain transfer agent to control the molecular weight of the polymerized compositions. Chain transfer agents are

WO 02/14448

PCT/US01/22417

materials that regulate free radical polymerization and are generally known in the art. Suitable chain transfer agents include halogenated hydrocarbons such as carbon tetrabromide; sulfur compounds such as lauryl mercaptan, butyl mercaptan, ethanethiol, isoctylthioglycolate (IOTG), 2-ethylhexyl thioglycolate, 2-ethylhexyl mercaptopropionate, 2-mercaptoimidazole, and 2-mercaptoethyl ether and mixtures thereof.

The amount of chain transfer agent that is useful depends upon the desired molecular weight and the type of chain transfer agent. The chain transfer agent is typically used in amounts from about 0.001 part to about 10 parts by weight per 100 parts of total monomer, and preferably from about 0.01 part to about 0.5 part, and most preferably from about 0.02 part to about 0.20 part.

C. Other additives

Other additives can be included in the polymerizable mixture to change the properties of the adhesive. Such additives include fillers, pigments, chemical or physical blowing agents, anti-microbials, antibiotics, medicinal additives, glass or polymeric bubbles or beads (which may be expanded or unexpanded), fibers, reinforcing agents, hydrophobic or hydrophilic silica, toughening agents, fire retardants, antioxidants, finely ground polymeric particles such as polyester, nylon, and polypropylene, and stabilizers. Crosslinking agents could also be added, such as copolymerizable mono-ethylenically unsaturated aromatic ketone comonomers free of ortho-aromatic hydroxyl groups such as those disclosed in U.S. Patent No. 4,737,559. Specific examples of useful crosslinking agents include para-acryloxybenzophenone, para-acryloxyethoxybenzophenone, para-N-(methylacryloxyethyl)-carbamoylethoxybenzophenone, para-acryloxyacetophenone, ortho-acrylamidoacetophenone, acrylated anthraquinones, and the like. A preferred crosslinking agent is acryloyloxybenzophenone. When used, additives are added in amounts sufficient to affect the desired end properties, as known to those skilled in the art.

Methods

A method for preparing a hydrophilic pressure sensitive adhesive comprises the steps of:

30 (a) combining a polymerizable mixture comprising:

WO 02/14448

PCT/US01/22417

- (i) about 15 to about 85 parts by weight of an (meth)acrylate ester monomer wherein the (meth)acrylate ester monomer, when homopolymerized, has a Tg of less than about 10°C;
- 5 (ii) about 85 to about 15 parts by weight of a hydrophilic acidic comonomer; and
- (iii) at least about 10 parts based on 100 parts of the sum of components (a) + (b) of a non-reactive plasticizing agent; and
- (b) polymerizing the polymerizable mixture to form a pressure sensitive adhesive that adheres to wet substrate surfaces.
- 10 An alternative method for preparing a hydrophilic pressure sensitive adhesive comprises the steps of:
- (a) combining a polymerizable mixture comprising:
- (i) about 15 to about 85 parts by weight of an (meth)acrylate ester monomer wherein the (meth)acrylate ester monomer, when homopolymerized, has 15 a Tg of less than about 10°C;
- (ii) about 85 to about 15 parts by weight of a hydrophilic acidic comonomer; and
- (iii) at least about 10 parts based on 100 parts (a) + (b) of a non-reactive plasticizing agent;
- 20 (b) enveloping the polymerizable mixture in a packaging material; and
- (c) exposing the enveloped polymerizable mixture to radiation sufficient to polymerize the polymerizable mixture and to form a pressure sensitive adhesive that adheres to wet substrate surfaces .
- Yet another method for preparing a hydrophilic pressure sensitive adhesive 25 comprises the steps of:
- (a) preparing a prepolymeric syrup comprising:
- (i) about 15 to about 85 parts by weight of an (meth)acrylate ester monomer wherein the (meth)acrylate ester monomer, when homopolymerized, has a Tg of less than about 10°C; and
- 30 (ii) about 85 to about 15 parts by weight of a hydrophilic acidic comonomer;

WO 02/14448

PCT/US01/22417

- (b) combining the prepolymeric syrup with at least about 10 parts based on 100 parts of the sum of components (i) + (ii) of a non-reactive plasticizing agent to form a polymerizable mixture; and
- (c) exposing the polymerizable mixture to radiation sufficient to polymerize 5 the polymerizable mixture and to form a pressure sensitive adhesive that adheres to wet substrate surfaces.

Polymerization Processes

Polymerization methods, such as the continuous free radical polymerization method described in U.S. Patent Nos. 4,619,979 and 4,843,134; the essentially adiabatic 10 polymerization methods using a batch reactor described in U.S. Patent No. 5,637,646; and, the methods described for polymerizing packaged polymerizable mixtures described in U.S. Patent No. 5,804,610 may be utilized to prepare the polymers.

Polymerization can also be effected by exposure to ultraviolet (UV) radiation as described in U.S. Patent No. 4,181,752.

15 Component II - Hydrophobic Pressure Sensitive Adhesive

Component II comprises a hydrophobic PSA that includes an elastomer or thermoplastic elastomer and, optionally, a tackifying resin and/or plasticizer.

Thermoplastic Elastomer

Thermoplastic elastomeric materials are generally defined as materials that behave 20 as elastomers at ambient temperatures, but are thermoplastic at elevated temperatures where they can be molded and remolded. Thermoplastic elastomeric materials useful in the present invention include, for example, linear, radial, star and tapered styrene-isoprene block copolymers such as Kraton™ D 1107 and Kraton™ D1113, both available from Shell Chemical Co., Houston, TX; EUROPRENE™ SOL TE 9110, available from 25 EniChem Elastomers Americas, Inc., Houston, TX; linear styrene-(ethylene-butylene) block copolymers such as Kraton™ G1657, available from Shell Chemical Co.; linear styrene-(ethylene-propylene) block copolymers such as Kraton™ G1701, available from Shell Chemical Co.; linear, radial, and star styrene-butadiene block copolymers such as Kraton™ D 1118X, available from Shell Chemical Co.; EUROPRENE™ SOL TE 6205; 30 available from EniChem Elastomers Americas, Inc.; polyetheresters, such as HYTREL™ G3548, available from DuPont; poly-alpha-olefin-based thermoplastic elastomeric

WO 02/14448

PCT/US01/22417

materials such as those represented by the formula -(CH₂-CHR)-, where R is an alkyl group containing 2 to 10 carbon atoms; and poly-alpha-olefins based on metallocene catalysis, such as ENGAGETM EG8200, an ethylene/poly-alpha-olefin copolymer available from Dow Plastics Co., Midland, MI.

5 **B. Elastomer**

Elastomeric materials are materials that generally form one phase at 21°C, have a glass transition temperature less than about 0°C, and exhibit elastic properties. Elastomers are among the group of polymers that can easily undergo very large, reversible elongations (up to 500 to 1000%) at relatively low stresses. Elastomeric materials useful in the present 10 invention include, for example, natural rubbers such as CV-60, a controlled viscosity grade, and SMR-5, a ribbed smoked sheet rubber; butyl rubbers, such as Exxon Butyl 268 available from Exxon Chemical Co.; synthetic polyisoprenes such as KratonTM IR305, available from Shell Chemical Co.; NATSYNTM 2210, available from Goodyear Tire and Rubber Co.; ethylene-propylenes; polybutadienes; polyisobutylenes, such as 15 VISTANEXTM MM L-80, available from Exxon Chemical Co.; and styrene-butadiene random copolymer rubbers such as AMERIPOLTM 1011A, available from BF Goodrich, Akron, OH.

15 **C. Tackifying Resin or Plasticizer**

Optionally, these thermoplastic elastomeric or elastomeric materials can be 20 modified with tackifying resins or plasticizers. The tackifying resins or plasticizers may or may not be miscible with Component I. A tackifying resin or plasticizer, when present generally comprises about 5 to 300 parts by weight, more typically up to about 200 parts by weight, based on 100 parts by weight of the elastomer or the thermoplastic elastomer. Useful examples of tackifying 25 resins suitable for the invention include but are not limited to liquid rubbers, aliphatic and aromatic hydrocarbon resins, rosin, natural resins such as dimerized or hydrogenated balsams and esterified abietic acids, polyterpenes, terpene phenolics, phenol-formaldehyde resins, and rosin esters. Preferred tackifying resins include EscorezTM 1310LC available from Exxon Chemical Co. and WingtackTM 95 available from Goodyear Tire and Rubber 30 Co. Useful examples of plasticizers include but are not limited to polybutene, paraffinic oils, naphthenic oils, petrolatum, and certain phthalates with long aliphatic side chains such as ditridecyl phthalate.

WO 02/14448

PCT/US01/22417

Additives

Additives such as pigments, fillers, medicinals (e.g., antimicrobials and other biologically active agents), crosslinkers, and antioxidants may be used in the adhesive blends of the present invention. Examples of fillers include but are not limited to 5 inorganic fillers such as zinc oxide, alumina trihydrate, talc, titanium dioxide, aluminum oxide and silica. Other additives such as amorphous polypropylene or various waxes may also be used. Pigments and fillers may be incorporated into the adhesive blend in order to manipulate the properties of the adhesive according to its intended use. Radiation crosslinkers such as benzophenone, derivatives of benzophenone, and substituted 10 benzophenones may be added to the adhesive blends of the invention. Finally, antioxidants may be used to protect against severe environmental aging caused by ultraviolet light or heat. Antioxidants include, for example, hindered phenols, amines, and sulfur and phosphorous hydroxide decomposers. A preferred antioxidant is IRGANOXTM 1010 available from Ciba-Geigy Corp.

15 Method of Making the Adhesive Blends

Although Components I and II are preferably blended and coated using melt extrusion techniques or by solvent coating, blending can be done by any method that results in a substantially homogeneous distribution of Components I and II.

If a hot melt coating is desired, a blend is prepared by melt mixing the components 20 in the molten or softened state using devices that provide dispersive mixing, distributive mixing, or a combination of dispersive and distributive mixing. Both batch and continuous methods of blending may be used. Examples of batch methods include BrabenderTM or BanburyTM internal mixing, and roll milling. Examples of continuous methods include single screw extruding, twin screw extruding, disk extruding, 25 reciprocating single screw extruding, and pin barrel single screw extruding. The continuous methods can include both distributive elements such as cavity transfer elements such as CTMTM, available from RAPRA Technology, Ltd., Shrewsbury, England, pin mixing elements, and static mixing elements and dispersive elements such as Maddock mixing elements or Saxton mixing elements.

30 An example of a batch process is the placement of a portion of the blend between the desired substrate to be coated and a release liner, pressing this composite structure in a

WO 02/14448

PCT/US01/22417

heated platen press with sufficient temperature and pressure to form a pressure-sensitive coating of the desired thickness and cooling the resulting coating.

Continuous forming methods include drawing the pressure-sensitive adhesive composition out of a film die and subsequently contacting a moving plastic web or other suitable substrate. A related continuous method involves extruding the pressure-sensitive adhesive composition and a coextruded backing material from a film die and subsequently cooling to form a pressure-sensitive adhesive tape.

Other continuous forming methods involve directly contacting the pressure-sensitive adhesive blend to a rapidly moving plastic web or other suitable substrate. In this method, the pressure-sensitive adhesive blend can be applied to the moving web using a die having flexible die lips such as a reverse orifice-coating die. After forming, the pressure-sensitive adhesive coatings are solidified by quenching using both direct methods, such as chill rolls or water baths, and indirect methods, such as air or gas impingement.

15 Optionally, Components I and II are blended and coated using solvent blending and solvent coating techniques. However, it is preferable that Components I and II be substantially soluble in the solvents used. Mixing can be done by any method that results in a substantially homogeneous distribution of Component I and Component II.

Laminate Constructions - Substrates

20 The adhesive blends of the present invention are useful to prepare adhesive coated articles. The present invention provides adhesives that are skin-compatible and thus are particularly suitable for medical applications, such as surgical tapes and drapes, bandages, athletic tapes, wound dressings and the like. The adhesive blends may be coated onto any backing suitable for medical applications including occlusive (substantially non-breathable) and non-occlusive backings (breathable). Occlusive backings are also known as low porosity backings. Nonlimiting examples of occlusive backings include films, foams and laminates thereof. Nonlimiting examples of non-occlusive backings include woven substrates, knit substrates, nonwoven substrates such as hydroentangled materials or melt blown webs, foams and thermally embossed nonwoven substrates.

25 The coated adhesive blends of the present invention can be crosslinked by exposure to ultraviolet radiation from, for example, medium pressure mercury arc lamps, or by exposure to an electron beam (e-beam). For example, coated adhesive blends can be

WO 02/14448

PCT/US01/22417

irradiated with E-beam radiation at a level of 2 Mrad dosage at 175 kV directly after and in-line with the coating process using an ELECTOCURTAIN™ CB-175 electron beam system available from Energy Sciences, Inc., Wilmington, MA.

This invention is further illustrated by the following examples that are not intended 5 to limit the scope of the invention. In the examples, all parts, ratios and percentages are by weight unless otherwise indicated. The following test methods were used to evaluate and characterize the adhesive compositions and blends produced in the examples. All materials are commercially available, for example from Aldrich Chemicals, unless otherwise indicated or described.

10

*Examples**Test Protocols**Adhesion to Steel*

Adhesion to steel was determined without any sample dwell on the steel according to this procedure. Tape samples were cut into 2.5-cm by 30.5-cm strips. The samples were 15 adhered to the center of a cleaned steel surface (cleaned with 50% n-heptane/50% isopropyl alcohol) adhesive side down, so that 12.7 to 17.8 cm of sample extended beyond the steel surface. The tape was rolled once in each direction with a 2.0-kg roller at a rate approximately 5.1 cm per second. The free end of the sample was then doubled back on itself and approximately 2.5 cm was peeled from the steel plate. The end of the panel 20 from which the sample had been removed was placed in the lower jaw of an Instron tester. The free end was folded to form a small tab and was placed in the upper jaw as above. The sample was mechanically removed from the plate by activating the Instron at a crosshead speed of 30.5 cm per minute and data were recorded. The average of three peel values were reported in units of Newtons/decimeter (N/dm).

25 *Adhesion to Dry and Wet Skin*

Initial skin adhesion (T_0) and adhesion after varying dwell times (T_{24} , T_{48}) was measured by applying tape samples to wet and dry skin of human subjects. For dry skin adhesion testing, two samples (one for T_0 and one for T_{24} or T_{48}), each measuring 2.5-cm wide by 7.6-cm long, were applied to the back of each of six human subjects. The subjects 30 were placed in a prone position with arms at their sides and heads turned to one side.

WO 02/14448

PCT/US01/22417

Samples were applied without tension or pulling of skin to both sides of the spinal column with the length of each sample positioned at a right angle to the spinal column.

For initial (T_0) wet skin adhesion testing, samples were applied in the manner described above to skin which had been sprayed with a measured amount of water (about 5 20 microliters), so that the skin was visibly wet, immediately before application of the sample.

The samples were pressed into place with a 2-kg roller moved at a rate of approximately 2.5 cm/sec with a single forward and reverse pass. No manual pressure was applied to the roller during application.

10 The samples were then removed five minutes (T_0 wet or dry), or 24 or 48 +/- 2 hours (T_{24}/T_{48}) after application at a removal angle of 180° and at a removal rate of 15 cm/min using a conventional adhesion tester equipped with a 11.3-kg test line attached to a 2.5-cm clip. The clip was attached to the edge of the sample furthest from the spinal column by manually lifting about 1 cm of the sample from the skin and attaching the clip 15 to the raised edge. The adhesion tester was a strain gauge mounted on a motor-driven carriage.

15 The measured force required to effect removal of each tape sample was reported (as an average of 6 sample replications) in Newtons per dm. Preferably, initial adhesion to wet or dry skin is at least 0.8 N/dm and no greater than 8.0 N/dm. Extended (i.e., 24 to 48 20 hours) adhesion is preferably no greater than 15 N/dm.

Porosity

Porosity was evaluated by a procedure wherein the time (in seconds) necessary for an inner cylinder of a Gurley densometer to force 100 cc of air through a 25-mm circular sample of the sample is determined in a manner analogous to that described in ASTM 25 D737-75. Samples with Gurley porosity values of >100 sec are considered occlusive.

Moisture Vapor Transmission Rate (MVTR)

MVTR was evaluated in a manner analogous to that described in ASTM E 96-80 at 40°C and expressed in grams transmitted per square meter per day (g/m²/24 hr). A tape 30 sample must exhibit an MVTR value of not less than 500 g/m²/24 hr to be considered permeable to water vapor.

WO 02/14448

PCT/US01/22417

Two-Bond Adhesion

The two-bond adhesion method was used to measure the force necessary to remove a pressure sensitive adhesive coating from its backing. Specimens were cut into 2.5-cm wide x 20-cm long strips. Using a clean steel plate, a 5-cm wide strip of double-coated adhesive tape (3M Brand Double Stick Tape, 3M Co., St. Paul, MN) with liner removed was centered and attached to the plate. With its adhesive side face-up, a tape specimen was applied to the double-coated tape. A 24-cm long x 1.27-cm wide strip of a test tape (ScotchTM No. 56 Electrical Tape, 3M Co.) was then centered and applied adhesive side down onto the tape specimen. The construction was then rolled down by 1 pass of a 2.0-kg roller at a rate of 230 cm/min. The remaining length of the test tape (approximately 4 cm) was then secured to a stationary load cell such that with the movement of the carriage, a 180° peel angle would be attained. The carriage moved at a rate of 230 cm/min. The force required to remove the adhesive from the tape specimen was reported in Newtons/decimeter (average of 2 replicas) and observations of any tape adhesion failures were noted.

Peel Adhesion to Glass (21°C and 4°C) and Stainless Steel (21°C)

The peel adhesion method was used to measure the force required to remove an adhesive-coated sample from a test substrate surface at a specific angle and rate of removal. The room temperature peel adhesion was measured at 21°C and 50% RH against either a clean glass or stainless steel plate. A tape sample (1.25-cm wide x 15-cm long) was adhered to the test substrate using one pass of 2.1-kg rubber-faced roller and tested using a Model 3M90 Slip/Peel tester (IMASS, Inc., Accord, MA) at an angle of 180° and a rate of 229 cm/min. For 4°C peel adhesion to glass, tape samples were conditioned at 4°C for 24 hours before testing. Two replicas were run and an average result was recorded in N/dm.

Shear to Stainless Steel (SS)

Shear strength, as determined by holding time, was measured for adhesive-coated tape samples against a clean stainless steel substrate. A tape sample (12.5-cm wide x 25-cm long) was conditioned for greater than 24 hours at approximately 21°C and 50% RH and adhered to the steel substrate surface using four passes of a 2.1-kg rubber-faced roller. The taped substrate was placed in a vertical holding rack, a static 500-gram load was

WO 02/14448

PCT/US01/22417

attached to the tape at an angle of 180°, and the time for the load to drop was measured in minutes. For those samples still adhering to the substrate after 4000 minutes, the test was discontinued. Two replicas were run and an average result was recorded in minutes.

Under-Water Adhesion to SS (1.0-Minute and 960-Minute Dwell Times)

5 The under-water peel adhesion method was used to measure the force required to remove an adhesive-coated sample from an under-water test substrate surface at a specific angle and rate of removal. A tape sample (1.25-cm wide x 15-cm long) was conditioned for greater than 24 hours at approximately 21° C and 50% relative humidity. The adhesive side of the sample was immersed in water for 1.0 minute and then rolled down using one
10 pass of a 2.1-kg rubber-faced roller on a clean stainless steel (SS) plate under about a 2.5-cm thick layer of water. After a defined under-water dwell time of 1.0 or 960 minutes, the tape sample was tested using a Model 3M90 Slip/Peel tester (from IMASS, Inc.) at an angle of 180° and at a peel rate of 229 cm/min at a temperature of approximately 21° C and 50% RH. Two replicas were run at each dwell time and the average results were
15 recorded in N/dm.

Glossary

2EHA	2-ethylhexyl acrylate
AA	acrylic acid
IOA	isooctyl acrylate
20 MPEG 550	CARBOWAX MPEG 550 is a methoxypolyethylene glycol plasticizer having a molecular weight of approximately 550 (commercially available from Union Carbide Corp., Tarrytown, NY)
PPG 1025	Polyol PPG 1025 is a polypropylene glycol plasticizer having a molecular weight of approximately 1025 (commercially available from Lyondell Chemical Worldwide, Inc., Houston, TX)
25 PPG 425	Polyol PPG 425 is a polypropylene glycol plasticizer having a molecular weight of approximately 425 (commercially available from Lyondell Chemical Worldwide, Inc.)
30	

WO 02/14448

PCT/US01/22417

25R4	PLURONIC™ 25R4 is an ethylene oxide/propylene oxide block copolymer plasticizer (commercially available from BASF Company, Parsippany, NJ)
PYCAL™ 94	a polyethylene oxide phenyl ether plasticizer (commercially available from ICI Chemicals, Inc., Wilmington, DE)
5 Kraton™ D1107	a styrene-isoprene copolymer thermoplastic elastomer containing 14 wt.% polystyrene and 86 wt.% polyisoprene (commercially available from Shell Chemical Co., Houston, TX)
10 Kraton™ D1113	a styrene-isoprene copolymer thermoplastic elastomer containing 16 wt.% polystyrene and 84 wt.% polyisoprene (commercially available from Shell Chemical Co.)
NATSYN™ 2210	a synthetic polyisoprene rubber (commercially available from Goodyear Tire and Rubber Co., Akron, OH)
15 IR305	Kraton™ IR305, a synthetic polyisoprene rubber (commercially available from Shell Chemical Co.)
Elastomer A	Styrene/isoprene block copolymer having a styrene content of 9.4 % by weight as described for Polymer B in Table 2 of U.S. Pat. No. 5,296,547 (Nestegard et al.)
20 Escorez™ 1310 LC	a tackifier aliphatic resin (commercially available from Exxon Chemical Co., Houston, TX)Wingtack™ 95 a tackifier of a synthetic polyterpene resin (commercially available from Goodyear Tire and Rubber Co., Akron, OH)
COMP A	PS-PVPy (5%) compatabilizer made of poly(styrene-co-vinylpyridine) with 5% vinylpyridine (PVPy) block was made similar to the procedure described for Compatibilizer B in U.S. patent application No.09/499,831 (Cernohous, et al), except in zone 4, purified 4-vinylpyridine was added (at a rate of 7.5 g/min instead of 15.0 g/min)
25	
30 COMP B	PS-PVPy (30%) compatabilizer made of poly(styrene-co-vinylpyridine) with 30% vinylpyridine (PVPy) block was made similar to the procedure described for Compatibilizer

WO 02/14448

PCT/US01/22417

	B in U.S. patent application No.09/499,831 (Cernohous, et al), except in zone 4, purified 4-vinylpyridine was added (at a rate of 45.0 g/min instead of 15.0 g/min)
5	IRGANOX™ 1010 an antioxidant, tetrakis[methylene-3-(3',5'-di- <i>tert</i> -butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate]methane (commercially available from Ciba-Geigy Corp., Switzerland)
10	IRG 184 IRGACURE™ 184, a hydroxycyclohexyl phenyl ketone photoinitiator (commercially available from Ciba-Geigy Corp., Switzerland)
15	IRG 651 IRGACURE™ 651(2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethane-1-one) photoinitiator (commercially available from Ciba-Geigy Corp., Switzerland)
	IOTG a chain transfer agent, isooctyl thioglycolate (commercially available from Hampshire Chemical, a subsidiary of the Dow Chemical Company, Lexington, MA)

Hydrophilic Adhesive Starting Materials

The compositions of the hydrophilic, wet-stick, polyacrylate adhesives (PAA) used to prepare the adhesive blends of the invention are provided in Table 1. Adhesives PAA-1 to PAA-11 were prepared by a solventless polymerization process and packaged in acrylic pouches as described in Examples 1-13 of U.S. patent application Ser. No. 09/367,455.

The UV exposure time was 9 minutes.

A traditional, nonhydrophilic, non wet-stick, polyacrylate PSA (CA-1) was used to prepare an adhesive blend as a comparative example. CA-1 is an IOA/methacrylic acid (MAA) 96/4 copolymer PSA, prepared as described in US Pat. No. 4,833,179 (Young et al).

Table I

Hydrophilic Polyacrylate Adhesives (PAA)							
Adhesive No.	Acrylate	Parts	AA (Parts)	Plasticizer	Parts	IOTG (Parts)	IRG 184 (Parts)
PAA-1	IOA	38	28	MPEG 550	34	0.07	0.15
PAA-2	IOA	35	30	MPEG 550	35	0.07	0.15
PAA-3	IOA	37	31.5	MPEG 550	31.5	0.07	0.15
PAA-4	IOA	34	33	MPEG 550	33	0.07	0.15
PAA-5	IOA	36	31	MPEG 550	33	0.07	0.25
PAA-6	2EHA	30	30	MPEG 550	40	0.03	0.50
PAA-7	2EHA	25	25	PPG 1025	50	0.03	0.50
PAA-8	2EHA	25	25	PPG 425	50	0.03	0.50
PAA-9	2EHA	65	15	25R4	20	0.05	0.50
PAA-10	2EHA	29.4	29.4	PYCAL 94	41.2	0.03	0.15*
PAA-11	2EHA	30.3	30.3	PYCAL 94	39.4	0.03	0.15*

* IRG 651 was used in place of IRG 184 for Adhesive Nos. PAA-10 and PAA-11

Examples 1-27 and Comparative Examples 1-9

Adhesive Blends Prepared by Hot Melt Process

The adhesive blends of Examples 1-27 were prepared by combining together hydrophilic PAA, elastomer, and tackifier components according to the following procedure. The acrylic pouches of PAA were melted, masticated, and fed into barrel 7 of a fully intermeshing and co-rotating twin screw extruder (TSE) (Model ZSK 30, available from Werner & Pfleiderer, Ramsey, NJ, having a 30-mm diameter, 36 to 1 length to diameter and 12 barrel sections) using a 5.08-cm Bonnot extruder (available from the Bonnot Company, Uniontown, OH). The Bonnot temperatures were controlled between 76-93° C and fitted with a metering Zenith gear pump (available from Zenith Products Company, West Newton, MA). The elastomer component (e.g., Kraton™ D1107 or pre-pelletized Natsyn™ 2210) was dry-fed using a K-TRON™ gravimetric feeder (available from K-TRON™ International, Incorporated, Pitman, NJ) into an open port of barrel 1 of the TSE. The tackifying resin component (e.g., Escorez™ 1310 or Wingtack™ 95) was optionally dry-blended with an antioxidant (e.g., IRGANOX™ 1010). The tackifying resin (or blend of resin and antioxidant) was fed as a dry powder to open ports at barrels 3 and 5 using a K-TRON™ gravimetric feeder. After compounding in the TSE, the molten composition was discharged out of the TSE through a Zenith gear pump into a flexible hose and subsequent contacting die for coating on an appropriate backing material.

WO 02/14448

PCT/US01/22417

The wt.% of the individual components comprising these adhesives blends (Examples 1-27) plus Comparative Examples (CE) 1-7 that comprised 100% hydrophilic PAA, Comparative Example 8 that comprised only elastomer and tackifier (no polyacrylate), and Comparative Example 9 that comprised a blend of nonhydrophilic 5 polyacrylate, elastomer, and tackifier are provided in Table 2.

Table 2

Adhesive Blends						
Ex. No.	Hydrophilic PAA	Wt. %	Elastomer	Wt. %	Tackifier	Wt. %
CE-1	PAA-1	100	-	0	-	0
1	PAA-1	80	Kraton D1107	10	Escorez 1310LC	10
2	PAA-1	60	Kraton D1107	20	Escorez 1310LC	20
3	PAA-1	40	Kraton D1107	30	Escorez 1310LC	30
CE-2	PAA-3	100	-	0	-	0
4	PAA-3	80	Kraton D1107	10	Escorez 1310LC	10
5	PAA-3	60	Kraton D1107	20	Escorez 1310LC	20
6	PAA-3	40	Kraton D1107	30	Escorez 1310LC	30
CE-3	PAA-2	100	-	0	-	0
7	PAA-2	80	Natsyn 2210	12	Wingtack 95	8
8	PAA-2	50	Natsyn 2210	30	Wingtack 95	20
9	PAA-2	20	Natsyn 2210	48	Wingtack 95	32
CE-4	PAA-4	100	-	0	-	0
10	PAA-4	80	Natsyn 2210	12	Wingtack 95	8
11	PAA-4	50	Natsyn 2210	30	Wingtack 95	20
12	PAA-4	20	Natsyn 2210	48	Wingtack 95	32
13	PAA-2	80	Kraton D1107	10	Escorez 1310LC	10
14	PAA-2	80	Natsyn 2210	12	Wingtack 95	8
15	PAA-3	80	Kraton D1107	10	Escorez 1310LC	10
16	PAA-3	80	Natsyn 2210	12	Wingtack 95	8
CE-5	PAA-5	100	-	0	-	0
17	PAA-5	80	Kraton D1107	10	Escorez 1310LC	10
18	PAA-5	80	Natsyn 2210	12	Wingtack 95	8
19	PAA-6	50	IR305	25	Escorez 1310LC*	25
20	PAA-6	75	IR305	12.5	Escorez 1310LC*	12.5
21	PAA-7	50	IR305	25	Escorez 1310LC*	25
22	PAA-6	60	Kraton D1107	20	Escorez 1310LC	20
23	PAA-6	40	Kraton D1107	30	Escorez 1310LC	30
CE-6	PAA-8	100	Kraton D1113	0	Escorez 1310LC	0
24	PAA-8	25	Kraton D1113	37.5	Escorez 1310LC*	37.5
25	PAA-8	40	Kraton D1113	30	Escorez 1310LC*	30
CE-7	PAA-9	100	Kraton D1113	0	Escorez 1310LC	0
26	PAA-9	25	Kraton D1113	37.5	Escorez 1310LC*	37.5
27	PAA-9	40	Kraton D1113	30	Escorez 1310LC*	30

WO 02/14448

PCT/US01/22417

Adhesive Blends						
Ex. No.	Hydrophilic PAA	Wt. %	Elastomer	Wt. %	Tackifier	Wt. %
CE-8	-	0	IR305	50	Escorez 1310LC*	50
CE-9	CA-1	65	Kraton D1107	17.5	Escorez 1310LC*	17.5

*Examples 19, 20, 21, 24-27, CE-8, and CE-9 included IRGANOX™ 1010 antioxidant (1.0 wt.%) pre-blended with the tackifier component.

Examples 28-33 and Comparative Examples 10-11

5 *Adhesive Blends Prepared by Hot Melt Process*

The adhesive blends of Examples 28-33 were prepared by combining together hydrophilic PAA, elastomer, and tackifier components as described for Examples 1-27, except for the following. The Bonnot extruder temperatures were controlled between 79-95°C. The elastomer component was dry fed into an open port of barrel 1 of the TSE, the tackifying resin was fed as a 30/70 split (by weight) into open ports at barrels 3 and 5, respectively, and the acrylic pouches of hydrophilic PAA were melted, masticated, and fed into barrel 9 of the TSE.

The wt.% of the individual components comprising these adhesive blends (Examples 28-33) plus Comparative Example CE-10 that comprised only elastomer and 15 tackifier (no polyacrylate) and Comparative Example CE-11 that comprised 100% hydrophilic PAA are provided in Table 3.

Table 3

Adhesive Blends						
Ex. No.	Hydrophilic PAA	Wt. %	Elastomer	Wt. %	Tackifier	Wt. %
CE-10	PAA-10	0	Elastomer A	55.0	Escorez 1310LC	45.0
28	PAA-10	30	Elastomer A	38.5	Escorez 1310LC	31.5
29	PAA-10	50	Elastomer A	27.5	Escorez 1310LC	22.5
30	PAA-10	70	Elastomer A	16.5	Escorez 1310LC	13.5
31	PAA-10	30	Elastomer A	40.6	Escorez 1310LC	29.4
32	PAA-10	30	Elastomer A	36.4	Escorez 1310LC	33.6
33	PAA-10	30	Elastomer A	35.0	Escorez 1310LC	28.0
CE-11	PAA-10	100	-	0	-	0

Examples 34-41 and Comparative Example 12

Adhesive Blends Prepared by Hot Melt Process

20 The adhesive blends of Examples 34-41 were prepared by combining together hydrophilic PAA, elastomer, and tackifier components as described for Examples 28-33,

WO 02/14448

PCT/US01/22417

except that a compatibilizing agent was optionally blended with the first part of the tackifier resin (30%) and added into an open port at barrel 3 of the TSE.

The wt.% of the individual components comprising these adhesives blends (Examples 34-41) plus Comparative Example CE-12 that comprised 100% hydrophilic PAA are provided in Table 4.

Table 4

Adhesive Blends						
Ex. No.	Hydrophilic PAA	Wt. %	Elastomer	Wt. %	Tackifier + Compatibilizer	Wt. %
CE-12	PAA-11	100.0	-	0	-	0
34	PAA-11	50.0	Elastomer A	27.5	Escorez 1310LC	22.5
35	PAA-11	49.8	Elastomer A	27.4	Escorez 1310LC + COMP A	22.4 0.5
36	PAA-11	49.5	Elastomer A	27.2	Escorez 1310LC + COMP A	22.3 1.0
37	PAA-11	48.5	Elastomer A	26.7	Escorez 1310LC + COMP A	21.8 3.0
38	PAA-11	47.0	Elastomer A	25.9	Escorez 1310LC + COMP A	21.2 6.0
39	PAA-11	50.0	Elastomer A	27.5	Escorez 1310LC + COMP B	22.5 0.5
40	PAA-11	49.5	Elastomer A	27.2	Escorez 1310LC + COMP B	22.3 1.0
41	PAA-11	48.5	Elastomer A	26.7	Escorez 1310LC + COMP B	21.8 3.0

*Examples 42-53 and Comparative Examples 13-17**Taffeta Backing Coated with Adhesive Blends*

The adhesive blends of Examples 1-12 and comparative adhesive samples CE-1 to 10 CE-4 and CE-9 (molten materials as listed in Table 2) were coated onto an acetate taffeta backing. Coating conditions involved setting the gear pump, flexible hose and coating die to the same temperature that was in the range of 149-184°C. The gear pump and film take-away speeds were adjusted to provide a coating weight of 58 g/m². The backing was a 180 x 48 plain weave acetate taffeta cloth, 75-denier fiber in the warp direction, 150-denier 15 fiber in the weft direction as available from Milliken & Co., Spartanburg, GA.

Samples of the resulting adhesive-coated backings were evaluated for adhesion to steel, initial (T_0) adhesion to wet and dry skin, adhesion to skin after 48 hours (T_{48}), MVTR, and porosity. The test results for Examples 42-53 (backing coated with adhesive

WO 02/14448

PCT/US01/22417

blends) are provided in Table 5 and are compared to Comparative Examples 13-16 (backing coated only with hydrophilic polyacrylate adhesive) and Comparative Example 17 (backing coated with a polyacrylate/elastomer/tackifier blend made with the nonhydrophilic polyacrylate PSA CA-1).

5

Table 5

Taffeta Backing Coated with Adhesive Blends								
Ex. No.	Adhesive Ex. No.	Adhesion to Steel (N/dm)	Adhesion to Skin (N/dm)			MVTR (g/m ² / 24 hr)	Porosity (sec)	
			T ₀ Wet	T ₀ Dry	T ₄₈			
CE-13	CE-1	13	2.9	0.2	2.5	1660	77	
42	1	32	2.4	0.8	4.7	1350	86	
43	2	43	NA	2.7	5.4	550	102	
44	3	47	NA	3.1	3.1	160	77	
CE-14	CE-2	9	2.4	0.1	2.5	1200	161	
45	4	39	2.9	0.7	5.6	1210	72	
46	5	46	NA	2.2	5.3	450	287	
47	6	54	NA	3.0	2.8	150	300	
CE-15	CE-3	15	3.3	0.2	2.5	1800	219	
48	7	20	3.3	0.5	5.3	1610	195	
49	8	20	NA	1.8	7.5	1100	300	
50	9	9	NA	3.7	7.4	330	197	
CE-16	CE-4	10	2.2	0.1	1.9	1830	90	
51	10	25	2.9	0.5	4.9	1560	211	
52	11	13	NA	2.5	7.6	900	200	
53	12	7	NA	5.3	8.0	380	168	
CE-17	CE-9	15	1.4	2.5	9.8	320	149	

- The results from Table 5 show that the taffeta backings coated with adhesive blends of the invention (e.g., Examples 42, 45, 48, and 51) possessed greater dry skin adhesion with little or no loss in wet skin adhesion when compared to backings coated only with a hydrophilic wet-stick polyacrylate adhesive (Comparative Examples CE-13 to CE-16). Compared to the backing coated with an adhesive blend of nonhydrophilic polyacrylate/elastomer/tackifier (Comparative Example CE-17), backings coated with adhesive blends of the invention possessed significantly greater wet skin adhesion.

*Examples 54-59 and Comparative Examples 18-20**Nonwoven Rayon Backing Coated with Adhesive Blends*

The adhesive blends of Examples 13-18 and comparative adhesive samples CE-2, CE-3 and CE-5 (molten materials as listed in Table 2) were coated onto a nonwoven rayon 5 backing. Coating conditions involved setting the gear pump, flexible hose and coating die to the same temperature that was in the range of 142-163°C. The gear pump and film take-away speeds were adjusted to provide a coating weight of 25 g/m². The backing was formed from an embossed polyester-rayon carded web as described in Example 3 of U.S. patent application No. 09/367,509.

10 Samples of the resulting adhesive-coated backings were evaluated for adhesion to steel, initial (T₀) adhesion to wet and dry skin, adhesion to skin after 24 hours (T₂₄), MVTR, and porosity. The test results for Examples 54-59 (backing coated with adhesive blends) are provided in Table 6 and are compared to Comparative Examples 18-20 (backing coated only with hydrophilic polyacrylate adhesive) and the commercial

15 MICROPORE™ medical tape (3M Co., St. Paul, MN).

Table 6

Ex. No.	Adhesi ve Ex. No.	Adhesion to Steel (N/dm)	Adhesion to Skin (N/dm)			MVTR (g/m ² /24 hr)	Porosity (sec)
			To Wet	To Dry	T ₂₄		
CE-18	CE-3	20	3.7	1.3	2.4	3340	5
54	13	23	1.2	2.1	5.3	1220	300
55	14	18	4.6	2.6	4.7	2610	32
CE-19	CE-2	18	2.3	1.0	2.4	4780	2
56	15	25	1.6	1.9	5.5	1330	393
57	16	16	3.8	1.9	4.9	2660	8
CE-20	CE-5	22	4.0	1.1	3.1	2500	13
58	17	21	1.6	1.9	4.7	1380	300
59	18	19	2.9	1.7	4.0	2400	253
MICROPORE	-	10	1.8	1.1	4.7	3910	1

The results from Table 6 show that the nonwoven rayon backings coated with adhesive blends of the invention (Examples 54-59) possessed greater dry skin adhesion 20 and maintained adequate wet skin adhesion when compared to backings coated only with a

WO 02/14448

PCT/US01/22417

hydrophilic wet-stick polyacrylate adhesive (Comparative Examples CE-18 to CE-20) or compared to the commercial MICROPORE™ medical tape.

Examples 60-70 and Comparative Examples 21-23

Woven Cotton Cloth Backing Coated with Adhesive Blends

- 5 The adhesive blends of Examples 19-27 and comparative adhesive samples CE-6 to CE-8 (molten materials as listed in Table 2) were coated onto a woven bleached cotton cloth backing with a non-wick finish (Weave No. 63 x 46 or No. 63 x 54, Aurora Textile Finishing Company, Catawba, NC). Coating conditions involved setting the gear pump, flexible hose and coating die to the same temperature that was in the range of 120-140° C.
- 10 10 The gear pump and film take-away speeds were adjusted to provide a coating weight of 62-74 g/m².

Samples of the resulting adhesive-coated backings were evaluated for adhesion to steel, initial (T_0) adhesion to wet and dry skin, adhesion to skin after 24 hours (T_{24}), MVTR, and porosity. The test results for Examples 60-70 (backing coated with adhesive blends) are provided in Table 7 and are compared to Comparative Examples 21-22 (backings coated only with hydrophilic polyacrylate adhesives) and Comparative Example 23 (backing coated only with elastomer and tackifier).

Table 7

Woven Cotton Cloth Backing Coated with Adhesive Blends							
Ex. No.	Adhesive Ex. No.	Adhesio n to Steel (N/dm)	Adhesion to Skin (N/dm)			MVTR (g/m ² /2 4 hr)	Porosity (sec)
			T_0 Wet	T_0 Dry	T_{24}		
60	19	24	3.7	4.7	4.6	7000	1
61*	19	31	5.2	5.7	6.6	6170	1
62*	20	21	7.4	5.2	5.1	3250	4
63*	21	31	4.4	4.4	6.7	7200	1
64	21	25	4.4	7.9	7.4	6880	2
65	22	33	1.6	1.6	9.0	3180	23
66	23	42	0.8	2.4	7.0	5460	5
CE-21	CE-6	6.4	3.2	1.4	0.9	7983	0.2
67	24	37.1	2.5	3.2	5.1	4698	8.2
68	25	29	2.9	3.6	5.2	5613	9
CE-22	CE-7	35.6	3.3	2.0	4.7	6387	0.4
69	26	84.6	2.4	2.7	4.9	6245	1.5
70	27	90	2.5	3.3	6.8	5513	4.4
CE-23*	CE-8	30	9.6	14.1	13.9	7990	1

WO 02/14448

PCT/US01/22417

*Examples 61, 62, 63 and CE-23 were post-coating irradiated with E-beam radiation at a level of 2 Mrad dosage at 175 kV directly after and in-line with the coating process using an ELECTOCURTAIN™ CB-175 electron beam system (Energy Sciences, Inc., Wilmington, MA).

- 5 The results from Table 7 show that the cotton cloth backings coated with adhesive blends of the invention (Examples 60-70) possessed generally greater dry skin adhesion and maintained adequate wet skin adhesion when compared to backings coated only with a hydrophilic wet-stick polyacrylate adhesive (Comparative Examples CE-21 to CE-22) and
10 possessed much more desirable initial (wet and dry) and 24-hour skin adhesion values than a backing coated only with a tackified elastomer (no hydrophilic polyacrylate) adhesive (Comparative Example CE-23). The more desirable skin adhesion values of the present invention examples show good adhesion to both wet and dry skin, while not having the undesirably high levels of wet and dry skin adhesion possessed by Comparative
15 Example 23.

Example 71-76 and Comparative Examples 24-25

Polycoated Rayon Cloth Backing Coated with Adhesive Blends

- The adhesive blends of Examples 28-33 and comparative adhesive samples CE-10 and CE-11 (molten materials as listed in Table 3) were coated onto a polycoated rayon cloth backing. Coating conditions involved setting the gear pump, flexible hose and coating die to the same temperature that was in the range of 160-170° C. The gear pump and film take-away speeds were adjusted to provide a coating weight of 126 g/m² and a dry coating thickness of 19.7 micrometers. The backing was a rayon cloth laminated with polyethylene (40 x 30 thread count, No. 30 Rayon/70P, Itochu International, Inc. New
20 York, NY). The adhesive sides of all coated backings were irradiated with E-Beam
25 radiation at a level of 4 Mrad at 175 kV using an ELECTOCURTAIN™ CB-300 electron beam system (Energy Sciences, Inc.)

Samples of the resulting adhesive-coated backings were evaluated for two-bond adhesion, peel adhesion to stainless steel, shear to SS, peel adhesion to glass (21° C and 4°
30 C samples), and under-water peel adhesion to SS (1.0-minute and 960-minute dwell times). The test results for Examples 71-76 (backing coated with adhesive blends) are provided in Table 8 and are compared to Comparative Example 24 (backing coated only

WO 02/14448

PCT/US01/22417

with elastomer and tackifier) and 25 (backing coated only with hydrophilic polyacrylate adhesive).

Table 8

Polycoated Rayon Cloth Backing Coated with Adhesive Blends								
Ex. No.	Adh. Ex. No.	Two- Bond Adhesion (N/dm)	Stainless Steel (SS)		Adhesion to Glass (N/dm)		Under-Water Adhesion to SS (N/dm)	
			Adh. (N/dm)	Shear (Min)	21°C	4°C	1.0 Min	960 Min
CE-24	CE-10	85	66	>5000	123	59	14	15
71	28	67	38	124	104	140	30	12
72	29	44	26	61	77	134	35	49
73	30	35	34	59	72	138	59	65
74	31	50	31	82	67	136	32	18
75	32	62	53	163	105	89	33	19
76	33	79	40	118	92	143	34	25
CE-25	CE-11	27	32	62	62	100	50	53

5 The results from Table 8 show that the comparative tape sample (CE-24) made from an adhesive (CE-10) containing only elastomer and tackifier components had high dry adhesion and excellent shear, but very poor wet (under-water) adhesion because of its hydrophobic nature. The comparative tape sample (CE-25) made from the hydrophilic wet-stick polyacrylate adhesive (CE-11) had good wet adhesion, but generally low two-bond adhesion, peel adhesion and poor shear. In contrast, the cloth backings coated with the adhesive blends of the invention (Examples 71-76) showed significantly improved wet adhesion versus CE-24 and generally had improved two-bond adhesion, dry adhesion, and shear holding power versus CE-25.

Examples 77-84 and Comparative Example 26

Polyester Film Backing Coated with Adhesive Blends

15 The adhesive blends of Examples 34-41 and comparative adhesive sample CE-12 (molten materials as listed in Table 4) were coated onto a polyester film backing. Coating conditions involved setting the gear pump, flexible hose and coating die to the same temperature that was in the range of 160-170°C. The gear pump and film take-away speeds were adjusted to provide a coating weight of 126 g/m² and a dry coating thickness

WO 02/14448

PCT/US01/22417

of 19.7 micrometers. The backing was a 1.5-mil polyester (PET) film that was corona treated on both sides and treated on one side with an acrylic-polyurethane low adhesion backsize (LAB) before coating with the adhesive.

- Samples of the resulting adhesive-coated backings were evaluated for peel adhesion to stainless steel, shear to SS, peel adhesion to glass (21°C and 4°C samples), and under-water peel adhesion to SS (1.0-minute and 960-minute dwell times). The test results for Examples 77-84 (backing coated with adhesive blends) are provided in Table 9 and are compared to Comparative Example 26 (backing coated only with hydrophilic polyacrylate adhesive).

10

Table 9

Ex. No.	Adh. Ex. No.	Two- Bond Adhesion (N/dm)	Stainless Steel (SS)		Adhesion to Glass (N/dm)		Under-Water Adhesion to SS (N/dm)	
			Adh. (N/dm)	Shear (Min)	21°C	4°C	1.0 Min	960 Min
CE- 26	CE-12	23	34	28	67	>164*	77	>164*
77	34	59	44	365	85	181	33	>164*
78	35	51	39	250	82	184	28	>164*
79	36	45	34	314	88	197	21	>164*
80	37	40	24	1224	76	166	28	>164*
81	38	23	24	>5000	58	169	20	153
82	39	43	46	256	155	155	18	>164*
83	40	39	35	358	160	160	31	>164*
84	41	24	23	>5000	106	106	27	121

*>164 = Adhesion value exceeded 164 N/dm and backing broke.

- The results from Table 9 show that the comparative tape sample (CE-26) made from the hydrophilic wet-stick polyacrylate adhesive (CE-12) had good wet adhesion, but generally low two-bond adhesion, peel adhesion and poor shear. In contrast, the polyester film backings coated with the adhesive blends of the invention (Examples 77-84) generally showed improved two-bond adhesion, dry adhesion, and shear holding power versus CE-26.

- Various modifications and alterations of this invention will become apparent to those skilled in the art without departing from the scope and principles of this invention, and it should be understood that this invention is not to be unduly limited to the illustrative embodiments set forth hereinabove.

WO 02/14448

PCT/US01/22417

What is Claimed:

1. An adhesive composition comprising a blend of (I) a hydrophilic pressure sensitive adhesive and (II) a hydrophobic pressure sensitive adhesive.
5
2. The adhesive composition according to claim 1 wherein the blend comprises (I) 5-95 parts by weight of the hydrophilic pressure sensitive adhesive and (II) 95-5 parts by weight of the hydrophobic pressure sensitive adhesive.
10
3. The adhesive composition according to claim 1 wherein the hydrophobic pressure sensitive adhesive is an elastomer or thermoplastic elastomer.
15
4. The adhesive composition according to claim 1 wherein the initial peel adhesion (T_0) to wet or dry skin is at least 0.8 N/dm and not greater than 15 N/dm.
15
5. The adhesive composition according to claim 1 wherein the initial peel adhesive to stainless steel underwater is at least 16 N/dm and the two-bond is at least 25 N/dm.
20
6. The adhesive composition according to claim 1 further comprising antimicrobial compositions or antioxidant compositions.
25
7. An adhesive composition comprising a blend of a hydrophilic pressure sensitive adhesive wherein the hydrophilic pressure sensitive adhesive comprises the polymerization product of (a) about 15 to about 85 parts by weight of an (meth)acrylate ester monomer wherein the (meth)acrylate ester monomer, when polymerized, has a glass transition temperature (T_g) of less than about 10°C; (b) about 85 to about 15 parts by weight of a hydrophilic acidic comonomer; and (c) at least about 10 parts based on 100 parts of the sum of components (a) + (b) of a non-reactive plasticizing agent and a hydrophobic pressure sensitive adhesive, wherein the hydrophobic pressure sensitive adhesive is an elastomer or thermoplastic elastomer.
30

WO 02/14448

PCT/US01/22417

8. The adhesive composition according to claim 7 wherein the polymerization product further comprises (d) a residue of a polymerization initiator.

5 9. The adhesive composition according to claim 7 wherein the hydrophobic pressure sensitive adhesive is a non-tacky elastomer or thermoplastic elastomer and a tackifying resin or plasticizer.

10 10. The adhesive composition according to claim 7 wherein the hydrophobic pressure sensitive adhesive is a tacky elastomer or thermoplastic elastomer and optionally, a tackifying resin or plasticizer.

11. The adhesive composition according to claim 7 wherein the hydrophilic pressure sensitive adhesive is the polymerization product of (a) isoctyl acrylate or 2-
15 ethylhexyl acrylate, (b) acrylic acid, (c) polyethylene glycol, polypropylene glycol, polyethylene glycols, copolymers and derivatives thereof, (d) at least one polymerization initiator, and (e) at least one chain transfer agent.

12. The adhesive composition according to claim 7 wherein the hydrophobic
20 pressure sensitive adhesive is selected from the group consisting of styrene block copolymers of styrene and isoprene, butadiene or ethylene-butylene; polyisoprene; polybutadiene; polyisobutylene; butyl rubber; styrene-butadiene rubber; natural rubber; and poly- α -olefins.

25 13. The adhesive composition according to claim 12 wherein the hydrophobic pressure sensitive adhesive further comprises a tackifying resin selected from the group consisting of liquid rubbers, aliphatic and aromatic hydrocarbon resins, rosin, natural resins such as dimerized or hydrogenated balsams and esterified abietic acids, polyterpenes, terpene phenolics, phenol-formaldehyde resins, and rosin esters.

30 14. A method of using the adhesive composition of claim 1 on wet or dry surfaces comprising the steps of:

WO 02/14448

PCT/US01/22417

- (a) applying a layer of the adhesive blend to a predetermined thickness onto a substrate, and
- (b) applying the layered substrate onto a wet or dry surface.

5 15. The method according to claim 14, wherein the step of applying the layered substrate comprises applying the layered substrate to wet or dry skin.

10 16. The method according to claim 14, wherein the substrate is selected from the group consisting of films, foams, wovens, nonwovens, knits, and laminates thereof.

15 17. A pressure sensitive adhesive article comprising a substrate and a pressure sensitive adhesive composition disposed thereon, wherein the pressure sensitive adhesive composition comprises a blend of (I) a hydrophilic pressure sensitive adhesive and (II) a hydrophobic pressure sensitive adhesive.

20 18. The pressure sensitive adhesive article of claim 17 wherein the substrate is selected from the group of cloth, metallized foil, metallized film, polymeric film, nonwoven polymeric material, paper, foam, and combinations thereof.

25 19. A pressures sensitive adhesive article comprising a substrate and a pressure sensitive adhesive composition disposed thereon, wherein the pressure sensitive adhesive composition comprises a blend of a hydrophilic pressure sensitive adhesive wherein the hydrophilic pressure sensitive adhesive comprises the polymerization product of (a) about 15 to about 85 parts by weight of an (meth)acrylate ester monomer wherein the (meth)acrylate ester monomer, when polymerized, has a glass transition temperature (T_g) of less than about 10°C; (b) about 85 to about 15 parts by weight of a hydrophilic acidic comonomer; and (c) at least about 10 parts based on 100 parts of the sum of components (a) + (b) of a non-reactive plasticizing agent and a hydrophobic pressure sensitive adhesive, wherein the hydrophobic pressure sensitive adhesive is an elastomer or thermoplastic elastomer.

WO 02/14448

PCT/US01/22417

20. The pressure sensitive adhesive article of claim 19 wherein the substrate is selected from the group of cloth, metallized foil, metallized film, polymeric film, nonwoven polymeric material, paper, foam, and combinations thereof.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
21 February 2002 (21.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/14448 A3(51) International Patent Classification²: C09J 133/00, (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, CZ (utility model), DE, DE (utility model), DK, DK (utility model), DM, DZ, EC, EE, EE (utility model), ES, FI, FI (utility model), 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, SK (utility model), SL, TI, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US01/22417

(22) International Filing Date: 17 July 2001 (17.07.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/638,213 11 August 2000 (11.08.2000) US

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

(72) Inventors: HYDE, Patrick D.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). CLANTON, Anthony R.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). GIESELMAN, Melinda B.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). MA, JingJing; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). MENZIES, Robert H.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). POHL, Dennis J.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(81) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, 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, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Designated States (regional): Published:
— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(88) Date of publication of the international search report: 6 June 2002

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 02/14448 A3

(54) Title: ADHESIVE BLENDS COMPRISING HYDROPHILIC AND HYDROPHOBIC PRESSURE SENSITIVE ADHESIVES

(57) Abstract: An adhesive blend is comprised of a hydrophilic pressure sensitive adhesive comprising the polymerization product of (a) about 15 to about 85 parts by weight of an (meth)acrylate ester monomer wherein the (meth)acrylate ester monomer, when polymerized, has a glass transition temperature (T_g) of less than about 10°C; (b) about 85 to about 15 parts by weight of a hydrophilic acidic comonomer; and (c) at least about 10 parts based on 100 parts of the sum of components (a) + (b) of a non-reactive plasticizing agent and a hydrophobic pressure sensitive adhesive comprising an elastomer or thermoplastic elastomer including styrene block copolymers (e.g., linear, radial, tapered, star) consisting of copolymerized styrene and isoprene, butadiene or ethylene-butylene; polyisoprene; polybutadiene; polyisobutylene; butyl rubber; styrene-butadiene rubber; natural rubber; and poly- α -olefins (e.g., polyhexene, polyoctene and propylene-hexene).

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT																
International Application No PCT/US 01/22417																
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09J13/00 C09J15/00 C09J7/02																
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 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) EPO-Internal																
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; width: 15%;">Category *</th> <th style="text-align: left;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 6 051 748 A (APERT LAURENT ET AL) 18 April 2000 (2000-04-18) the whole document ---</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 97 05171 A (MINNESOTA MINING & MFG) 13 February 1997 (1997-02-13) the whole document ---</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 0 554 832 A (MINNESOTA MINING & MFG) 11 August 1993 (1993-08-11) page 3, line 10 -page 4, line 42 ---</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 93 09713 A (MINNESOTA MINING & MFG) 27 May 1993 (1993-05-27) page 6, line 16 -page 14, line 22 ---</td> <td>1-20 -/-</td> </tr> </tbody> </table>		Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 6 051 748 A (APERT LAURENT ET AL) 18 April 2000 (2000-04-18) the whole document ---	1-20	X	WO 97 05171 A (MINNESOTA MINING & MFG) 13 February 1997 (1997-02-13) the whole document ---	1-20	X	EP 0 554 832 A (MINNESOTA MINING & MFG) 11 August 1993 (1993-08-11) page 3, line 10 -page 4, line 42 ---	1-3	X	WO 93 09713 A (MINNESOTA MINING & MFG) 27 May 1993 (1993-05-27) page 6, line 16 -page 14, line 22 ---	1-20 -/-
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.														
X	US 6 051 748 A (APERT LAURENT ET AL) 18 April 2000 (2000-04-18) the whole document ---	1-20														
X	WO 97 05171 A (MINNESOTA MINING & MFG) 13 February 1997 (1997-02-13) the whole document ---	1-20														
X	EP 0 554 832 A (MINNESOTA MINING & MFG) 11 August 1993 (1993-08-11) page 3, line 10 -page 4, line 42 ---	1-3														
X	WO 93 09713 A (MINNESOTA MINING & MFG) 27 May 1993 (1993-05-27) page 6, line 16 -page 14, line 22 ---	1-20 -/-														
<input checked="" 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 doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another document under 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 cited to 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. *S* document member of the same patent family																
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report															
27 March 2002	10/04/2002															
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer Meulemans, R															

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Interinal Application No PCT/US 01/22417
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 699 727 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 6 March 1996 (1996-03-06) claims 1,5,8 -----	1-3

1

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

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Appl. No.
PCT/US 01/22417

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6051748	A	18-04-2000	FR 2753380 A1 AT 211929 T AU 4308697 A CN 1230124 A CZ 9900910 A3 DE 69709660 D1 EP 0927051 A1 WO 9810801 A1 PL 332189 A1		20-03-1998 15-02-2002 02-04-1998 29-09-1999 16-06-1999 21-02-2002 07-07-1999 19-03-1998 30-08-1999
WO 9705171	A	13-02-1997	US 5670557 A AU 6283796 A CN 1191546 A EP 0840753 A1 JP 11510530 T WO 9705171 A1 US 5779632 A US 5853750 A US 5952398 A		23-09-1997 26-02-1997 26-08-1998 13-05-1998 14-09-1999 13-02-1997 14-07-1998 29-12-1998 14-09-1999
EP 0554832	A	11-08-1993	US 6048611 A BR 9300375 A CA 2088120 A1 DE 69303733 D1 DE 69303733 T2 EP 0554832 A1 ES 2090722 T3 HK 1006976 A1 JP 5271633 A MX 9300559 A1		11-04-2000 24-08-1993 04-08-1993 29-08-1996 20-02-1997 11-08-1993 16-10-1996 26-03-1999 19-10-1993 01-09-1993
WO 9309713	A	27-05-1993	AU 662582 B2 AU 3057992 A CA 2115441 A1 DE 69213758 D1 DE 69213758 T2 DK 616505 T3 EP 0616505 A1 JP 7500994 T WO 9309713 A1 US 5338490 A		07-09-1995 15-06-1993 27-05-1993 17-10-1996 07-05-1997 24-02-1997 28-09-1994 02-02-1995 27-05-1993 16-08-1994
EP 0699727	A	06-03-1996	US 5532306 A CA 2156438 A1 DE 69511972 D1 DE 69511972 T2 EP 0699727 A1		02-07-1996 01-03-1996 14-10-1999 18-05-2000 06-03-1996

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

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
A 6 1 K 47/32	A 6 1 K 47/32	
A 6 1 K 47/34	A 6 1 K 47/34	
A 6 1 K 47/38	A 6 1 K 47/38	
A 6 1 P 31/04	A 6 1 P 31/04	
B 4 2 D 15/00	B 4 2 D 15/00	3 7 1
B 4 2 D 15/02	B 4 2 D 15/02	5 0 1 B
C 0 9 J 7/02	C 0 9 J 7/02	Z
C 0 9 J 7/04	C 0 9 J 7/04	
C 0 9 J 151/08	C 0 9 J 151/08	
C 0 9 J 157/00	C 0 9 J 157/00	
C 0 9 J 201/00	C 0 9 J 201/00	

(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,GQ,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

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 ハイド,パトリック ディー.

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427

(72)発明者 クラントン,アンソニー アール.

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427

(72)発明者 ジーゼルマン,メリンド ビー.

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427

(72)発明者 マ,ジンジン

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427

(72)発明者 メンジーズ,ロバート エイチ.

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427

(72)発明者 ポール,デニス ジェイ.

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427

F ターム(参考) 2C005 HA01 KA02 KA11 KA37

4C076 AA72 AA74 BB31 CC31 EE03 EE09 EE10 EE12 EE13 EE23
EE58

4C084 AA17 MA63 ZB351 ZB352

4J004 AA04 AA05 AA06 AA07 AA10 AA11 AA12 AB01 CA02 CA08
CB01 CB02 CC02 FA08 FA09

4J040 BA192 BA202 CA011 CA012 CA051 CA052 CA081 CA082 CA101 CA102
DA001 DA002 DA141 DA142 DL151 DL152 DM011 DM012 DN032 DN072
EB032 EL012 JA09 JB09 KA12 KA18 KA26 KA31 KA41 LA01

LA06 MA02 MA09 MA10 MA15