

(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2004-516377

(P2004-516377A)

(43) 公表日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int.Cl.⁷

C09J 123/16
C08F 10/06
C08F 210/06
C09J 7/02
C09J 123/10

F 1

C09J 123/16
C08F 10/06
C08F 210/06
C09J 7/02
C09J 123/10

テーマコード(参考)

4 J 004
4 J 040
4 J 100

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2002-553415 (P2002-553415)	(71) 出願人	599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(86) (22) 出願日	平成13年4月26日 (2001.4.26)	(72) 発明者	アメリカ合衆国, ミネソタ 55144- 1000, セント ポール, スリーエム センター
(85) 翻訳文提出日	平成15年6月20日 (2003.6.20)	(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 保
(86) 國際出願番号	PCT/US2001/013539	(74) 代理人	100088801 弁理士 山本 宗雄
(87) 國際公開番号	W02002/051931		アシシュ・ケイ・カンドプール アメリカ合衆国55133-3427ミネ ソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス ・ボックス33427
(87) 國際公開日	平成14年7月4日 (2002.7.4)		
(31) 優先権主張番号	09/746,612		
(32) 優先日	平成12年12月21日 (2000.12.21)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エチレン/プロピレン誘導ポリマーとプロピレン誘導ポリマーとを含む感圧接着剤ブレンドおよび該ブレンドからの物品

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも一種の非晶質エチレン/プロピレン誘導コポリマーと、約500ボイズより高い溶融粘度を有する少なくとも一種の非立体規則性プロピレン誘導ポリマーと、任意の粘着性付与剤とのブレンドに関する。このブレンドは、低表面エネルギーの基材と比較的高い表面エネルギーの基材の両方への適切な粘着力の良好なバランスを達成できる感圧接着剤組成物を提供する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも一種の非晶質エチレン／プロピレン誘導コポリマーと、約 500 ポイズより高い溶融粘度を有する少なくとも一種の非立体規則性プロピレン誘導ポリマーと、任意に少なくとも一種の粘着性付与剤と、のブレンドを含む感圧接着剤組成物。

【請求項 2】

前記少なくとも一種のプロピレン誘導ポリマーが約 1.0 ~ 約 5.0 の立体規則性指数を有する請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

10

【請求項 3】

前記少なくとも一種のプロピレン誘導ポリマーがポリプロピレンを含む請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 4】

前記ポリプロピレンがメタロセン系ポリプロピレンである請求項 3 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 5】

前記少なくとも一種のエチレン／プロピレン誘導コポリマーが -40 より高く約 0 までのガラス転移温度 (Tg) を有する請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

20

【請求項 6】

前記少なくとも一種のエチレン／プロピレン誘導コポリマーが 30 重量 % 未満のエチレンモノマーから誘導される請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 7】

前記少なくとも一種のエチレン／プロピレン誘導コポリマーがジエンを本質的に含まないモノマーから誘導される請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 8】

前記少なくとも一種のエチレン／プロピレン誘導コポリマーが大部分のプロピレンモノマーから誘導される請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 9】

前記組成物が架橋される請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

30

【請求項 10】

前記少なくとも一種のプロピレン誘導ポリマーが約 70,000 グラム / モル ~ 約 1,000,000 グラム / モルの重量平均分子量を有する請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 11】

前記少なくとも一種のプロピレン誘導ポリマーが約 750 ポイズより高い溶融粘度を有する請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 12】

前記少なくとも一種のプロピレン誘導ポリマーが約 -15 ~ 約 10 の Tg を有する請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

40

【請求項 13】

前記少なくとも一種のプロピレン誘導ポリマーがジエンを本質的に含まないモノマーから誘導される請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 14】

前記少なくとも一種のプロピレン誘導ポリマーが非立体規則性である請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 15】

前記少なくとも一種のプロピレン誘導ポリマーが少なくとも約 60 重量 % のプロピレンモノマーから誘導される請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 16】

50

前記少なくとも一種のプロピレン誘導ポリマーが少なくとも約10,000グラム/モルの重量平均分子量を有する請求項1に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項17】

前記組成物が單一ドメイン系を含む請求項1に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項18】

前記組成物が、エチレン/プロピレン誘導コポリマー成分およびプロピレン誘導ポリマー成分の全重量を基準にして大部分の前記少なくとも一種の非晶質エチレン/プロピレン誘導コポリマーおよび小部分の前記少なくとも一種のプロピレン誘導ポリマーを含む請求項1に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項19】

請求項1に記載の感圧接着剤組成物が少なくとも部分的にその上に被着される基材。

【請求項20】

前記基材がポリプロピレンを含み、前記感圧接着剤組成物が少なくとも約100N/dmの前記基材への180度引き剥がし粘着力を有する請求項19に記載の基材。

【請求項21】

前記基材はポリエチレンを含み、前記感圧接着剤組成物は少なくとも約100N/dmの前記基材への180度引き剥がし粘着力を有する請求項19に記載の基材。

【請求項22】

前記基材がガラスを含み、前記感圧接着剤組成物が少なくとも約100N/dmの前記基材への180度引き剥がし粘着力を有する請求項19に記載の基材。

【請求項23】

第1の面および第2の面を有する裏地と、前記裏地の前記第1の面の少なくとも一部上および任意に前記裏地の前記第2の面の少なくとも一部上に被着させた請求項1に記載の感圧接着剤組成物と、を含むテープ。

【請求項24】

感圧接着剤組成物を調製する方法であって、

少なくとも一種の非晶質エチレン/プロピレン誘導コポリマーを提供する工程と、約500ポイズより高い溶融粘度を有する少なくとも一種の非立体規則性プロピレン誘導ポリマーを提供する工程と、

任意に少なくとも一種の粘着性付与剤を前記組成物に添加する工程と、
前記感圧接着剤組成物を形成させるために前記少なくとも一種の非晶質エチレン/プロピレン誘導コポリマーと前記少なくとも一種の非立体規則性プロピレン誘導ポリマーを含む前記組成物をブレンドする工程と、
を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、エチレン/プロピレン誘導コポリマーおよび特定の他のプロピレン誘導ポリマーを含むポリマーブレンドであって、感圧接着剤特性を示すポリマーブレンドに関する。この感圧接着剤は多様な物品を調製する際に有用である。

【0002】

発明の背景

様々な参考文献において、ホットメルト接着剤およびヒートシールフィルム中で用いられる-オレフィンポリマー(すなわち、少なくとも一種の-オレフィンモノマーから誘導されたポリマー)のブレンドが記載されている。しかし、これらの参考文献には、こうした接着剤がPSAに必要な特性(例えば、剪断、剥離および粘着性)のバランスを有するような、こうした接着剤の配合物が教示されていない。例えば、米国特許第3,492,372号(フランagan(Fanagan))、第3,789,118号(ジョーンズ(Jones))、第3,900,694号(ジュレンズ(Jurrens))、第4,178,272号(メヤージュニア(Meyer, Jr.)ら)、第4,761,450号

10

20

30

40

50

(ラクシュマナン (Lakshmanan) ら)、第4, 857, 594号(ラクシュマナン (Lakshmanan) ら)、第4, 957, 968号(アドア (Adur) ら)、第5, 397, 843号(ラクシュマナン (Lakshmanan) ら)および第5, 834, 562号(シルベストリ (Silvestri) ら)を参照すること。別の例には、特開昭60-120775号公報、特開昭55-069637号公報、特開昭48-066638号公報および特開昭73-027739号公報が挙げられる。

【0003】

感圧接着剤 (PSA) 組成物は、(1)強くて永久の粘着性、(2)指圧以下の接着、(3)被着物上に保持するのに十分な能力および(4)十分な凝集強度を含む特性を有することが当業者に周知されている。PSAとしてうまく機能することが見出された材料は、粘着性、引き剥がし粘着力および剪断保持力の所望のバランスをもたらす必要な粘弾性特性を示すように設計され配合されたポリマーである。適切な特性バランスを得ることは単純なプロセスではない。

【0004】

PSAを調製するために最も一般に用いられるポリマーは、天然ゴム系ポリマー、合成ゴム(例えば、スチレン/ブタジエンコポリマー (SBR) およびスチレン/イソブレン/スチレン (SIS) ブロックコポリマー)系ポリマーおよび種々の(メタ)アクリレート(例えば、アクリレートおよびメタクリレート)系ポリマーである。固有に粘着性である幾つかの(メタ)アクリレート系ポリマーおよび特定の-オレフィン系ポリマーを除いて、これらのポリマーは、典型的には、感圧性にするために適切な粘着性付与剤とブレンドされる。

【0005】

-オレフィンモノマーから誘導されたポリマーを含むPSA組成物は知られている。多くの場合、こうした組成物は、通常は粘着性付与剤とブレンドされる単一-オレフィンポリマー、典型的にはコポリマーを含む。しかし、PSAを調製する時に-オレフィン誘導ポリマーともう一種のポリマーをブレンドすることは知られている。けれども、これらのブレンド中のポリマーの相対的割合およびポリマーの物理的特性は典型的には明細に記されていない。

【0006】

例えば、欧洲特許出願第0178062号(ユニロイヤル社 (Uniroyal, Inc.))には、エチレンおよびプロピレンから製造された熱可塑性ゴム弹性ポリマー(例えば、示差熱分析によって測定して少なくとも150の融点を有するポリマーであって、結晶質ポリプロピレン部分と本質的に非晶質のゴム弹性エチレンプロピレンコポリマー部分を含むポリマー)、粘着性付与剤、ならびに可塑剤、充填剤および安定剤などの任意の他の添加剤のブレンドを含むホットメルト感圧熱可塑性ゴム弹性接着剤組成物が教示されている。149~154の環球式軟化点を有する非晶質ポリプロピレンは、適する可塑剤の例として述べられている。可塑剤は全接着剤の5~50重量%を構成することが可能である。

【0007】

プロピレンおよび40~60モル%(コポリマーを基準にして)のより高級のオレフィンモノマーから誘導されたコポリマーに基づく単一成分ホットメルト感圧接着剤を教示している米国特許第3,954,697号および第4,072,812号(マクコーネル (McConeel) ら)も参照すること。このコポリマーは、単独で、または相溶性粘着性付与剤、非晶質ポリプロピレンおよび非晶質ブロックエチレン/プロピレン誘導コポリマーを含む他の材料との混合物中で使用することが可能である。

【0008】

米国特許第4,143,858号(シュミット (Schmidt, III) ら)には、ホットメルトPSA中で有用な非晶質ポリオレフィンホモポリマーおよびコポリマーが教示されている。非晶質ポリオレフィンポリマーは20重量%以下の結晶質ポリオレフィンとブレンドすることも可能である。この特許中の接着剤は、単独で、または非晶質ポリプロ

10

20

30

40

50

ピレン、非晶質ブロックエチレン／プロピレン誘導コポリマーなどの他の材料との混合物中で使用することが可能である。

【0009】

- オレフィン誘導ポリマーと他のポリマーのブレンドを記載している多くの参考文献が
 、 - オレフィン誘導ポリマーと共にジエンを含むゴム系である他のポリマーとをブレンドすることを教示していることも注目に値する。例えば、多量のエチレンプロピレンジエンターポリマーをターポリマーと混和性の少量の少なくとも一種の完全飽和接着剤強化ポリマーおよび少なくとも一種の粘着性付与剤とブレンドする米国特許第5,859,114号(デービス(Davies)ら)を参照すること。この特許中で有用であると教示された接着剤強化ポリマーの例には、エチレン酢ビニルコポリマー、エチレン塩化ビニルコポリマー、エチレンオクテンコポリマー、エチレンブテンコポリマーおよびプロピレンブテンエチレンターポリマーが挙げられる。米国特許第5,504,136号(デービス(Davies)ら)に記載されたように、典型的には約45~65重量%のエチレン含有率を有するものなどのエチレンプロピレンコポリマーも関連発明において接着剤強化ポリマーとして効用を有すると述べられている。
 10

【0010】

PCT公報WO98/33,858号(American Tape Co.)には、天然ゴムまたは合成ゴム、ならびにエチレン／プロピレンゴム、水素添加ポリイソブレンおよびポリプロピレンの熱可塑性ポリオレフィンブレンドを含むPSAが記載されている。熱可塑性ポリオレフィンブレンドを構成する構成成分の各々は比較的低い分子量(3,000~10,000)を有する。PSA組成物は粘着性付与剤も含む。
 20

【0011】

PCT公報WO97/23,577号(ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング社Minnesota Mining and Manufacturing Co.)には、少なくとも二種の成分を含むブレンドPSAが記載されている。第1の成分はPSAである。例えば、この発明において有用なPSAは、粘着性付与済み天然ゴム、合成ゴム、粘着性付与済みスチレンブロックコポリマー、ポリビニルエーテル、ポリアクリレート、ポリ- -オレフィン(主として非晶質であると記載されている)およびシリコーンを含む。第2の成分は熱可塑性材料または熱可塑性エラストマーである。例えば、この発明において有用な熱可塑性材料は、アイソタクチックポリプロピレンおよびエチレン／プロピレンコポリマーを含む。有用な熱可塑性材料が使用温度でPSA成分に本質的に混和性でないことも教示されている。要約書には、実質的に連続のドメイン(一般にPSA)および実質的に纖維状から片状のドメイン(一般に熱可塑性材料)を有するとしてこの特許のブレンドが記載されている。粘着性付与剤を添加することが可能である。
 30

【0012】

UK特許出願GB2041949号(ケンドール社(The Kendall Company))には、(1)エチレン、C₃~C₁₄モノオレフィンおよび任意に非共役ジエンのゴム質コポリマー、(2)結晶質エチレンまたは結晶質プロピレンのポリマーおよび(3)粘着性付与剤を含むPSAが開示されている。

【0013】

ジエンモノマーから誘導された多くの組成物は、例えば、屋外暴露またはより高い温度(例えば、組成物をホットメルト加工する時など)に供された時など、経時的に比較的不安定である。さらに、こうした多くの組成物は比較的非極性であり、比較的高い表面エネルギーの基材と低表面エネルギーの基材の両方に適切に接着しない。「低表面エネルギーの基材」は、45mJ/m²未満、より典型的には40mJ/m²未満または35mJ/m²未満の表面エネルギーを有する基材である。ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリロニトリルブタジエンスチレンおよびポリアミドは、こうした材料の中に含まれる。
 40

【0014】

低表面エネルギーの材料に効果的に接着させる方法は、当業者が克服しようと試みる課題である。しばしば、低表面エネルギーの基材への接着の改善は、より高い表面エネルギー
 50

の基材への接着を損なうか、または接着剤の剪断強度を損なう。かくして、低表面エネルギーの表面に適切に接着させるための別の接着剤が必要とされる。こうしたあらゆる新規接着剤が特定の用途に関して広い配合許容範囲および調整可能性を見込んでいることも必要である。

【0015】

より低いコストの材料を用いて接着剤を配合することも必要であろう。例えば、(メタ)アクリレートモノマーおよびゴム系モノマーは - オレフィンモノマーより一般に高価である。本発明は、これらの動機付け要素に対処している。

【0016】

発明の要約

本発明は、少なくとも一種のエチレン / プロピレン誘導コポリマーおよび少なくとも一種のプロピレン誘導ポリマーのブレンドを含む改善された感圧接着剤組成物を提供する。一般に、こうした組成物は、従来の多くの感圧接着剤組成物(例えば、(メタ)アクリレートおよびゴム系の接着剤)に反してコストの観点から有利である。さらに、エチレン / プロピレン誘導コポリマーおよびプロピレン誘導ポリマーを含む - オレフィン誘導ポリマーは、特に他の - オレフィン誘導ポリマー(例えば、包装において一般に用いられる材料)と関連して用いられる時にリサイクルに資する。後でリサイクルできる接着剤組成物中の材料を用いることが有益である。

【0017】

本発明のブレンドは、ガラスおよび金属などの比較的高い表面エネルギーの基材ならびにポリエチレンおよびポリプロピレンなどの低表面エネルギーの基材を含む種々の基材に接着させる際に有用である。こうしたブレンドは、接着剤テープおよびシート中などの多様な用途、ならびに多様な基材に高分子フィルムを被着させる際などの多様な用途において用いてもよい。こうしたブレンドは、ブロー微小纖維ウェブの調製に際して使用してもよい。

【0018】

驚くべきことに、本発明の好ましい実施形態において、ポリエチレンおよびポリプロピレンなどの低表面エネルギーの基材への引き剥がし粘着力は、高い表面エネルギーの基材への引き剥がし粘着力において有害な作用を引き起こさずに強化される。例えば、本発明の特定の実施形態は、感圧接着剤組成物が上に少なくとも部分的に被着された基材であって、ポリプロピレン、ポリエチレンまたはガラスであることが可能である基材を提供する。これらの実施形態において、基材への180度引き剥がし粘着力は、少なくとも約100N / dm程度に高いことが可能である。有用な剪断強度も本発明のブレンドを用いて実現可能である。

【0019】

好ましい実施形態の詳細な説明

本発明の感圧接着剤(PSA)ブレンドは、少なくとも一種のエチレン / プロピレン誘導コポリマーおよび少なくとも一種のプロピレン誘導ポリマーを含む。好ましくは、PSAブレンドは単一ドメイン系を含む。単一ドメイン系および全体を通して用いられる他の用語を順に以下で定義する。

【0020】

「単一ドメイン」系は、2 / 分の温度増分、1ラジアン / 秒の周波数および2 % の最大歪みで平行板配置において動的機械的分析(DMA)を用いて分析した時に、ガラス転移温度を表す唯一のタンデルタピーク(「肩」なし)が存在する系である。典型的には、これらの系は、使用温度(例えば室温)で混和系を形成するポリマーを含む。「混和系」は、単一ドメイン系を形成させる少なくとも二種の材料を含む系である。単一ドメイン系を有することが有利である。例えば、単一ドメイン系は、系の貯蔵安定性を確保するために添加剤(例えば、相溶化剤)を必要としないことが多い。また、単一ドメイン系は、組成物が一定範囲の異なる加工装置を用いて調製される時でさえ再現性のある組成物(すなわち、組成物が類似の機械的特性を有する)を助長する。

10

20

30

40

50

【0021】

「ポリマー」とは、同じであっても、または同じでなくともよい少なくとも5個の反復モノマー単位を有する高分子材料を意味する。本明細書で用いられる「ポリマー」という用語はホモポリマーおよびコポリマーを包含する。本発明のコポリマーとは、少なくとも二種の化学的に異なるモノマーから誘導されたポリマーを意味する。二種のみの化学的に異なる種類のモノマーを含む少なくとも5個の反復モノマー単位から誘導された従来のコポリマーおよび少なくとも三種の化学的に異なる種類のモノマーを含むターポリマーなどはコポリマーの定義内に含まれる。

【0022】

一般に、ポリマーは、その鎖長全体を通して二種類以上の立体構造を含むことが可能である。例えば、ポリマーは、結晶質立体規則性アイソタクチック構造およびシンジオタクチック構造、ならびに非晶質アタクチック構造またはそれらの組み合わせを含むことが可能である。ポリマーの立体構造は、適するいかなる方法を用いても決定することが可能である。例えば、炭素13核磁気共鳴は、ポリマーの立体構造(タクチシティ)を決定するために用いることが可能である。

10

【0023】

Harley's Condensed Chemical Dictionary (12th Edition)によって定義された「立体規則性」構造は、その分子構造が、非晶質ポリマーを特徴付ける無秩序で変動する配置でなく確定立体配置を有する構造である。立体規則性構造はアイソタクチック構造およびシンジオタクチック構造を含む。

20

【0024】

Harley's Condensed Chemical Dictionary (12th Edition)によって定義された「アイソタクチック」構造は、その構造が、主鎖中の原子がすべて一平面内にある時、主鎖構造の一部でない原子の群が主鎖中の原子のすべて上またはすべて下のいずれかに位置するような構造である。

20

【0025】

Harley's Condensed Chemical Dictionary (12th Edition)によって定義された「シンジオタクチック」構造は、その構造が、主鎖中の原子がすべて一平面内にある時、主鎖構造の一部でない原子の群が主鎖中の原子の上または下にある程度対称且つ反復方式で位置するような構造である。

30

【0026】

Harley's Condensed Chemical Dictionary (12th Edition)によって定義された「アタクチック」構造は、その構造が、主原子鎖がすべて一平面内にある時、原子の群が主原子鎖より上および下で無秩序に配置されるような構造である。

40

【0027】

ポリマーの「立体規則性指數(SI)」は次の通り定義する。完全にアタクチックなポリマーにおいて、二個のホモタクチックトライアドmmおよびrrが等量(それぞれ25%)で存在する。ポリマーが益々立体規則性でなるにつれてmmとrrの相対量が変化し、一方が他方より大きくなるように増加する。SIは、mmまたはrrのより大きい方対mmまたはrrのより小さい方の比であり、常に正であり、1より大きい。SIは、ポリマーの立体構造が無秩序アタクチックポリマーについて1.0から、より立体規則性のポリマーに特徴的なより大きな値にいかに移行するかを数値式に表現する。

【0028】

「非立体規則性」ポリマーは、殆どアイソタクチックでも殆どシンジオタクチックでもなく、一般に殆どアタクチックなポリマーまたは殆ど半シンジオタクチックなポリマーである。

【0029】

「半シンジオタクチック」ポリマーは、殆どシンジオタクチックなポリマーと殆どアタクチックなポリマーとの間の構造を有するポリマーである。

50

【0030】

一実施形態において、本発明の非立体規則性ポリマーは1～約10のSIを有する。もう一つの実施形態において、本発明の非立体規則性ポリマーは1～約7のSIを有する。なお別の実施形態において、本発明の非立体規則性ポリマーは1.5～約7のSIを有する。なおもう一つの実施形態において、本発明の非立体規則性ポリマーは1～約1.1のSIを有する。

【0031】

「非晶質」ポリマーは、室温でヘキサン可溶性であるポリマーである。こうした材料が小さい結晶化度を有しうることを認めること。それは、例えばX線分析または熱分析を用いて検出できる。非晶質ポリマーは、示差走査熱分析(DSC)によって測定した時に明確な融点をもたない。殆どアタクチックな構造を有する非晶質ポリマーが特に好ましい。

【0032】

より低い立体規則性を有するポリマーは、例えば、ホットメルト加工などによって本発明のPSAを加工し調製するために好ましいことが見出された。さらに、高度にアイソタクチックである材料は不透明である傾向がある一方で、より低い立体規則性である材料は、より透明である傾向がある。立体規則性が低い材料のクラリティ(すなわち透明性)によって、立体規則性が低い材料は接着剤のクラリティが重要である用途において用いるために好ましくなる。例えば、こうした用途には、ガラスと透明プラスチックの接着が挙げられる。

【0033】

本発明のブレンドを利用する一つの利点は、ブレンドが提供するより広い配合許容範囲である。すなわち、ブレンドを含むフィルムの様々な物理的特性の変更は、例えば、ブレンド中の個々のポリマーの比を変えることにより達成することが可能である。さらに、費用効果に優れることはブレンドを利用するもう一つの利点である。例えば、より安価なポリマーは、より高価なポリマーとブレンドすることが可能である。こうして、より安価なポリマーは、より高価なポリマーのための「增量剤」として機能する。また、ブレンドを用いると、特定の用途の場合に、この同じ用途のためにブレンドがいずれかのポリマー単独より実質的に良好に機能できる有利な相乗効果を提供することが可能である。

【0034】

本発明のPSAブレンドは、比較的高い表面エネルギーの材料と低表面エネルギーの材料の両方に接着させるために特に有用である。本発明のPSAブレンドは、こうした基材に対する適切な引き剥がし粘着力または改善された引き剥がし粘着力を提供することが可能である。例えば、本発明の特定の実施形態は、感圧接着剤組成物が上に少なくとも部分的に被着された基材であって、ポリプロピレン、ポリエチレンまたはガラスであることが可能である基材を提供する。これらの実施形態において、基材への180度引き剥がし粘着力は、少なくとも約100N/dm程度に高いことが可能である。本発明の特定のPSA配合物は、有用な剪断強度を有する組成物を提供することも可能である。

【0035】

エチレン／プロピレン誘導コポリマー

適するいかなるエチレン／プロピレン誘導コポリマーも本発明において用いることが可能である。しかし、一般に、本発明のエチレン／プロピレン誘導コポリマーは非晶質である。かくして、本発明の組成物は、多くの場合可塑剤または液体油などの実質的な量の添加剤を用いる必要なく、強化された感圧接着剤特性を有することが可能である。エチレン／プロピレン誘導コポリマー自体は、感圧接着剤特性をもっても、またはもたなくてもよい。さらに、非晶質エチレン／プロピレン誘導コポリマーを用いると、單一ドメイン系を得ることを助長する。それに反して、少なくとも一種の非晶質エチレン／プロピレン誘導コポリマーの代わりに結晶質-オレフィンポリマーのみを用いる時、結晶化誘発相分離が組成物中で生じることがあり、よって單一ドメイン系を得ることを損なう。

【0036】

本発明のもう一つの好ましい態様は、用いられるエチレン／プロピレン誘導コポリマーの

10

20

30

40

50

種類に関連する。ブロックコポリマーおよびランダムコポリマーを含む適するいかなるエチレン／プロピレン誘導コポリマーを本発明により使用できる一方で、少なくとも一種のランダムエチレン／プロピレン誘導コポリマーの使用が好ましい。非晶質エチレン／プロピレン誘導コポリマーを用いるのと同様に、コポリマーが好ましい実施形態においてランダムであるという事実も、單一ドメイン系を得ることを助長する。

【0037】

エチレン／プロピレン誘導コポリマーは、少なくとも一種のエチレンモノマーおよび少なくとも一種のプロピレンモノマーから誘導される。ジエンモノマーを含む他のモノマーをエチレンモノマーおよびプロピレンモノマーと共に重合してもよい一方で、エチレン／プロピレン誘導コポリマーを調製する時、本発明のエチレン／プロピレン誘導コポリマーは、ジエンを実質的に含まないモノマーから誘導される。前に論じたように、ジエンモノマーから誘導された多くの組成物は、例えば、屋外暴露またはより高い温度（例えば、ホットメルト加工する時）に供された時など、経時的に比較的不安定である。さらに、ジエンモノマーから誘導された多くの組成物は比較的非極性であり、比較的高い表面エネルギーの基材と低表面エネルギーの基材の両方に適切に接着しない。

10

【0038】

エチレン／プロピレン誘導コポリマーを大部分のプロピレンモノマーから誘導することが好ましい。すなわち、エチレン／プロピレン誘導コポリマーを誘導するモノマーのより多いモル%は、プロピレンモノマーのモル%である。同様に、エチレン／プロピレン誘導コポリマーがエチレンモノマーから誘導された約35重量%未満、より好ましくは30重量%未満、なおより好ましくは約25%未満、なおより好ましくは約15重量%未満の反復モノマー単位を含むことが好ましい。

20

【0039】

得られるコポリマーが非晶質である限りエチレン／プロピレン誘導コポリマーを調製するために、適するいかなる量のエチレンモノマーも用いてよい。しかし、一般に、用いられるエチレンモノマーの割合が高ければ高いほど、得られたコポリマーが非晶質でない可能性が高い。

【0040】

約-50～約0、好ましくは-40より高いから0、より好ましくは約-30～約0のガラス転移温度(T_g)を有するエチレン／プロピレン誘導コポリマーが特に有用である。一般に、エチレン／プロピレン誘導コポリマーの T_g が-50より低い時、それは、より高い割合のエチレンモノマーをコポリマーの調製に際して用いたためである。こうした幾つかのポリマーが本発明の特定の実施形態のために有用である場合がある一方で、これらのポリマーは非晶質ではない場合がある。さらに、粘着性付与剤、すなわち少なくとも大量の粘着性付与剤を組成物に添加する必要性を少なくて室温用途向けのPSA特性を得るために、エチレン／プロピレン誘導コポリマーの T_g が約-50より高いことが好ましい。ポリマーの T_g は、10/分で第二熱測定を用いる示差走査熱分析を用いて測定可能である。

30

【0041】

本発明において有用なエチレン／プロピレン誘導コポリマーの例には、テネシー州キングスポートのEastman Chemicalから商品名EASTOLEXで市販されているポリマーおよびペンシルバニア州ウェインのThe International Groupから商品名KTACで市販されているポリマーが挙げられる。これらの会社からの適するエチレン／プロピレン誘導コポリマーの特定の例は、EASTOLEX E1060、EASTOLEX E1200およびKTAC6013などの約-33～約-23の T_g を有するコポリマーである。

40

【0042】

プロピレン誘導ポリマー

適するいかなるポリマーもプロピレン誘導ポリマーのために用いることが可能である。プロピレン誘導ポリマー自体は、PSA特性をもっても、またはもたなくともよい。一般に

50

、プロピレン誘導ポリマーは非立体規則性である。

【0043】

プロピレン誘導ポリマーは、少なくともプロピレンモノマーから誘導される。他の種類のモノマーをプロピレン誘導ポリマーの調製に際して用いてもよい一方で、好ましくは、プロピレン誘導ポリマーは少なくとも60重量%、より好ましくは少なくとも80重量%、最も好ましくは本質的に100重量%のプロピレンモノマーから誘導される。かくして、プロピレン誘導ポリマーが飽和炭化水素主鎖を含むことも好ましい。従って、好ましくは、プロピレン誘導ポリマーは、ジエンを本質的に含まないモノマーから誘導される。前に論じたように、ジエンモノマーから誘導された多くの組成物は、例えば、屋外暴露またはより高い温度（例えば、ホットメルト加工する時）に供された時など、経時に比較的不安定である。さらに、ジエンモノマーから誘導された多くの組成物は比較的非極性であり、比較的高い表面エネルギーの基材と低表面エネルギーの基材の両方に適切に接着しない。

【0044】

本発明のプロピレン誘導ポリマーは、分子量が十分に高いので粘着性付与剤または可塑剤として機能しない。すなわち、プロピレン誘導ポリマーの重量平均分子量は少なくとも約10,000グラム／モルである。プロピレン誘導ポリマーの重量平均分子量は、好ましくは少なくとも約30,000グラム／モル、なにより好ましくは少なくとも約50,000グラム／モル、なにより好ましくは少なくとも約70,000グラム／モルである。約70,000～1,000,000グラム／モル、好ましくは約70,000～200,000グラム／モルの重量平均分子量を有するポリマーは特に有用である。

【0045】

これらのポリマーの好ましいTgは、約-15～約10、より好ましくは約-10～約5である。こうした好ましいTgを有する少なくとも一種のプロピレン誘導ポリマーを用いると、PSA特性を有する組成物の形成を助長する。再び、ポリマーのTgは、10／分で第二熱測定を用いる示差走査熱分析を用いて測定可能である。

【0046】

プロピレン誘導ポリマーの好ましい溶融粘度は、以下の「実施例」節における「粘度試験」法により190で測定した時に500ポイズより高く、より好ましくは約750ポイズより高い。別の実施形態において、プロピレン誘導ポリマーの溶融粘度は、「粘度試験」法により190で測定した時に約2,500ポイズより高い。なお別の実施形態において、プロピレン誘導ポリマーの溶融粘度は、「粘度試験」法により190で測定した時に約10,000ポイズより高い。一般に、プロピレン誘導ポリマーの溶融粘度が高ければ高いほど、得られた組成物が改善された引き剥がし粘着力特性と共に高い剪断強度を有する可能性が高い。これは、高性能用途のために本発明のPSA組成物を調製する時に特に有益である。

【0047】

適するいかなるプロピレン誘導ポリマーも本発明のブレンド中で用いることが可能である。より高い分子量のプロピレン誘導ポリマーが好ましい時、PCT公報WO99/20,664号のようにメタロセン触媒を用いて調製されたポリマーは特に有用である。典型的には、メタロセン触媒を用いて調製されたポリマー（すなわちメタロセン系ポリマー）は、約70,000グラム／モルより高い重量平均分子量を有し、それは典型的には、多くの市販の非立体規則性プロピレン誘導ポリマーの分子量より高い。ポリマーの溶融粘度を比較すると、類似の比較が当てはまる。メタロセン触媒を用いて調製されたプロピレン誘導ポリマーは、より高い剪断強度を有するPSA組成物が改善された引き剥がし粘着力特性と共に必要である時に好ましい場合がある。メタロセン触媒を用いて調製されたプロピレン誘導ポリマーのより高い分子量によって、より低い分子量を有するプロピレン誘導ポリマーと比べて、プロピレン誘導ポリマーをより有用に架橋することも可能となる。例えば、PSAを高性能用途で用いようとする時、これは当てはまる場合がある。

【0048】

10

20

30

40

50

しかし、前述したように、本発明の一つの利点は、ブレンドが多様な用途のために調整可能であることである。用途に応じては、より高い分子量のポリマーは必ずしも好ましくない場合がある。例えば、溶融ブロー纖維を作るために P S A 組成物を用いる時、より低い分子量のポリマーが好ましい場合がある。本発明の P S A ブレンドは、例えば、ブロー微小纖維ウェブを調製するために有利に用いることができる。より低い分子量のポリマーを本発明により従来のポリマー組成物に添加すると、所定の加工温度でポリマー組成物の溶融粘度を下げる傾向がある。従って、本発明のポリマーブレンドを使用すると、従来の P S A 組成物からの溶融ブロー纖維に用いられる温度より低い温度で P S A 組成物からの溶融ブロー纖維を促進することができる。また、本発明のポリマーブレンドを使用すると、所定の加工温度で溶融ブロー纖維のより高い処理量を助長することができる。

10

【 0 0 4 9 】

單一ドメイン P S A 系の形成を助長するために、プロピレン誘導ポリマーが非立体規則性ポリマーであることが好ましい。それが、P C T 公報 W O 9 9 / 2 0 , 6 6 4 号に記載されたポリマーなどのメタロセン触媒系プロピレン誘導ポリマーが一般により低い立体規則性のために有用であるもう一つの理由である。こうしたポリマーは、一般に、非晶質かまたは半シンジオタクチックのいずれかである。しかし、この好ましい実施形態において、適するいかなる非立体規則性ポリマーも使用することが可能である。

【 0 0 5 0 】

本発明の一態様によると、プロピレン誘導ポリマーの立体規則性指数 (S I) は約 1 . 0 ~ 約 5 . 0 である。好ましくは、プロピレン誘導ポリマーが非晶質である時、その S I は約 1 . 0 ~ 約 1 . 0 5 である。好ましくは、プロピレン誘導ポリマーが半シンジオタクチックである時、その立体規則性指数 (S I) は約 1 . 1 ~ 約 4 . 0 である。

20

【 0 0 5 1 】

任意の粘着性付与剤

本発明の粘着性付与剤は、約 1 0 , 0 0 0 グラム / モル未満の重量平均分子量を有し、固体状態または液体状態であってもよい。本発明の組成物は、所望の P S A 特性を付与することが必要な場合、粘着性付与剤を含んでもよい。当業者は、多様な粘着性付与剤がこの目的のために適することを認めている。粘着性付与剤を当業者が理解するように使用できるけれども、一般に、粘着性付与剤が存在するなら、組成物は約 6 0 重量 % 未満の粘着性付与剤を含む。

30

【 0 0 5 2 】

ブレンドの調製

本発明の P S A 組成物は少なくとも一種のエチレン / プロピレン誘導コポリマーおよび少なくとも一種のプロピレン誘導ポリマーを含む。所望の用途に応じて、そして当業者に周知されているように、他の添加剤（例えば、酸化防止剤および紫外線安定剤）も P S A 組成物に添加してよい。

【 0 0 5 3 】

ブレンドのエチレン / プロピレン誘導コポリマー成分およびプロピレン誘導ポリマー成分の各々は、好ましくは、ブレンドの全重量を基準にして約 5 重量 % ~ 約 9 5 重量 % の量で存在する。より好ましくは、成分の各々は、ブレンドの全重量を基準にして少なくとも約 1 0 重量 % の量で存在する。しかし、典型的には、エチレン / プロピレン誘導コポリマー成分は大部分で存在し、プロピレン誘導ポリマー成分は二成分の全重量を基準にして小部分で存在する。この成分比は、組成物の費用効果性およびより容易なホットメルト加工性に寄与する。さらに、この成分比は、比較的高い表面エネルギーの基材と低表面エネルギーの基材の両方への適切な粘着力を有する組成物を得ることに寄与する。組成物の総合的 T g を下げるのを助けることにより、この比が P S A 特性を有する組成物の形成を助長することも見出された。

40

【 0 0 5 4 】

ポリマーのブレンディングは、ポリマーの実質的に均質な分布をもたらすいずれかの方法によって行われる。幾つかの方法を用いてポリマーをブレンドすることが可能である。詳

50

しくは、溶融ブレンディング、溶媒ブレンディングまたは適するあらゆる物理的手段によってポリマーをブレンドすることが可能である。

【0055】

例えば、米国特許第4,152,189号においてグエリン(Guerin)らによって記載されたような方法によって、ポリマーを溶融ブレンドすることが可能である。すなわち、すべての溶媒(用いる場合)は、約5トル~約10トルの圧力で約150~約175の温度に加熱することにより各ポリマーから除去される。その後、ポリマーは秤量して所望の割合で容器に供給される。その後、ブレンドは、攪拌しつつ容器の内容物を約175に加熱することにより形成される。

【0056】

溶融ブレンディングが好ましいけれども、本発明のPSAブレンドは、溶媒ブレンディングを用いて処理することも可能である。その場合、ブレンド中のポリマーは、用いられる溶媒に実質的に可溶性であるべきである。

【0057】

分散混合、分配混合または分散混合と分配混合の組み合わせを提供する物理的ブレンディング装置は、均質ブレンドを調製する際に有用である。物理的ブレンディングのバッチ法と連続法の両方を用いることが可能である。バッチ法の例には、BRABENDER(例えば、ニュージャージー州サウスハッケンサックのC.W.Brabender Instruments, Inc.から入手できるBRABENDER PREP CENTER)またはBANBURY内部混合およびロールミリング(コネチカット州アンソニアのFARREL COMPANYから入手できる)装置を用いる方法が挙げられる。連続法の例には、一軸スクリュー押出、二軸スクリュー押出、ディスク押出、往復一軸スクリュー押出およびピンバレル一軸スクリュー押出が挙げられる。

【0058】

用途

本発明のPSA組成物は基材に容易に被着させることが可能である。例えば、PSA組成物は、シーティング製品(例えば、装飾用、反射用およびグラフィカル用)、ラベルストックおよびテープ裏地に被着させることが可能である。基材は所望の用途に応じて適するいかなる種類の材料であることも可能である。典型的には、基材は、ノンウーブン、紙、高分子フィルム(例えば、ポリプロピレン(例えば、二軸配向ポリプロピレン(BOPP))、ポリエチレン、ポリウレアまたはポリエステル(例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET))、または剥離ライナー(例えば、シリコン処理ライナー)を含む。

【0059】

本発明によるPSA組成物は、例えばテープを形成させるために用いることが可能である。PSAは、裏地の少なくとも片側に被着される。その後、PSAは、PSAの剪断強度を一層改善するために架橋してもよい。適するいかなる架橋法(例えば、紫外線または電子ビームなどの放射線を照射する)または架橋添加剤(例えば、フェノール系硬化剤およびシラン硬化剤)も用いてよい。

【0060】

両面テープを形成させる時、PSAは裏地の両側の少なくとも一部に被着される。あるいは、剥離材料(例えば、低粘着力バックサイズ)を必要ならば裏地の反対側に被着させることが可能である。PSAおよび/または剥離材料は、例えば、加工の容易さのためにフィルム裏地と合わせて有利に共押出することが可能である。

【0061】

PSAは、当業者に周知された方法を用いて基材に被着させることが可能である。例えば、PSAは、溶融押出技術を用いて被着させることが可能である。PSA組成物は、連続プロセスまたはバッチプロセスのいずれかによって被着させることが可能である。バッチプロセスの例は、複合構造体を形成させるために、PSAを接着させようとする基材とPSAを剥離することが可能な表面との間にPSA組成物の一部を配置することである。その後、複合構造体は、冷却後に所望厚さのPSA層を形成させるのに十分な温度および圧

10

20

30

40

50

力で圧縮することが可能である。あるいは、P S A 組成物は二つの剥離表面の間で圧縮し冷却して、例えば、転写テープを形成させることが可能である。

【 0 0 6 2 】

連続形成法は、加熱フィルムダイからP S A 組成物を引き抜き、その後、引き抜いた組成物を移動するプラスチックウェブまたは適する他の基材に接触させることを含む。関連した連続形成法は、P S A 組成物および共押出された剥離材料および／または裏地をフィルムダイから押し出し、層状製品を冷却して接着剤テープを形成させることを含む。その他の連続形成法は、P S A 組成物を迅速に移動するプラスチックウェブまたは適する他のプリフォーム基材に直接接触させることを含む。この方法を用いて、P S A 組成物は、従来のフィルムダイまたはシーティングダイなどの可撓性ダイリップを有するダイを用いて移動するプリフォームウェブに被着される。これらの連続法のいずれかによって形成した後に、直接法（例えば、チルロールまたは水浴）と間接法（例えば、空気または気体の衝突）の両方を用いて冷却することにより、フィルムまたは層を固化させることが可能である。もう一つの連続形成法を用いてブロー微小纖維も調製することが可能である。このプロセスの例は、P C T 公報 W O 9 9 / 2 8 , 5 3 9 号に見られる。

10

【 0 0 6 3 】

溶媒から被覆することは好ましくないけれども、P S A 組成物は溶媒系方法を用いて被覆することが可能である。例えば、P S A 組成物は、ナイフ被覆、ロール被覆、グラビア被覆、ロッド被覆、カーテン被覆およびエアナイフ被覆のような方法によって被覆することが可能である。その後、被覆された溶媒系P S A 組成物は溶媒を除去するために乾燥させる。好ましくは、被着させた溶媒系P S A 組成物は、乾燥を促進するために、炉によって供給される温度などの高温に供される。

20

【 0 0 6 4 】

P S A 組成物、P S A 組成物からの被膜およびテープを以下の実施例において例示する。これらの実施例は例示目的のためのみであり、添付したクレームの範囲を限定する積もりはない。実施例および明細書の残り中のすべての部、百分率、比などは特に指示がないかぎり重量による。

20

【 0 0 6 5 】

実施例

試験方法

30

以下の実施例において製造したP S A ブレンドを特性分析するために以下の試験方法を用いた。

【 0 0 6 6 】

180度引き剥がし粘着力

この引き剥がし粘着力試験はA S T M D 3 3 3 0 - 9 0 に記載された試験方法に似ており、試験において記載されたステンレススチール基材の代わりにガラス基材またはポリプロピレン基材を用いる。

【 0 0 6 7 】

一定の温度（22）および湿度（50%相対湿度）で少なくとも24時間にわたり平衡に保った接着剤被覆片を溶媒洗浄ガラス、ポリプロピレン（P P）（ミネソタ州バーンズヴィルのA e r o m a t P l a s t i c s から市販されている）または高密度ポリエチレン（H D P E）（ミネソタ州バーンズヴィルのA e r o m a t P l a s t i c s から市販されている）のいずれかの基材パネルに接着剤被覆片上で一回パスする2 kgロールを用いて接着させた。接着したアセンブリを放置して1分未満にわたり室温で保った。その後、30センチメートル/分（12インチ/分）の速度（すなわち、クロスヘッド速度）でI M A S S 滑り／剥離試験機（オハイオ州ストロングビルのI n s t r u m e n t o r s , I n c . から市販されているM o d e l 3 M 9 0 ）を用いて、アセンブリの180度引き剥がし粘着力を試験した。

40

【 0 0 6 8 】

剪断強度

50

この剪断試験は A S T M D 3 6 5 4 - 8 8 に記載された試験方法に似ている。一定の温度(22)および湿度(50%相対湿度)で少なくとも24時間にわたり平衡に保った接着剤被覆片を1.27センチメートル(0.5インチ)片に切り取った。この片の1.27センチメートル(0.5インチ)×2.54センチメートル(1インチ)部分がパネルと強く接触し、片の一端が自由にぶら下がるように、各片をステンレススチールパネルに接着させた。自由端が伸びてパネルが178度の角度を形成するように、接着剤被覆片を取り付けたパネルをラック内に保持した。吊り分銅として加えられた1kgの力の利用によって自由端をぴんと張った。一切の剥離力を無効にするために180度-2度を用い、よって試験対象テープの保持力をより正確に決定しようとする試みに際して剪断力をのみを測定することを確実にした。各テープ実施例が試験パネルから分離するために経過した時間を剪断強度として記録した。特に注記がない限り、本明細書で報告したすべての剪断破壊は接着剤の凝集破壊であった(残留物がパネル上に残った)。接着剤破壊をAとして示している(残留物がパネル上に残らなかった)。試験サンプルが10,000分で破壊しなかった場合、試験を中止し、10,000分の剪断値を記録した。

10

【0069】

粘度の試験

2/分の速度、1ラジアン/秒の周波数および10%の最大歪みで室温から200にサンプルを加熱しつつ平行板レオメータ(R D A I I、ニュージャージー州ピスカタウェーのR he omet r i c, I n c .)において動的機械的分析(D M A)を用いて複素粘度として溶融粘度を測定した。この方法により測定された190での溶融粘度を本出願全体を通して基準とする。

20

【0070】

【表1】

略号表

略号/ 商品名	説明
APP	非晶質ポリプロピレン
EASTOFLEX E1060	テネシー州キングスポートのEastman Chemical Companyから市販されているエチレン/プロピレン誘導コポリマー
EASTOFLEX E1200	テネシー州キングスポートのEastman Chemical Companyから市販されているエチレン/プロピレン誘導コポリマー
EASTOFLEX P1010	テネシー州キングスポートのEastman Chemical Companyから市販されているプロピレン誘導ホモポリマー、190°Cでの粘度1,000ミリパスカル秒(10ポイズ)
EASTOFLEX P1023	テネシー州キングスポートのEastman Chemical Companyから市販されているプロピレン誘導ホモポリマー、190°Cでの粘度2,300ミリパスカル秒(23ポイズ)
HDPE	高密度ポリエチレン
KTAC 2015	ペンシルバニア州ウェインのThe International Group, Inc.から市販されているプロピレン誘導ホモポリマー、190°Cでの粘度2,200ミリパスカル秒(22ポイズ)
KTAC 6013	ペンシルバニア州ウェインのThe International Group, Inc.から市販されているエチレン/プロピレン誘導コポリマー
mPP-1	PCT公報WO 99/20, 664号、実施例18Bに記載されたようにメタロセン触媒を用いて調製されたアタクチックポリプロピレン、およそのMw 103,000グラム/モル、およそのMw/Mn比4、190°Cで「粘度試験」法に準拠して測定して約780ポイズの溶融粘度
mPP-2	PCT公報WO 99/20, 664号、実施例18Bに記載されたようにメタロセン触媒を用いて調製されたアタクチックポリプロピレン、およそのMw 220,000グラム/モル、およそのMw/Mn比2.8、190°Cで「粘度試験」法に準拠して測定して約19,000ポイズの溶融粘度
mPP-3	WO 99/20, 664号、実施例18Sに記載されたようにメタロセン触媒を用いて調製された半シンジオタクチックポリプロピレン、およそのMw 170,000グラム/モル、およそのMw/Mn比1.4、190°Cで「粘度試験」法に準拠して測定して約43,500ポイズの溶融粘度
PET	アミノ化ポリプロピレン下塗ポリエチレンテレフタレートポリエステルフィルム、厚さ38マイクロメートル
PP	ポリプロピレン
REGALREZ 1126	デラウェア州ウィルミントンのHercules Inc.から市販されている水素添加粘着性付与樹脂
REXTAC RT2180	ユタ州ソルトレークシティのHuntsman Corp.から市販されているプロピレン誘導ホモポリマー、190°Cでの粘度8,000ミリパスカル秒(80ポイズ)
TRIAZINE CROSSLINKER	トリアジン光架橋剤、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、CAS登録番号3584-23-4
WINGTACK PLUS	オハイオ州アクロンのGood year Tire & Rubber Companyから市販されているC ₅ 炭化水素粘着性付与樹脂

【0071】

比較例 C 1 - A ~ C 1 - E

材料 EASTOFLEX E1060、EASTOFLEX E1200、KTAC 6013、mPP-1 および mPP-3 の PSA テープを調製して、それぞれの PSA 特性を決定した。最初に、約 170 および 50 rpm で容量 30 cm³ の BRABENDER バッヂミキサー内で材料の各々を 10 分にわたり均質化し、その後、空冷した。ミキサーへの全投入量は 20 グラムであった。その後、インジアナ州ウォバッシュの Carver, Inc. から入手でき、厚さ 51 マイクロメートルの間隙調整板によって分離された熱板を有する CARVER プレスを用いて 6 ~ 8 トンの圧縮力を 1 ~ 2 分にわたり加えることにより、均質化させた材料を厚さ約 51 マイクロメートルのフィルムにプレスした。熱板

10

20

30

40

50

をそれぞれ約125～150の温度に維持した。その後、圧縮させたフィルムをそれぞれ厚さ46マイクロメートルの下塗P E T裏地に貼合せた。得られた貼合せ体からそれぞれ幅1.27センチメートル(0.5インチ)のテープ片を切り取り、上述した試験法に従って剥離特性および剪断特性を試験した。結果を表C1にまとめている。

【0072】

【表2】

表C1

実施例	材料	ガラスに対する180度引き剥がし粘着力(N/dm)	PPに対する180度引き剥がし粘着力(N/dm)	室温剪断強度*(分)
C1-A	EASTOFLEX E1060	1	29	14 A
C1-B	EASTOFLEX E1200	45	67	223
C1-C	KTAC 6013	6	54	0 A
C1-D	mPP-1	30	64	159
C1-E	mPP-3	22	46	10 A

10

20

*「A」は接着剤破壊を示している。

【0073】

比較例C2-A～C2-D

mPP-3およびREGALRE Z1126を含むPSAテープを調製して、粘着性が付与されているがブレンドされていない時のmPP-3のPSA特性を決定した。比較例C1-A～C1-Eについて記載されたようにテープを調製した。その後、上述した試験法に従ってテープの剥離特性および剪断特性を試験した。結果を表C2にまとめている。

【0074】

【表3】

表C2

実施例	mPP-3 (重量部)	REGALRE Z1126 (重量部)	ガラスに対する 180度 引き剥がし 粘着力 (N/dm)	PPに 対する 180度 引き剥がし 粘着力 (N/dm)	室温 剪断 強度*(分)
C2-A	100	0	22	46	10 A
C2-B	90	10	65	61	349 A
C2-C	70	30	90	60	10,000
C2-D	60	40	49	56	10,000

30

40

*「A」は接着剤破壊を示している。

【0075】

実施例1-A～1-C

170で10分にわたり50rpmで運転する容量30cm³のB R A B E N D E Rバッヂミキサー内で3成分を混合することにより、E A S T O F L E X E 1 0 6 0、粘着性付与樹脂およびmPP-3のブレンドを表1に示した割合で調製した。ミキサーへの全投入量は20グラムであった。得られたブレンドを剥離ライナーの間に入れ、比較例C1-A～C1-Eについて記載した手順に従って厚さ約36マイクロメートルのフィルムにプレスした。上述した試験法に従って、こうして作成したテープの剥離特性および剪断特性を試験した。結果を表1に示している

50

【0076】

【表4】

表1

実施例	EASTOFLEX E1060 (重量部)	粘着性付与剤 (重量部での量)	mPP-3 (重量部)	ガラスに対する 180 度引き剥がし粘着力 (N/dm)	PPに対する 180 度引き剥がし粘着力 (N/dm)	室温剪断強度 (分)
1-A	60	REGAL REZ 1126 (30)	10	87	60	90
1-B	45	REGAL REZ 1126 (30)	25	108	41	338
1-C	60	WINGTACK PLUS (30)	10	80	75	63

【0077】

実施例2-A～2-D

170で10分にわたり50rpmで運転する容量30cm³のBRABENDERバッヂミキサー内で3成分を混合することにより、EASTOFLEX E1200、REGAL REZ 1126およびmPP-3のブレンドを表2に示した割合で調製した。ミキサーへの全投入量は20グラムであった。得られたブレンドを剥離ライナーの間に入れ、比較例C1-A～C1-Eについて記載した手順に従って厚さ約4.6マイクロメートルのフィルムにプレスした。上述した試験法に従って、こうして作成したテープの剥離特性および剪断特性を試験した。結果を表2に示している

【0078】

【表5】

表2

実施例	EASTOFL EX E1200 (重量部)	REGALRE Z 1126 (重量部)	mPP-3 (重量部)	ガラスに対する 180 度引き剥がし粘着力 (N/dm)	PPに対する 180 度引き剥がし粘着力 (N/dm)	室温剪断強度 (分)
2-A	70	30	0	95	106	253
2-B	60	30	10	122	151	524
2-C	45	30	25	119	147	1,832
2-D	50	40	10	132	144	1,116

【0079】

実施例3-A～3-B

150で10分にわたり50rpmで運転する容量350cm³のBRABENDERバッヂミキサー内で3成分を混合することにより、EASTOFLEX E1060、WINGTACK PLUSおよびmPP-3のブレンドを表3に示した割合で調製した。ミキサーへの全投入量は250グラムであった。160に維持された幅12.7センチメートルの引抜ダイに連結された直径1.90センチメートルおよび長さ対直径比(L/D)2.5の3ゾーン一軸スクリューHAAKE押出機から、得られたブレンドを約160で押し出した。ダイを間隙250マイクロメートルに調整した。ブレンドを表3に示し

10

20

30

40

50

た厚さで P E T 裏地上に押し出した。その後、各フィルムをシリコーン被覆剥離ライナーで覆った。上述した試験法に従って、こうして作成したテープの剥離特性および剪断特性を試験した。結果を表 3 に示している。

【 0 0 8 0 】

【表 6】

表 3

実施例	EASTO-FLEX E1060 (重量部)	WING-TACK PLUS (重量部)	mPP-3 (重量部)	厚さ (マイクロメートル)	ガラスに対する 180 度 引き剥がし粘着力 (N/dm)	PP に対する 180 度 引き剥がし粘着力 (N/dm)	室温剪断強度 (分)
3-A	45	30	25	46	60	71	684
3-B	45	30	25	163	159	253	1,866

【 0 0 8 1 】

実施例 4 - A ~ 4 - B

150 で 10 分にわたり 50 rpm で運転する容量 350 cm^3 の B R A B E N D E R バッヂミキサー内で 3 成分を混合することにより、E A S T O F L E X E 1 2 0 0 、 R E G A L R E Z 1 1 2 6 および m P P - 3 のブレンドを表 4 に示した割合で調製した。ミキサーへの全投入量は 250 グラムであった。得られたブレンドを実施例 3 - A および 3 - B について記載したように（押出機およびダイの温度を約 127 に維持したことを除く）表 4 に示した厚さで P E T 裏地上に押し出した。その後、フィルムをシリコーン被覆剥離ライナーで覆った。上述した試験法に従って、こうして作成したテープの剥離特性および剪断特性を試験した。結果を表 4 に示している

【 0 0 8 2 】

【表 7】

表 4

実施例	EASTO-FLEX E1200 (重量部)	REGAL-REZ 1126 (重量部)	mPP-3 (重量部)	厚さ (マイクロメートル)	ガラスに対する 180 度 引き剥がし粘着力 (N/dm)	PP に対する 180 度 引き剥がし粘着力 (N/dm)	室温剪断強度 * (分)
4-A	60	30	10	51	162	86	2,412
4-B	60	30	10	163	189	188	4,290 A

* : 「 A 」は接着剤破壊を示している。

【 0 0 8 3 】

実施例 5 - A ~ 5 - H

165 ~ 170 で 10 分にわたり 50 rpm で運転する容量 30 cm^3 の B R A B E N D E R バッヂミキサー内で 3 成分を混合することにより、K T A C 6 0 1 3 、 W I N G T

10

20

30

40

50

A C K P L U S および m P P - 3 のブレンドを表 5 に示した割合で調製した。ミキサーへの全投入量は 20 グラムであった。得られたブレンドを剥離ライナーの間に入れ、比較例 C - 1 ~ C - E について記載した手順に従って厚さ約 51 マイクロメートルまたは 114 マイクロメートルのいずれかのフィルムにプレスした。上述した試験法に従って、こうして作成したテープの剥離特性および剪断特性を試験した。結果を表 5 に示している。

【 0 0 8 4 】

【表 8】

表 5

実施例	KTAC 6013 (重量部)	WING-TACK PLUS (重量部)	mPP-3 (重量部)	厚さ (マイクロメートル)	ガラスに対する 180 度引き剥がし粘着力 (N/dm)	PPに対する 180 度引き剥がし粘着力 (N/dm)	HDP E 对する 180 度引き剥がし粘着力 (N/dm)	室温剪断強度 (分)
5-A	45	45	10	51	102	106	13	300
5-B	60	30	10	51	93	92	69	500
5-C	30	60	10	51	7	9	7	565
5-D	45	30	25	51	86	103	156	500
5-E	37.5	37.5	25	51	138	104	105	700
5-F	30	45	25	51	132	150	110	1,000
5-G	37.5	37.5	25	114	NM	186	185	NM
5-H	30	45	25	114	NM	186	202	NM

N M = 測定せず

【 0 0 8 5 】

実施例 6

150 で 10 分にわたり 50 r p m で運転する容量 30 c m³ の B R A B E N D E R バッヂミキサー内で 3 成分およびブレンド 100 重量部当たり 0.3 重量部の T R I A Z I N E C R O S S L I N K E R を混合することにより、E L A S T O F L E X E 106 0 、W I N G T A C K P L U S および m P P - 1 のブレンドを表 6 に示した割合で調製した。ミキサーへの全投入量は 20 グラムであった。得られたブレンドを剥離ライナーの間に入れ、比較例 C - 1 A ~ C 1 - E の手順に従って厚さ約 51 マイクロメートルのフィルムにプレスした。その後、メリーランド州ロックビルの F u s i o n U V C u r i n g 製の「 H バルブ」 U V 源を用いて、テープに紫外 (U V) 線を照射した。その後、剥離特性および剪断特性の試験を再び行った。結果を表 6 に示している

【 0 0 8 6 】

【表 9】

10

20

30

表6

実施例	EASTO-FLEX E1060 (重量部)	WING-TACK PLUS (重量部)	mPP-1 (重量部)	UV 吸収 線量 (mJ/cm ²)	ガラスに 対する 180度 引き剥が し粘着力 (N/dm)	PPに對 する 180度 引き剥が し粘着力 (N/dm)	室温 剪断 強度 (分)
6-A	60	30	10	0	102	72	99
6-B	45	45	10	0	109	62	12
6-C	30	60	10	0	2	0	<2
6-D	45	30	25	0	141	133	32
6-E	37.5	37.5	25	0	112	114	16
6-F	30	45	25	0	56	26	40
6-G	60	30	10	500	122	116	112
6-H	45	45	10	500	71	66	17
6-I	30	60	10	500	0	0	<2
6-J	45	30	25	500	126	129	39
6-K	37.5	37.5	25	500	151	146	88
6-L	30	45	25	500	64	87	104

【0087】

実施例7

150で10分にわたり50rpmで運転する容量30cm³のB R A B E N D E Rバッヂミキサー内で3成分およびブレンド100重量部当たり0.3重量部のT R I A Z I N E C R O S S L I N K E Rを混合することにより、E L A S T O F L E X E 1 0 6 0、W I N G T A C K P L U Sおよびm P P - 2のブレンドを表7に示した割合で調製した。ミキサーへの全投入量は20グラムであった。得られたブレンドを剥離ライナーの間に入れ、比較例C-1A～C1-Eの手順に従って厚さ約127マイクロメートルのフィルムにプレスした。その後、メリーランド州ロックビルのF u s i o n U V C u r i n g製の「Hバルブ」UV源からUV線を照射する前および照射した後、上述した試験法に従って、こうして作成したテープの剥離特性および剪断特性を試験した。結果を表7に示している。

【0088】

【表10】

表7

実施例	EASTO-FLEX E1060 (重量部)	WING-TACK PLUS (重量部)	mPP-2 (重量部)	UV 吸収 線量 (mJ/cm ²)	ガラスに 対する 180度 引き剥が し粘着力 (N/dm)	PPに 対する 180度 引き剥が し粘着力 (N/dm)	室温 剪断 強度 (分)
7-A	60	30	10	0	129	73	920
7-B	45	45	10	0	43	30	194
7-C	30	60	10	0	3	2	473
7-D	45	30	25	0	53	76	67
7-E	37.5	37.5	25	0	44	72	43
7-F	30	45	25	0	31	29	101
7-G	60	30	10	500	122	128	39
7-H	45	45	10	500	70	14	183
7-I	30	60	10	500	5	1	653
7-J	45	30	25	500	126	51	203
7-K	37.5	37.5	25	500	107	21	219
7-L	30	45	25	500	50	8	186

10

20

30

40

50

【0089】

比較例C3-A～C3-H

170で10分にわたり50rpmで運転する容量30cm³のBRABENDERバッヂミキサー内で3成分を混合することにより、45部のELASTOFLEX E1200、30部のREGALREZ1126粘着性付与樹脂および25部の市販非晶質ポリプロピレン(APP)のブレンドを表C3に示したAPPを用いて調製した。ミキサーへの全投入量は20グラムであった。得られたブレンドを剥離ライナーの間に入れ、比較例C-1A～C1-Eについて記載した手順に従って厚さ約51マイクロメートルおよび127マイクロメートルのフィルムに160でプレスした。上述した試験法に従って、こうして作成したテープの剥離特性および剪断特性を試験した。結果を表C3に示している

10

【0090】

【表11】

表8

実施例	APPの種類	接着剤の厚さ(マイクロメートル)	ガラスに対する180度引き剥がし粘着力(N/dm)	PPに対する180度引き剥がし粘着力(N/dm)	HDP Eに対する180度引き剥がし粘着力(N/dm)	室温剪断強度(分)
C3-A	EASTOFLEX P1010	51	7.7	27.6	1.5	257 A
C3-B	EASTOFLEX P1023	51	1.1	8.5	0.9	115 A
C3-C	KTAC 2015	51	2.6	14.5	0.7	324 A
C3-D	REXTAC RT 2180	51	9.4	33.1	0.4	200 A
C3-E	EASTOFLEX P1010	127	4.8	77.5	2.6	555 A
C3-F	EASTOFLEX P1023	127	1.3	7.0	0.4	147 A
C3-G	KTAC 2015	127	4.6	69.6	1.8	725 A
C3-H	REXTAC RT 2180	127	2.0	48.8	3.1	993 A

20

30

【0091】

本発明の種々の修正および変更は、添付したクレームによって定められる本発明の精神および範囲を逸脱せずに当業者に対して明らかになるであろう。以下のいかなる方法クレームにおいて記載された工程も必ずしも記載した順序で行う必要がないことが注意されるべきである。当業者は、工程を行う際に記載された順序からの変形を認めるであろう。

40

【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
4 July 2002 (04.07.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/051931 A1

(51) International Patent Classification: C08L 23/14. (81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AT (utility model), AU, AZ, BA, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, CZ (utility model), DE, DE (utility model), DK, DK (utility model), DN, DZ, EE, EU (utility model), ES, FI, FI (utility model), GB, GI, 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, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US01/13539

(22) International Filing Date: 26 April 2001 (26.04.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/746,612 21 December 2000 (21.12.2000) US

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

(72) Inventors: KHANDPUR, Ashish, K.; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); BENNETT, Gregory S.; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); SIEDELE, Allen, R.; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(74) Agents: McGEEHAN, Lisa, M. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

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

Published:

— with international search report

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



WO 02/051931 A1

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE BLENDS COMPRISING ETHYLENE/PROPYLENE-DERIVED POLYMERS AND PROPYLENE-DERIVED POLYMERS AND ARTICLES THEREFROM

(57) Abstract: The present invention relates to a blend of at least one amorphous ethylene/propylene-derived copolymer, at least one non-stereoregular propylene-derived polymer having a melt viscosity of greater than about 500 Poise, and an optional tackifier that provide pressure-sensitive adhesive compositions in which a good balance of adequate adhesion to both low and relatively high surface energy substrates can be achieved.

WO 02/051931

PCT/US01/13539

**PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE BLENDS COMPRISING
ETHYLENE/PROPYLENE-DERIVED POLYMERS AND PROPYLENE-
DERIVED POLYMERS AND ARTICLES THEREFROM**

5

Field of the Invention

The present invention relates to polymer blends comprising ethylene/propylene-derived copolymers and certain other propylene-derived polymers that exhibit pressure-sensitive adhesive properties. The pressure-sensitive adhesives are useful in preparing a wide variety of articles.

10

Background of the Invention

A wide variety of references describe blends of α -olefin polymers (i.e., those polymers derived from at least one α -olefin monomer) that are used in hot-melt adhesives and heat-sealing films. However, these references do not teach formulation 15 of such adhesives so that they possess the balance of properties (e.g., shear, peel, and tack) requisite of PSAs. For example, see U.S. Patent Nos. 3,492,372 (Flanagan); 3,798,118 (Jones); 3,900,694 (Jurrens); 4,178,272 (Meyer, Jr. et al.); 4,761,450 (Lakshmanan et al.); 4,857,594 (Lakshmanan et al.); 4,957,968 (Adur et al.); 5,397,843 (Lakshmanan et al.); and 5,834,562 (Silvestri et al.). Further examples 20 include Japanese Patent Publication Nos. 60-120775; 55-069637; 48-066638; and 73-027739.

Pressure-sensitive adhesive (PSA) compositions are well known to those of ordinary skill in the art to possess properties including the following: (1) aggressive and permanent tack, (2) adherence with no more than finger pressure, (3) sufficient 25 ability to hold onto an adherend, and (4) sufficient cohesive strength. Materials that have been found to function well as PSAs are polymers designed and formulated to exhibit the requisite viscoelastic properties resulting in a desired balance of tack, peel adhesion, and shear holding power. Obtaining the proper balance of properties is not a simple process.

30 The most commonly used polymers for preparing PSAs are natural rubber-, synthetic rubber- (e.g., styrene/butadiene copolymers (SBR) and styrene/isoprene/styrene (SIS) block copolymers), and various (meth)acrylate- (e.g.,

WO 02/051931

PCT/US01/13539

acrylate and methacrylate) based polymers. With the exception of several (meth)acrylate- and certain α -olefin-based polymers, which are inherently tacky, these polymers are typically blended with appropriate tackifiers to render them pressure-sensitive.

5 PSA compositions comprising polymers derived from α -olefin monomers are known. Often, such compositions include a single α -olefin polymer, typically a copolymer, which is usually blended with a tackifier. Blending an α -olefin-derived polymer with another polymer when preparing PSAs is known, however. Yet, the relative proportions of the polymers and the physical characteristics of the polymers in
10 these blends is typically not specified.

For example, see European Patent Application No. 0 178 062 (Uniroyal, Inc.) teaches hot melt pressure-sensitive thermoplastic elastomeric adhesive compositions comprising blends of thermoplastic elastomeric polymers made from ethylene and propylene (e.g., those comprising crystalline polypropylene moieties and essentially
15 amorphous elastomeric ethylene-propylene copolymer moieties having a melting point of at least 150°C as measured by differential thermal analysis), tackifiers, and other optional additives, such as plasticizers, fillers, and stabilizers. Amorphous polypropylene having a ring-and-ball softening point of 149-154°C is mentioned as an example of a suitable plasticizer. Plasticizers can comprise 5-50% by weight of the
20 total adhesive.

Also see U.S. Patent Nos. 3,954,697 and 4,072,812 (McConnell et al.), which teach single component, hot-melt, pressure-sensitive adhesives based on copolymers derived from propylene and 40-60 mole % (based on the copolymer) higher olefin monomers. The copolymers may be used alone or in mixture with other materials,
25 including compatible tackifiers, amorphous polypropylene and amorphous block ethylene/propylene-derived copolymers.

U.S. Patent No. 4,143,858 (Schmidt, III et al.) teaches amorphous polyolefin homopolymers and copolymers useful in hot-melt PSAs. The amorphous polyolefin polymers may also be blended with up to 20 weight % crystalline polyolefins. The
30 adhesives therein may be used alone or in mixture with other materials such as amorphous polypropylene, amorphous block ethylene/propylene-derived copolymer, etc.

WO 02/051931

PCT/US01/13539

It is also noteworthy that many references describing blends of α -olefin derived polymers with other polymers teach blending α -olefin-derived polymers with other polymers that are rubber-based, containing conjugated dienes. For example, see U.S. Patent No. 5,859,114 (Davis et al.), where a major amount of an ethylene-propylene-
5 diene terpolymer is blended with a minor amount of at least one fully saturated adhesive-enhancing polymer miscible therewith and at least one tackifier. Examples of adhesive-enhancing polymers taught to be useful therein include: ethylene-vinyl acetate copolymers, ethylene-vinyl chloride copolymers, ethylene-octene copolymers, ethylene-butene copolymers, and propylene-butene-ethylene terpolymers. As
10 described in U.S. Patent No. 5,504,136 (Davis et al.), ethylene-propylene copolymers, such as those typically having an ethylene content of about 45-65% by weight, are also mentioned as having utility as the adhesive-enhancing polymer in a related invention.

PCT Publication No. WO 98/33,858 (American Tape Co.) describes PSAs comprising a natural or synthetic rubber and a thermoplastic polyolefin blend of
15 ethylene/propylene rubber, hydrogenated polyisoprene, and polypropylene. Each of the constituents making up the thermoplastic polyolefin blend has a relatively low molecular weight (3,000-10,000). The PSA composition also includes a tackifier.

PCT Publication No. WO 97/23,577 (Minnesota Mining and Manufacturing Co.) describes blended PSAs that include at least two components. The first
20 component is a PSA. For example, PSAs useful in the invention include tackified natural rubbers, synthetic rubbers, tackified styrene block copolymers, polyvinyl ethers, acrylics, poly- α -olefins (described as being predominantly amorphous), and silicones. The second component is a thermoplastic material or elastomer. For example, thermoplastic materials useful in the invention include isotactic polypropylene and
25 ethylene/propylene copolymers. It is also taught that useful thermoplastic materials are essentially immiscible in the PSA component at use temperatures. The Abstract describes the blends therein as having a substantially continuous domain (generally the PSA) and a substantially fibrillous to schistose domain (generally the thermoplastic material). Tackifiers may be added.

30 UK Patent Application No. GB 2 041 949 (The Kendall Company) discloses PSAs comprising (1) a rubbery copolymer of ethylene, a C₃-C₁₄ monoolefin and,

WO 02/051931

PCT/US01/13539

optionally, a non-conjugated diene, (2) a polymer of a crystalline ethylene or propylene, and (3) a tackifying agent.

Many compositions derived from diene monomers are relatively unstable over time, such as for example, when exposed to weathering or higher temperatures (e.g., 5 such as when hot-melt processing the compositions). Furthermore, many such compositions are relatively non-polar and do not adhere adequately to both relatively high surface energy substrates and low surface energy substrates. "Low surface energy substrates" are those that have a surface energy of less than 45 mJ/m², more typically less than 40 mJ/m² or less than 35 mJ/m². Included among such materials are 10 polyethylene, polypropylene, acrylonitrile-butadiene-styrene, and polyamide.

Ways to effectively adhere to low surface energy materials is a challenge that 15 those of ordinary skill in the art are attempting to overcome. Many times improvements in adherence to low surface energy substrates compromises adherence to higher surface energy substrates or compromises shear strength of the adhesive. As such, further adhesives for adequately adhering to low surface energy surfaces are 20 desired. It is also desired that any such new adhesives will allow for broad formulation latitude and tailorability for particular applications.

It would also be desirable to formulate adhesives using lower cost materials. For example, (meth)acrylate monomers and rubber-based monomers are generally 25 more expensive than α -olefin monomers. The present invention addresses these motivating factors.

Summary of the Invention

The present invention provides an improved pressure-sensitive adhesive 25 composition which comprises a blend of at least one ethylene/propylene-derived copolymer and at least one propylene-derived polymer. Generally, such compositions are advantageous from a cost-standpoint, as opposed to many traditional pressure-sensitive adhesive compositions (e.g., (meth)acrylate and rubber-based adhesives). Furthermore, α -olefin-derived polymers, which include ethylene/propylene-derived 30 copolymers and propylene-derived polymers, are conducive to being recycled, particularly when used in conjunction with other α -olefin-derived polymers (e.g.,

WO 02/051931

PCT/US01/13539

materials commonly used in packaging). It is beneficial to use materials in adhesive compositions that can be later recycled.

The blends of the present invention are useful in adhering to various substrates including relatively high surface energy substrates, such as glass and metals, as well as 5 low surface energy substrates, such as polyethylene and polypropylene. They may be used in a wide variety of applications, such as in adhesive tapes and sheets and in the application of polymeric films to a wide variety of substrates. They may also be used in the preparation of blown microfiber webs.

Surprisingly, in preferred embodiments of the invention, peel adhesion to low 10 surface energy substrates, such as polyethylene and polypropylene, is enhanced without causing detrimental effects in peel adhesion to high surface energy substrates. For example, certain embodiments of the invention provide substrates, which can be polypropylene, polyethylene, or glass, with the pressure-sensitive adhesive composition at least partially applied thereon. In these embodiments, the 180° peel adhesion to the 15 substrate can be as high as at least about 100 N/dm. Useful shear strengths are also realizable using the blends of this invention.

Detailed Description of the Preferred Embodiments

Pressure-sensitive-adhesive (PSA) blends of the present invention comprise at 20 least one ethylene/propylene-derived copolymer and at least one propylene-derived polymer. Preferably, the PSA blend comprises a single domain system. Single domain systems, as well as other terms used throughout, are defined in turn below.

“Single Domain” systems are those where, when analyzed using Dynamic 25 Mechanical Analysis (DMA) in a parallel plate geometry at a temperature increment of 2°C/minute, a frequency of 1 radian/second, and a maximum strain of 2%, only one tan delta peak (without a “shoulder”) representing a glass transition temperature is present. Typically, these systems involve polymers that form a miscible system at use 30 temperature (e.g., room temperature). “Miscible systems” are those systems comprising at least two materials forming a single domain system. It is advantageous to have single domain systems. For example, single domain systems often do not require additives (e.g., compatibilizers) to ensure storage stability of the system. Also, single domain systems facilitate reproducible compositions (i.e., the compositions have

WO 02/051931

PCT/US01/13539

similar mechanical properties), even when the compositions are prepared using a range of different processing equipment.

"Polymer" refers to macromolecular materials having at least five repeating monomeric units, which may or may not be the same. The term "polymer", as used 5 herein, encompasses homopolymers and copolymers. Copolymers of the invention refer to those polymers derived from at least two chemically different monomers. Included within the definition of copolymers are traditional copolymers derived from at least five monomers, which include only two chemically different types of monomers, as well as terpolymers, which include at least three chemically different types of 10 monomers, etc.

In general, a polymer can include more than one type of steric structure throughout its chain length. For example, polymers can include crystalline, stereoregular isotactic and syndiotactic structures, as well as amorphous, atactic structures, or combinations thereof. The steric structure of a polymer can be 15 determined using any suitable method. For example, carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance can be used to determine the steric structure (i.e., tacticity) of a polymer.

"Stereoregular" structures, as defined by Hawley's Condensed Chemical Dictionary (12th Edition), are those whose molecular structure has a definite spatial arrangement, rather than the random and varying arrangement that characterizes an 20 amorphous polymer. Stereoregular structures include isotactic and syndiotactic structures.

"Isotactic" structures, as defined by Hawley's Condensed Chemical Dictionary (12th Edition), are those whose structure is such that groups of atoms that are not part 25 of the backbone structure are located either all above, or all below, atoms in the backbone chain, when the latter are all in one plane.

"Syndiotactic" structures, as defined by Hawley's Condensed Chemical Dictionary (12th Edition), are those whose structure is such that groups of atoms that are not part of the backbone structure are located in some symmetrical and recurring fashion above and below the atoms in the backbone chain, when the latter are all in one 30 plane.

"Atactic" structures, as defined by Hawley's Condensed Chemical Dictionary (12th Edition), are those whose structure is such that groups of atoms are arranged

WO 02/051931

PCT/US01/13539

randomly above and below the backbone chain of atoms, when the latter are all in one plane.

The "Stereoregular Index (S.I.)" of a polymer is defined as follows: In a perfectly atactic polymer, two homotactic triads, *mm* and *rr*, are present in equal amounts (25% each). As the polymer becomes increasingly stereoregular, the relative amounts of *mm* and *rr* change so that one increases to be greater than the other. S.I. is the ratio of the larger of *mm* or *rr* to the smaller of *mm* or *rr* and is always positive and greater than 1. S.I. expresses, in a numerical way, how the steric structure of a polymer shifts away from 1.0 for a random, atactic polymer to larger values characteristic of more stereoregular polymers.

"Non-stereoregular" polymers are generally mostly atactic or mostly semi-syndiotactic polymers, rather than mostly isotactic or mostly syndiotactic.

"Semi-syndiotactic" polymers are those having structures between mostly syndiotactic polymers and mostly atactic polymers.

15 In one embodiment, non-stereoregular polymers of the invention have an S.I. of 1 to about 10. In another embodiment, non-stereoregular polymers of the invention have an S.I. of 1 to about 7. In still a further embodiment, non-stereoregular polymers of the invention have an S.I. of 1.5 to about 7. In yet another embodiment, non-stereoregular polymers of the invention have an S.I. of 1 to about 1.1.

20 "Amorphous" polymers are those polymers that are hexane soluble at room temperature. Recognize that such materials may have a small degree of crystallinity, which is detectable, for example, using x-ray or thermal analysis. Amorphous polymers lack a well-defined melting point when measured by Differential Scanning Calorimetry (DSC). Particularly preferred are those amorphous polymers having mostly atactic structures.

25 Polymers that have less stereoregularity have been found to be preferred for processing and preparing PSAs of the invention, such as for example, by hot-melt processing. Furthermore, materials that are highly isotactic tend to be opaque, while those that are less stereoregular tend to be more transparent. The clarity (i.e., transparency) of materials with low stereoregularity makes them preferred for use in applications where clarity of the adhesive is important. For example, such applications include bonding of glass and transparent plastics.

WO 02/051931

PCT/US01/13539

One advantage of utilizing blends of the invention is the greater formulation latitude that they provide. That is, changes in a wide variety of physical properties of films comprising the blends can be effectuated, for example, by varying the ratio of individual polymers in the blends. Furthermore, cost effectiveness is another

- 5 advantage of utilizing blends. For example, less expensive polymers can be blended with more expensive polymers. In that way, the less expensive polymers can act as an "extender" for the more expensive polymers. Also, using blends can provide advantageous synergistic effects, wherein, for a certain application, the blend can perform substantially better than either polymer by itself for the same application.

10

PSA blends of the invention are particularly useful for adhering to both relatively high and low surface energy materials. PSA blends of the invention are capable of providing adequate or improved peel adhesion to such substrates. For example, certain embodiments of the invention provide substrates, which can be 15 polypropylene, polyethylene, or glass, with the pressure-sensitive adhesive composition at least partially applied thereon. In these embodiments, the 180° peel adhesion to the substrate can be as high as at least about 100 N/dm. Certain PSA formulations of the invention are also capable of providing compositions having useful shear strengths.

20 **Ethylene/Propylene-Derived Copolymer**

Any suitable ethylene/propylene-derived copolymer can be used in the present invention. Generally, however, the ethylene/propylene-derived copolymers of the invention are amorphous. As such, the compositions of the invention are able to have enhanced pressure-sensitive adhesive properties, often without the need for using 25 substantial amounts of additives, such as plasticizers or liquid oils. The ethylene/propylene-derived copolymers themselves may or may not have pressure sensitive-adhesive properties. Furthermore, the use of amorphous ethylene/propylene-derived copolymers facilitates obtaining a single domain system. In contrast, when only crystalline α -olefin polymers are used instead of at least one amorphous 30 ethylene/propylene-derived copolymer, crystallization-induced phase separation may be encountered in the composition, impairing obtainment of a single domain system.

WO 02/051931

PCT/US01/13539

- Another preferred aspect of the invention relates to the type of ethylene/propylene-derived copolymer used. While any suitable ethylene/propylene-derived copolymer, including block- and random-copolymers, can be used in accordance with the present invention, the use of at least one random-
5 ethylene/propylene-derived copolymer is preferred. As with using amorphous ethylene/propylene-derived copolymers, the fact that the copolymer is random in a preferred embodiment also facilitates attainment of a single domain system.
- The ethylene/propylene-derived copolymer is derived from at least one ethylene monomer and at least one propylene monomer. While other monomers, including
10 diene monomers, may be copolymerized with the ethylene and propylene monomers, when preparing the ethylene/propylene-derived copolymers, the ethylene/propylene-derived copolymer of the invention is derived from essentially no diene monomers. As discussed previously, many compositions derived from diene monomers are relatively unstable over time, such as for example, when exposed to weathering or higher
15 temperatures (e.g., when hot-melt processing). Furthermore, many compositions derived from diene monomers are relatively non-polar and do not adhere adequately to both relatively high surface energy substrates and low surface energy substrates.
- It is preferred that the ethylene/propylene-derived copolymer is derived from a major portion of propylene monomers. That is, the largest mole % of monomers from
20 which the ethylene/propylene-derived copolymer is derived is that for propylene monomers. Similarly, it is preferred that the ethylene/propylene-derived copolymer contains less than about 35% by weight, more preferably less than 30% by weight, even more preferably less than about 25% by weight, and even more preferably less than about 15% by weight repeat monomeric units derived from ethylene monomers.
- 25 Any suitable amount of ethylene monomer may be used to prepare the ethylene/propylene-derived copolymer as long as the resulting copolymer is amorphous. Generally, however, the greater the proportion of ethylene monomer used, the more likely it is that the resulting copolymer will not be amorphous.
- Particularly useful are the ethylene/propylene-derived copolymers with a glass
30 transition temperature (T_g) of about -50°C to about 0°C, preferably greater than -40°C to about 0°C, and more preferably about -30°C to about 0°C. Generally, when the T_g of the ethylene/propylene-derived copolymer is lower than -50°C, it is because a larger proportion of ethylene monomer was used in preparation of the copolymer.

WO 02/051931

PCT/US01/13539

While some such copolymers may be useful for certain embodiments of the invention, as discussed above, these polymers may not be amorphous. Furthermore, it is preferred that the Tg of the ethylene/propylene-derived copolymer is greater than about -50°C in order to reduce the necessity for adding a tackifier, or at least a large

- 5 amount of tackifier, to the composition in order to obtain PSA properties for room temperature applications. The Tg of a polymer is measurable using Differential Scanning Calorimetry using second heat measurements at 10°C per minute.

Examples of ethylene/propylene-derived copolymers useful in the present invention include polymers commercially available from Eastman Chemical, Kingsport, 10 TN under the EASTOFLEX tradename and polymers commercially available from The International Group, Wayne, PA under the KTAC tradename. Specific examples of suitable ethylene/propylene-derived copolymers from these companies are those with a Tg of about -33°C to about -23°C, such as EASTOFLEX E1060, EASTOFLEX E1200, and KTAC 6013.

15

Propylene-Derived Polymer

Any suitable polymer can be used for the propylene-derived polymer. The propylene-derived polymers themselves, may or may not have PSA properties. Generally, the propylene-derived polymer is non-stereoregular.

- 20 The propylene-derived polymer is derived from at least propylene monomer. While other types of monomers may be used in their preparation, preferably, the propylene-derived polymer is derived from at least 60 percent by weight, more preferably at least about 80 percent by weight, and most preferably essentially 100 percent by weight, propylene monomers. As such, it is also preferred that the 25 propylene-derived polymer contains a saturated hydrocarbon backbone. Accordingly, preferably the propylene-derived polymer is derived from essentially no diene monomers. As discussed previously, many compositions derived from diene monomers are relatively unstable over time, such as for example, when exposed to weathering or higher temperatures (e.g., when hot-melt processing). Furthermore, 30 many compositions derived from diene monomers are relatively non-polar and do not adhere adequately to both relatively high surface energy substrates and low surface energy substrates.

WO 02/051931

PCT/US01/13539

Propylene-derived polymers of the invention are of high enough molecular weight that they do not act as a tackifier or plasticizer. That is, the weight average molecular weight of the propylene-derived polymer is at least about 10,000 grams/mole. Preferably, the weight average molecular weight of the propylene-derived polymer is at least about 30,000 grams/mole, even more preferably at least about 50,000 grams/mole, and even more preferably at least about 70,000 grams/mole. Particularly useful are polymers with a weight average molecular weight of about 70,000-1,000,000 grams/mole, preferably about 70,000-200,000 grams/mole.

5 The preferred Tg of these polymers is about -15°C to about 10°C, more 10 preferably about -10°C to about 5°C. The use of at least one propylene-derived polymer having such a preferred Tg facilitates formation of a composition having PSA properties. Again, the Tg of a polymer is measurable using Differential Scanning Calorimetry using second heat measurements at 10°C per minute.

15 The preferred melt viscosity of the propylene-derived polymer is greater than 2,500 Poise, more preferably greater than about 750 Poise, when measured at 190°C according to the Viscosity Test method in the Examples section, infra. In a further embodiment, the melt viscosity of the propylene-derived polymer is greater than about 2,500 Poise when measured at 190°C according to the Viscosity Test method. In still a further embodiment, the melt viscosity of the propylene-derived polymer is greater 20 than about 10,000 Poise when measured at 190°C according to the Viscosity Test method. Generally, the higher the melt viscosity of the propylene-derived polymer, the more likely it is that the resulting composition will have a higher shear strength in conjunction with improved peel adhesion properties. This is particularly beneficial when preparing PSA compositions of the invention for high performance applications.

25 Any suitable propylene-derived polymer can be used in blends of the invention. When higher molecular weight propylene-derived polymers are preferred, those polymers prepared using a metallocene catalyst, such as in PCT Publication No. WO 99/20,664, are particularly useful. Typically, polymers prepared using a metallocene catalyst (i.e., metallocene-generated polymers) have a weight average molecular 30 weight of greater than about 70,000 grams/mole, which is typically higher than the molecular weight of many commercially available non-stereoregular propylene-derived polymers. A similar comparison applies when comparing melt viscosities of the polymers. Propylene-derived polymers prepared using metallocene catalysts may be

WO 02/051931

PCT/US01/13539

preferred when PSA compositions having higher shear strength are desired in conjunction with improved peel adhesion properties. The higher molecular weight of the propylene-derived polymers prepared using a metallocene catalyst also enables them to be more usefully crosslinked, as compared to those propylene-derived

- 5 polymers having lower molecular weights. This may be the case, when for example, the PSAs are to be used in a high performance application.

As stated previously, however, one advantage of the present invention is that the blends are tailorable for a wide variety of applications. Higher molecular weight polymers may not always be preferred depending on the application. For example, 10 lower molecular weight polymers may be preferred when using the PSA composition to form a melt-blown fiber. PSA blends of the invention may be advantageously used to prepare blown microfiber webs, for example. Addition of a lower molecular weight polymer to a conventional polymer composition in accordance with the invention tends to lower the melt viscosity of the polymer composition at a given processing 15 temperature. Therefore, the use of polymer blends of the invention may facilitate melt blowing fibers from PSA compositions at lower temperatures than those used to melt-blown fibers from conventional PSA compositions. Also, the use of polymer blends of the invention may facilitate a higher throughput of melt-blown fibers at a given processing temperature.

- 20 To facilitate forming a single domain PSA system, it is preferred that the propylene-derived polymer be a non-stereoregular polymer. That is another reason why metallocene-catalyzed propylene-derived polymers, such as those described in PCT Publication No. WO 99/20,664, are useful due to their generally lower stereoregularity. Such polymers are generally either amorphous or semi-syndiotactic. 25 However, in this preferred embodiment, any suitable non-stereoregular polymer can be used.

According to one aspect of the invention, the stereoregularity index (S.I.) of the propylene-derived polymer is about 1.0 to about 5.0. Preferably, when the propylene-derived polymer is amorphous, its S.I. is about 1.0 to about 1.05. 30 Preferably, when the propylene-derived polymer is semi-syndiotactic, its stereoregularity index (S.I.) is about 1.1 to about 4.0.

WO 02/051931

PCT/US01/13539

Optional Tackifier

Tackifiers of the invention have a weight average molecular weight of less than about 10,000 grams/mole and may be in a solid or liquid state. The compositions of the invention may include a tackifier, where necessary to impart the desired PSA

5 properties. Those of ordinary skill in the art recognize that a wide variety of tackifier are suitable for this purpose. Although a tackifier can be used as understood by one of ordinary skill in the art, generally, if present, the compositions include less than about 60% by weight tackifiers.

10 Preparation of Blends

PSA compositions of the invention include at least one ethylene/propylene-derived copolymer and at least one propylene-derived polymer. Other additives (e.g., antioxidants and ultraviolet stabilizers) may also be added to the PSA compositions, depending on the desired application and as well known to one of ordinary skill in the

15 art.
Each of the ethylene/propylene-derived copolymer and propylene-derived polymer components of the blend is preferably present in an amount of about 5 weight % to about 95 weight % based on total weight of the blend. More preferably, each of the components is present in an amount of at least about 10 weight % based on total weight of the blend. Typically, however, the ethylene/propylene-derived copolymer component is present in a major portion and the propylene-derived polymer component is present in a minor portion based on total weight of the two components. This ratio of components contributes to cost-effectiveness and easier hot-melt processability of the composition. Furthermore, this ratio of components contributes to obtainment of 20 compositions having adequate adhesion to both relatively high surface energy substrates and low surface energy substrates. It has also been found that this ratio facilitates formation of compositions having PSA properties by helping to lower the overall Tg of the composition.

25 Blending of the polymers is done by any method that results in a substantially homogeneous distribution of the polymers. The polymers can be blended using several methods. In particular, the polymers can be blended by melt blending, solvent blending, or any suitable physical means.

WO 02/051931

PCT/US01/13539

For example, the polymers can be melt blended by a method as described by Guerin et al. in U.S. Patent No. 4,152,189. That is, all solvent (if used) is removed from each polymer by heating to a temperature of about 150°C to about 175°C at a pressure of about 5 Torr to about 10 Torr. Then, the polymers are weighed into a vessel in the desired proportions. The blend is then formed by heating the contents of the vessel to about 175°C, while stirring.

Although melt blending is preferred, the PSA blends of the present invention can also be processed using solvent blending. In that case, the polymers in the blend should be substantially soluble in the solvents used.

Physical blending devices that provide dispersive mixing, distributive mixing, or a combination of dispersive and distributive mixing are useful in preparing homogenous blends. Both batch and continuous methods of physical blending can be used. Examples of batch methods include those methods using BRABENDER (e.g., a BRABENDER PREP CENTER, available from C.W. Brabender Instruments, Inc.); South Hackensack, NJ) or BANBURY internal mixing and roll milling (available from FARREL COMPANY; Ansonia, CT) equipment. Examples of continuous methods include single screw extruding, twin screw extruding, disk extruding, reciprocating single screw extruding, and pin barrel single screw extruding.

20 Applications

The PSA compositions of the present invention can be readily applied to a substrate. For example, the PSA composition can be applied to sheeting products (e.g., decorative, reflective, and graphical), labelstock, and tape backings. The substrate can be any suitable type of material depending on the desired application.

25 Typically, the substrate comprises a nonwoven, paper, polymeric film (e.g., polypropylene (e.g., biaxially oriented polypropylene (BOPP)), polyethylene, polyurea, or polyester (e.g., polyethylene terephthalate (PET)), or release liner (e.g., siliconized liner).

PSA compositions according to the present invention can be utilized to form 30 tape, for example. The PSA is applied to at least one side of the backing. The PSA may then be crosslinked to further improve the shear strength of the PSA. Any suitable crosslinking method (e.g., exposure to radiation, such as ultraviolet or electron beam) or crosslinker additive (e.g., phenolic and silane curatives) may be utilized.

WO 02/051931

PCT/US01/13539

When double-sided tapes are formed, the PSA is applied to at least a portion of both sides of the backing. Alternatively, a release material (e.g., low adhesion backsize) can be applied to the opposite side of the backing, if desired.

Advantageously, the PSA and/or release material, for example, can be coextruded with the film backing for ease of processing.

- 5 The PSA can be applied to a substrate using methods well known to one of ordinary skill in the art. For example, the PSA can be applied using melt extrusion techniques. The PSA composition can be applied by either continuous or batch processes. An example of a batch process is the placement of a portion of the PSA 10 composition between a substrate to which the PSA is to be adhered and a surface capable of releasing the PSA to form a composite structure. The composite structure can then be compressed at a sufficient temperature and pressure to form a PSA layer of a desired thickness after cooling. Alternatively, the PSA composition can be compressed between two release surfaces and cooled to form, for example, a transfer 15 tape.

Continuous forming methods include drawing the PSA composition out of a heated film die and subsequently contacting the drawn composition to a moving plastic web or other suitable substrate. A related continuous forming method involves extruding the PSA composition and a coextruded release material and/or backing from 20 a film die and cooling the layered product to form an adhesive tape. Other continuous forming methods involve directly contacting the PSA composition to a rapidly moving plastic web or other suitable preformed substrate. Using this method, the PSA composition is applied to the moving preformed web using a die having flexible die lips, such as a conventional film or sheeting die. After forming by any of these 25 continuous methods, the films or layers can be solidified by quenching using both direct methods (e.g., chill rolls or water baths) and indirect methods (e.g., air or gas impingement). Blown microfibers can also be prepared using another continuous forming method. Examples of this process can be found, for example, in PCT Publication No. WO 99/28,539.

30 Although coating out of solvent is not preferred, the PSA compositions can be coated using a solvent-based method. For example, the PSA composition can be coated by such methods as knife coating, roll coating, gravure coating, rod coating, curtain coating, and air knife coating. The coated solvent-based PSA composition is

WO 02/051931

PCT/US01/13539

then dried to remove the solvent. Preferably, the applied solvent-based PSA composition is subjected to elevated temperatures, such as those supplied by an oven, to expedite drying.

The PSA compositions, coatings, and tapes therefrom are exemplified in the following examples. These examples are merely for illustrative purposes and are not meant to be limiting to the scope of the appended claims. All parts, percentages, ratios, etc. in the examples and the rest of the specification are by weight unless indicated otherwise.

10 EXAMPLES

Test Methods

The following test methods were used to characterize the PSA blends produced in the following examples:

15

180° Peel Adhesion

This peel adhesion test is similar to the test method described in ASTM D 3330-90, substituting a glass or polypropylene substrate for the stainless steel substrate described in the test.

20

Adhesive-coated strips, which had equilibrated at constant temperature (22°C) and humidity (50% relative humidity) for at least 24 hours, were adhered to a substrate panel, either solvent-washed glass, polypropylene (PP) (commercially available from Aeromat Plastics, Burnsville, MN) or high-density polyethylene (HDPE) (commercially available from Aeromat Plastics, Burnsville, MN) using a 2 kilogram roller passed once over the strip. The bonded assembly was allowed to dwell at room temperature for less than one minute. The assembly was then tested for 180° peel adhesion using an IMASS slip/peel tester (Model 3M90, commercially available from Instrumentors Inc., Strongsville, OH) at a rate (i.e., crosshead speed) of 30 centimeters/minute (12 inches/minute).

25

Shear Strength

This shear strength test is similar to the test method described in ASTM D 3654-88. Adhesive-coated strips, which had equilibrated at constant temperature

WO 02/051931

PCT/US01/13539

(22°C) and humidity (50% relative humidity) for at least 24 hours, were cut into 1.27 centimeter (0.5 inch) strips. Each strip was adhered to a stainless steel panel such that a 1.27 centimeter (0.5 inch) by 2.54 centimeter (1 inch) portion of the strip was in firm contact with the panel and one end of the strip hung free. The panel with the adhesive-coated strip attached was held in a rack such that the panel formed an angle of 178° with the extended free end, which was tensioned by application of a force of one kilogram applied as a hanging weight. The 2° less than 180° was used to negate any peel forces, thus ensuring that only shear forces were measured, in an attempt to more accurately determine the holding power of the tape being tested. The time elapsed for each tape example to separate from the test panel was recorded as the Shear Strength. Unless otherwise noted, all shear failures reported herein were cohesive failures of the adhesive (residue left on the panel), adhesive failure is denoted as A (no residue left on the panel). If the test sample did not fail at 10,000 minutes, the test was stopped and a shear value of 10,000 minutes was recorded.

15

Viscosity Test

Melt viscosity was measured as the complex viscosity using Dynamic Mechanical Analysis (DMA) in a parallel plate rheometer (RDA II, Rheometrics, Inc; Piscataway, NJ) while the sample was heated from room temperature to 200°C at a rate of 2°C/minute, a frequency of 1 radian/second, and a maximum strain of 10%. The melt viscosity at 190°C measured according to this method is referenced throughout this application.

Table of Abbreviations

Abbreviation/ Trade Designation	Description
APP	Amorphous polypropylene
EASTOFLEX E1060	ethylene/propylene-derived copolymer commercially available from Eastman Chemical Company, Kingsport, TN
EASTOFLEX E1200	ethylene/propylene-derived copolymer commercially available from Eastman Chemical Company, Kingsport, TN
EASTOFLEX P1010	propylene-derived homopolymer with a 190°C viscosity of 1,000 milliPascal seconds (10 poise), commercially available from Eastman Chemical Company, Kingsport, TN
EASTOFLEX P1023	propylene-derived homopolymer with a 190°C viscosity of 2,300 milliPascal seconds (23 poise), commercially available from Eastman Chemical Company, Kingsport, TN
HDPE	High-density polyethylene
KTAC 2015	propylene-derived homopolymer with a 190°C viscosity of 2,200 milliPascal seconds (22 poise), commercially available from The International Group, Inc., Wayne, PA
KTAC 6013	ethylene/propylene-derived copolymer, commercially available from The International Group, Inc., Wayne, PA
mPP-1	atactic polypropylene prepared using metallocene catalysts as described in PCT Publication No. WO 99/20,664, Example 18B, with an approximate M_w of 103,000 grams/mole, an approximate M_w/M_n ratio of 4, and a melt viscosity, as measured according to the Viscosity Test method at 190°C, of approximately 780 Poise
mPP-2	atactic polypropylene prepared using metallocene catalysts as described in PCT Publication No. 99/20,664, Example 18B, with an approximate M_w of 220,000 grams/mole, approximate M_w/M_n ratio of 2.8, and a melt viscosity, as measured according to the Viscosity Test method at 190°C, of approximately 19,000 Poise
mPP-3	semi-syndiotactic polypropylene prepared using metallocene catalysts as described in WO 99/20,664, Example 18S, with an approximate M_w of 170,000 grams/mole, an approximate M_w/M_n ratio of 14, and a melt viscosity, as measured according to the Viscosity Test method at 190°C, of approximately 43,500 Poise
PET	an aminated-polybutadiene primed polyester film of polyethylene terephthalate having a thickness of 38 micrometers
PP	polypropylene
REGALREZ 1126	hydrogenated tackifier resin, commercially available from Hercules Inc., Wilmington, DE
REXTAC RT2180	propylene-derived homopolymer with a 190°C viscosity of 8,000 milliPascal seconds (80 poise), commercially available from Huntsman Corp., Salt Lake City, UT
TRIAZINE CROSSLINKER	triazine photocrosslinker, 2,4-bis(trichloromethyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazine CAS reg. No. 3584-23-4.
WINGTACK PLUS	C ₅ hydrocarbon tackifier resin, commercially available from Goodyear Tire & Rubber Company, Akron, OH

WO 02/051931

PCT/US01/13539

Comparative Examples C1-A to C1-E

- PSA tapes of the materials EASTOFLEX E1060, EASTOFLEX E1200, KTAC 6013, mPP-1, and mPP-3 were prepared to determine their respective PSA properties. Each of the materials was first homogenized for 10 minutes in a 30 cm³ capacity BRABENDER batch mixer at about 170°C and 50 revolutions per minute, followed by air cooling. Total charge to the mixer was 20 grams. The homogenized materials were then pressed into approximately 51-micrometer-thick films by applying a 6-8 ton compressive force for 1-2 minutes using a CARVER press available from Carver, Inc; Wabash, IN and having platens separated by 51-micrometer-thick shims.
- 10 The platens were each maintained at a temperature of about 125-150°C. The compressed films were then each laminated to a 46-micrometer-thick, primed PET backing. Tape strips, each 1.27 centimeters (0.5 inch) wide, were cut from the resulting laminate and tested for peel and shear properties according to the test methods, supra. Results are summarized in Table C1.

15

Table C1

Ex.	Material	180° Peel Adhesion to Glass (N/dm)	180° Peel Adhesion to PP (N/dm)	Room Temperature Shear Strength* (minutes)
C1-A	EASTOFLEX E1060	1	29	14 A
C1-B	EASTOFLEX E1200	45	67	223
C1-C	KTAC 6013	6	54	0 A
C1-D	mPP-1	30	64	159
C1-E	mPP-3	22	46	10 A

* "A" denotes adhesive failure

Comparative Examples C2-A to C2-D

- 20 PSA tapes comprising mPP-3 and REGALREZ 1126 were prepared to determine the PSA properties of mPP-3 when it is tackified, but not blended. The tapes were prepared as described for Comparative Examples C1-A to C1-E. The tapes

WO 02/051931

PCT/US01/13539

were then tested for peel and shear properties according to the test methods, *supra*.

Results are summarized in Table C2.

Table C2

Ex.	mPP-3 (parts by weight)	REGALREZ 1126 (parts by weight)	180° Peel Adhesion to Glass (N/dm)	180° Peel Adhesion to PP (N/dm)	Room Temperature Shear Strength* (minutes)
C2-A	100	0	22	46	10 A
C2-B	90	10	65	61	349 A
C2-C	70	30	90	60	10,000
C2-D	60	40	49	56	10,000

5 * "A" denotes adhesive failure

Examples 1-A to 1-C

Blends of EASTOFLEX E1060, tackifier resin, and mPP-3 were prepared in the proportions shown in Table 1 by mixing the three components in a 30 cm³ capacity

10 BRABENDER batch mixer operating at 50 revolutions per minute for 10 minutes at 170°C. Total charge to the mixer was 20 grams. The resulting blends were placed between release liners and pressed into an approximately 36-micrometer-thick film according to the procedure described for Comparative Examples C1-A to C1-E. The tapes, thus formed, were tested for peel and shear properties according to the test

15 methods, *supra*. The results are shown in Table 1.

Table 1

Ex.	EASTOFLEX E1060 (parts by weight)	Tackifier (Amount in parts by weight)	mPP-3 (parts by weight)	180° Peel Adhesion to Glass (N/dm)	180° Peel Adhesion to PP (N/dm)	Room Temp. Shear Strength (minutes)
1-A	60	REGALREZ 1126 (30)	10	87	60	90
1-B	45	REGALREZ 1126 (30)	25	108	41	338
1-C	60	WINGTACK PLUS (30)	10	80	75	63

Examples 2-A to 2-D

- 5 Blends of EASTOFLEX E1200, REGALREZ 1126, and mPP-3 were prepared in the proportions shown in Table 2 by mixing the three components in a 30 cm³ capacity BRABENDER batch mixer operating at 50 revolutions per minute for 10 minutes at 170°C. Total charge to the mixer was 20 grams. The resulting blend was placed between release liners and pressed into an approximately 46-micrometer-thick 10 film according to the procedure described for Comparative Examples C1-A to C1-E. The tapes thus formed were tested for peel and shear properties according to the test methods, supra. The results are shown in Table 2.

Table 2

Ex.	EASTOFLEX E1200 (parts by weight)	REGALREZ 1126 (parts by weight)	mPP-3 (parts by weight)	180° Peel Adhesion to Glass (N/dm)	180° Peel Adhesion to PP (N/dm)	Room Temperature Shear Strength (minutes)
2-A	70	30	0	95	106	253
2-B	60	30	10	122	151	524
2-C	45	30	25	119	147	1,832
2-D	50	40	10	132	144	1,116

Examples 3-A and 3-B

Blends of EASTOFLEX E1060, WINGTACK PLUS, and mPP-3 were prepared in the proportions shown in Table 3 by mixing the three components in a 350 cm³ capacity BRABENDER batch mixer operating at 50 revolutions per minute for 10 minutes at 150°C. Total charge to the mixer was 250 grams. The resulting blends were extruded at approximately 160°C from a 3-zone, single-screw HAAKE extruder, having a 1.90 centimeter diameter and a length-to-diameter ratio (L/D) of 25, which was connected to a 12.7 centimeter wide draw die maintained at 160°C. The die was shimmed to a 250 micrometer gap. The blends were extruded onto PET backings to the thicknesses shown in Table 3. Each film was then covered with a silicone-coated release liner. The tapes, thus formed, were tested for peel and shear properties according to the test methods, supra. The results are shown in Table 3.

Table 3

Ex.	EASTOFLEX E1060 (parts by weight)	WINGTACK PLUS (parts by weight)	mPP-3 (parts by weight)	Thickness (micrometers)	180° Peel Adhesion to Glass (N/dm)	180° Peel Adhesion to PP (N/dm)	Room Temperature Shear Strength (minutes)
3-A	45	30	25	46	60	71	684
3-B	45	30	25	163	159	253	1,866

Examples 4-A and 4-B

Blends of EASTOFLEX E1200, REGALREZ 1126, and mPP-3 were prepared in the proportions shown in Table 4 by mixing the three components in a 350 cm³ capacity BRABENDER batch mixer operating at 50 revolutions per minute for 10 minutes at 150°C. Total charge to the mixer was 250 grams. The resulting blends were extruded as described for Examples 3-A and 3-B (except the extruder and die temperatures were maintained at about 127°C) onto PET backings to the thicknesses shown in Table 4. Then, the films were covered with a silicone-coated release liner. The tapes, thus formed, were tested for peel and shear properties according to the test methods, supra. The results are shown in Table 4.

Table 4

Ex.	EASTO-FLEX E1200 (parts by weight)	REGAL-REZ 1126 (parts by weight)	mPP-3 (parts by weight)	Thickness (micrometers)	180° Peel Adhesion to Glass (N/dm)	180° Peel Adhesion to PP (N/dm)	Room Temperature Shear Strength* (minutes)
4-A	60	30	10	51	162	86	2,412
4-B	60	30	10	163	189	188	4,290 A

* "A" denotes adhesive failure

5 **Examples 5-A to 5-H**

Blends of KTAC 6013, WINGTACK PLUS, and mPP-3, in the proportions shown in Table 5, were prepared by mixing the three components in a 30 cm³ capacity BRABENDER batch mixer operating at 50 revolutions per minute for 10 minutes at 165-170°C. Total charge to the mixer was 20 grams. The resulting blends were placed between release liners and pressed into either an approximately 51- or 114-micrometer-thick film according to the procedure described for Comparative Examples C-1 to C-E. The tapes, thus formed, were tested for peel and shear properties according to the test methods, supra. The results are shown in Table 5.

Table 5

Ex.	KTAC 6013 (parts by weight)	WING-TACK PLUS (parts by weight)	mPP-3 (parts by weight)	Thickness (micrometers)	180° Peel Adhesion to Glass (N/dm)	180° Peel Adhesion to PP (N/dm)	180° Peel Adhesion to HDPE (N/dm)	Room Temperature Shear Strength (minutes)
5-A	45	45	10	51	102	106	13	300
5-B	60	30	10	51	93	92	69	500
5-C	30	60	10	51	7	9	7	565
5-D	45	30	25	51	86	103	156	500
5-E	37.5	37.5	25	51	138	104	105	700
5-F	30	45	25	51	132	150	110	1,000
5-G	37.5	37.5	25	114	NM	186	185	NM
5-H	30	45	25	114	NM	186	202	NM

NM = not measured

5

Example 6

Blends of EASTOFLEX E1060, WINGTACK PLUS, and mPP-1, in the proportions shown in Table 6, were prepared by mixing the three components and 0.3 part by weight of TRIAZINE CROSSLINKER per 100 parts by weight of the blend in 10 a 30 cm³ capacity BRABENDER batch mixer operating at 50 revolutions per minute for 10 minutes at 150°C. Total charge to the mixer was 20 grams. The resulting blends were placed between release liners and pressed into an approximately 51-micrometer-thick film according to the procedures of Comparative Examples C-1A to C-1E. The tapes, thus formed, were tested for peel and shear properties according to 15 the test methods, supra. The tapes were then exposed to ultraviolet (UV) radiation using an "H bulb" UV source from Fusion UV Curing; Rockville, MD, after which peel and shear property tests were again performed. The results are shown in Table 6.

Table 6

Ex.	EASTOFLEX E1060 (parts by weight)	WINGTACK PLUS (parts by weight)	mPP-1 (parts by weight)	UV Dosage (mJ/cm ²)	180° Peel Adhesion to Glass (N/dm)	180° Peel Adhesion to PP (N/dm)	Room Temperature Shear Strength (minutes)
6-A	60	30	10	0	102	72	99
6-B	45	45	10	0	109	62	12
6-C	30	60	10	0	2	0	<2
6-D	45	30	25	0	141	133	32
6-E	37.5	37.5	25	0	112	114	16
6-F	30	45	25	0	56	26	40
6-G	60	30	10	500	122	116	112
6-H	45	45	10	500	71	66	17
6-I	30	60	10	500	0	0	<2
6-J	45	30	25	500	126	129	39
6-K	37.5	37.5	25	500	151	146	88
6-L	30	45	25	500	64	87	104

Example 7

- 5 Blends of EASTOFLEX E1060, WINGTACK PLUS, and mPP-2, in the proportions shown in Table 7, were prepared by mixing the three components and 0.3 part by weight of TRIAZINE CROSSLINKER per 100 parts by weight of the blend in a 30 cm³ capacity BRABENDER batch mixer at 50 revolutions per minute for 10 minutes at 150°C. Total charge to the mixer was 20 grams. The resulting blends were
- 10 placed between release liners and pressed into approximately 127-micrometer-thick films according to the procedure of Comparative Examples C-1A to C-1E. The tapes, thus formed, were tested for peel and shear properties according to the test methods, supra, before and after being exposed to UV radiation from an "H bulb" UV source from Fusion UV Curing, Rockville, MD. The results are shown in Table 7.

Table 7

Ex.	EASTO-FLEX E1060 (parts by weight)	WING-TACK PLUS (parts by weight)	mPP-2 (parts by weight)	UV Dosage (mJ/cm ²)	180° Peel Adhesion to Glass (N/dm)	180° Peel Adhesion to PP (N/dm)	Room Temperature Shear Strength (minutes)
7-A	60	30	10	0	129	73	920
7-B	45	45	10	0	43	30	194
7-C	30	60	10	0	3	2	473
7-D	45	30	25	0	53	76	67
7-E	37.5	37.5	25	0	44	72	43
7-F	30	45	25	0	31	29	101
7-G	60	30	10	500	122	128	39
7-H	45	45	10	500	70	14	183
7-I	30	60	10	500	5	1	653
7-J	45	30	25	500	126	51	203
7-K	37.5	37.5	25	500	107	21	219
7-L	30	45	25	500	50	8	186

Comparative Examples C3-A to C3-H

Blends of 45 parts of EASTOFLEX E1200, 30 parts of REGALREZ 1126

- 5 tackifier resin, and 25 parts of commercially available amorphous polypropylene (APP) were prepared using the APPs shown in Table C3 by mixing the three components in an 30 cm³ capacity BRABENDER batch mixer operating at 50 revolutions per minute for 10 minutes at 170°C. Total charge to the mixer was 20 grams. The resulting blends were placed between release liners and pressed into approximately 51 and 127
- 10 thick films at 160°C according to the procedure described for Comparative Examples C1-A to C1-E. The tapes, thus formed, were tested for peel and shear properties according to the test methods, supra. The results are shown in Table C3.

Table C3

Ex.	APP Identity	Adhesive Thickness (micron)	180° Peel Adhesion to Glass (N/dm)	180° Peel Adhesion to PP (N/dm)	180° Peel Adhesion to HDPE (N/dm)	Room Temperature Shear Strength (min)
C3-A	EASTOFLEX P1010	51	7.7	27.6	1.5	257 A
C3-B	EASTOFLEX P1023	51	1.1	8.5	0.9	115 A
C3-C	KTAC 2015	51	2.6	14.5	0.7	324 A
C3-D	REXTAC RT 2180	51	9.4	33.1	0.4	200 A
C3-E	EASTOFLEX P1010	127	4.8	77.5	2.6	555 A
C3-F	EASTOFLEX P1023	127	1.3	7.0	0.4	147 A
C3-G	KTAC 2015	127	4.6	69.6	1.8	725 A
C3-H	REXTAC RT 2180	127	2.0	48.8	3.1	993 A

Various modifications and alterations of the invention will become apparent to

- 5 those skilled in the art without departing from the spirit and scope of the invention, which is defined by the accompanying claims. It should be noted that steps recited in any method claims below do not necessarily need to be performed in the order that they are recited. Those of ordinary skill in the art will recognize variations in performing the steps from the order in which they are recited.

WO 02/051931

PCT/US01/13539

What Is Claimed Is:

1. A pressure-sensitive adhesive composition comprising a blend of:
 - at least one amorphous ethylene/propylene-derived copolymer,
 - at least one non-stereoregular propylene-derived polymer having a melt viscosity of greater than about 500 Poise, and
 - optionally at least one tackifier.
2. The pressure-sensitive adhesive composition of claim 1, wherein the at least one propylene-derived polymer has a stereoregularity index of about 1.0 to about 5.0.
3. The pressure-sensitive adhesive composition of claim 1, wherein the at least one propylene-derived polymer comprises polypropylene.
4. The pressure-sensitive adhesive composition of claim 3, wherein the polypropylene is a metallocene-generated polypropylene.
5. The pressure-sensitive adhesive composition of claim 1, wherein the at least one ethylene/propylene-derived copolymer has a glass transition temperature (Tg) of greater than -40°C to about 0°C.
6. The pressure-sensitive adhesive composition of claim 1, wherein the at least one ethylene/propylene-derived copolymer is derived from less than 30% by weight ethylene monomers.
7. The pressure-sensitive adhesive composition of claim 1, wherein the at least one ethylene/propylene-derived copolymer is derived from essentially no diene monomers.
8. The pressure-sensitive adhesive composition of claim 1, wherein the at least one ethylene/propylene-derived copolymer is derived from a major portion of propylene monomers.

WO 02/051931

PCT/US01/13539

9. The pressure-sensitive adhesive composition of claim 1, wherein the composition is crosslinked.
10. The pressure-sensitive adhesive composition of claim 1, wherein the at least one propylene-derived polymer has a weight average molecular weight of about 70,000 grams/mole to about 1,000,000 grams/mole.
11. The pressure-sensitive adhesive composition of claim 1, wherein the at least one propylene-derived polymer has a melt viscosity of greater than about 750 Poise.
12. The pressure-sensitive adhesive composition of claim 1, wherein the at least one propylene-derived polymer has a Tg of about -15°C to about 10°C.
13. The pressure-sensitive adhesive composition of claim 1, wherein the at least one propylene-derived polymer is derived from essentially no diene monomers.
14. The pressure-sensitive adhesive composition of claim 1, wherein the at least one propylene-derived polymer is non-stereoregular.
- 20 15. The pressure-sensitive adhesive composition of claim 1, wherein the at least one propylene-derived polymer is derived from at least about 60% by weight propylene monomers.
- 25 16. The pressure-sensitive adhesive composition of claim 1, wherein the at least one propylene-derived polymer has a weight average molecular weight of at least about 10,000 grams/mole.
- 30 17. The pressure-sensitive adhesive composition of claim 1, wherein the composition comprises a single domain system.
18. The pressure-sensitive adhesive composition of claim 1, wherein the composition comprises a major portion of the at least one amorphous ethylene/propylene-derived copolymer and a minor portion of the at least one

WO 02/051931

PCT/US01/13539

propylene-derived polymer based on total weight of the ethylene/propylene-derived copolymer and propylene-derived polymer components.

19. A substrate on which the pressure-sensitive adhesive composition of claim 1 is
5 at least partially applied.

20. The substrate of claim 19, wherein the substrate comprises polypropylene and
the pressure-sensitive adhesive composition has a 180° peel adhesion to the substrate
of at least about 100 N/dm.

10 21. The substrate of claim 19, wherein the substrate comprises polyethylene and
the pressure-sensitive adhesive composition has a 180° peel adhesion to the substrate
of at least about 100 N/dm.

15 22. The substrate of claim 19, wherein the substrate comprises glass and the
pressure-sensitive adhesive composition has a 180° peel adhesion to the substrate of at
least about 100 N/dm.

23. A tape comprising:
20 a backing having a first and second side; and
the pressure-sensitive adhesive composition of claim 1 applied on at least a
portion of the first side of the backing and, optionally, on at least a portion of the
second side of the backing.

25 24. A process for preparing a pressure-sensitive adhesive composition comprising
the steps of:
providing at least one amorphous ethylene/propylene-derived copolymer,
providing at least one non-stereoregular propylene-derived polymer having a
melt viscosity of greater than about 500 Poise,
30 optionally, adding at least one tackifier to the composition, and
blending the composition comprising the at least one amorphous
ethylene/propylene-derived copolymer and the least one non-stereoregular propylene-
derived polymer to form the pressure-sensitive adhesive composition.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 01/13539
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L23/14 C09J123/14		
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 C08L 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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CREANOVA: "vestoplast- klebrouhstoffe für hot-melt anwendungen" August 1996 (1996-08), DEGUSSA-HÜLS, MARL XP002176337 example 7.5.3; table 1 ---	1-3,5-8, 10,11, 13, 15-19, 23,24
A	WO 99 20664 A (MINNESOTA MINING & MFG) 29 April 1999 (1999-04-29) page 30, line 9 ---	1-24
X	US 5 723 546 A (SUSTIC ANDRES) 3 March 1998 (1998-03-03) table 1 ---	1-3,5-8, 10-13, 15-19, 23,24 -/-
<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 claim or other special reason (as specified)		
C 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 contact with the application but which is considered to be of particular relevance		
X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered in combination with one or more other such documents or is concerned with the same subject matter		
Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is concerned with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
Z document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 October 2001	Date of mailing of the international search report 07/11/2001	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5016 Patentlan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-3016, Tx. 31 651 esp nL Fax: (+31-70) 340-3916	Authorized officer Schmidt, H	

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 01/13539
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Creation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 448 391 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 8 September 1976 (1976-09-08) page 1, line 45 - line 64; example 1 -----	1,10,16

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

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 01/13539

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9920664	A	29-04-1999	US 6265512 B1 AU 9808198 A EP 1023339 A2 WO 9920664 A2	24-07-2001 10-05-1999 02-08-2000 29-04-1999
US 5723546	A	03-03-1998	AU 724297 B2 AU 6587198 A BR 9808984 A CN 1257525 T EP 0970147 A1 US 6080818 A WO 9842780 A1	14-09-2000 20-10-1998 01-08-2000 21-06-2000 12-01-2000 27-06-2000 01-10-1998
GB 1448391	A	08-09-1976	DE 2303698 A1 FR 2215432 A1 IT 1002754 B NL 7401065 A	08-08-1974 23-08-1974 20-05-1976 30-07-1974

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

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,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,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 グレゴリー・エス・ベネット

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

(72)発明者 アレン・アール・シードル

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

F ターム(参考) 4J004 AA01 AA05 AA06 AA10 AB01 CA02 CA04 CA06 CB02 CB03
CC02 DA04 DB02 FA04 FA06
4J040 BA14 CA01 CA04 DA04 DA11 DA12 DB03 DB11 DF02 JA09
JB09 KA26 LA02 MA09 MA10 MA11 MB03 NA05 NA06
4J100 AA02Q AA03P CA01 CA04 CA10 CA23 DA01 DA09 DA19 DA25
DA41 DA47 FA10 JA03