

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5932834号  
(P5932834)

(45) 発行日 平成28年6月8日 (2016.6.8)

(24) 登録日 平成28年5月13日 (2016.5.13)

(51) Int. Cl.

F I

<b>C O 9 J</b>	<b>133/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 J	133/06	
<b>C O 8 F</b>	<b>20/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 F	20/12	
<b>C O 7 C</b>	<b>67/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C	67/04	
<b>C O 7 B</b>	<b>61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 B	61/00	3 0 0

請求項の数 3 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2013-546330 (P2013-546330)
(86) (22) 出願日	平成23年12月20日 (2011.12.20)
(65) 公表番号	特表2014-505139 (P2014-505139A)
(43) 公表日	平成26年2月27日 (2014.2.27)
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/066183
(87) 国際公開番号	W02012/088126
(87) 国際公開日	平成24年6月28日 (2012.6.28)
審査請求日	平成26年12月5日 (2014.12.5)
(31) 優先権主張番号	61/425, 317
(32) 優先日	平成22年12月21日 (2010.12.21)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	505005049
	スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
	アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100088155
	弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人	100128381
	弁理士 清水 義憲
(74) 代理人	100162640
	弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

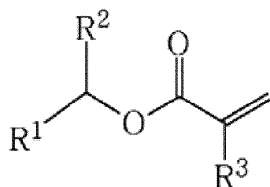
(54) 【発明の名称】 二級アルキル (メタ) アクリレート由来のポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) の二級アルキル (メタ) アクリレートの少なくとも 3 つの構造異性体を含む共重合されたモノマーを含む (メタ) アクリレートポリマーを含み、

【化 1】



(I)

式中、

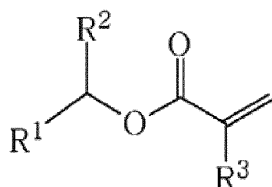
R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、それぞれ独立して、C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> 飽和直鎖アルキル基であり、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> 内の炭素の数の和は 7 ~ 31 であり、R<sup>3</sup> は、H 又は CH<sub>3</sub> である、感圧接着剤組成物。

【請求項 2】

a) 式 (I) の二級アルキル (メタ) アクリレートの少なくとも 3 つの構造異性体であ

って、

【化 2】



(I)

10

式中、

$R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{30}$  飽和直鎖アルキル基であり、

$R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和は、7 ~ 31 であり、

$R^3$  は、H 又は  $CH_3$  である、少なくとも 3 つの構造異性体と、

b) i) 前記式 (I) の化合物からの別個のモノマーである、 $C_1 \sim C_{32}$  アルカノールの (メタ) アクリル酸エステル、

ii) 酸官能性エチレン性不飽和モノマー、

iii) 非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、

iv) ビニルモノマー、及び

v) 多官能性 (メタ) アクリレート

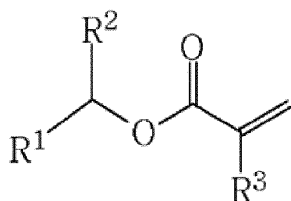
から選択される少なくとも 1 つのモノマーと、

を含む共重合されたモノマーを含む、(メタ) アクリレートポリマー。

【請求項 3】

式 (I) の二級アルキル (メタ) アクリレートの構造異性体の混合物であって、

【化 3】



(I)

30

式中、

$R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{30}$  飽和直鎖アルキル基であり、

$R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和は、7 ~ 31 であり、

$R^3$  は、H 又は  $CH_3$  であり、

2 - アルキル (メタ) アクリレート異性体は、前記式 (I) の二級アルキル (メタ) アクリレート異性体の混合物全体の 35 モル % 未満である、混合物。

40

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[ 関連出願の相互参照 ]

本出願は、2010 年 12 月 21 日に出願された米国特許仮出願第 61 / 425317 号に対する優先権を主張し、その開示は、本明細書において参照により組み込まれる。

【0002】

[ 背景 ]

感圧接着テープは、家庭及び仕事場において実質的にどこにでも存在する。その最も簡

50

単な構成において、感圧接着テープは、接着剤及び裏張りを含み、全体の構造は、使用温度において粘着性があり、固着を形成するための適度な圧力のみで種々の基材に接着する。この様式において、感圧接着テープは、完全で自己完結的な固着システムを構成する。

#### 【0003】

感圧性接着剤（PSA）は通常、次のような性質を有するものとして分類される：（１）強力かつ恒久的粘着性、（２）指圧以下での接着性、（３）被着体への十分な保持力、及び（４）被着体からきれいに除去するための十分な貼着力。PSAとして良好に機能することが分かっている材料としては、必須の粘弾性特性を示し、粘着、剥離接着、及び剪断保持力の所望のバランスをもたらすように設計及び処方されたポリマーが挙げられる。PSAは、通常は、室温（例えば、20℃）で粘着性であることを特徴とする。PSAは、表面に対するべたつき又は接着性によってのみ組成物を包含するわけではない。

10

#### 【0004】

これらの接着特性は概して、A. V. Pocius in Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction, 2<sup>nd</sup> Ed., Hanser Gardner Publication, Cincinnati, OH, 2002において説明されているように、粘着性、接着性（引き剥がし強さ）、及び貼着性（剪断保持力）を個々に測定するために設計された試験によって評価される。これらの測定値は全体として、PSAを特徴付けるうえでしばしば用いられる性質のバランスを構成する。

#### 【0005】

20

近年の感圧接着テープの使用の拡大に伴い、性能要件はますます厳しくなっている。例えば、当初は室温での中程度の荷重を支えるための適用を目的としていた剪断保持力は、操作温度や荷重の観点から様々な用途に対応させるために大幅に増大した。いわゆる高性能感圧接着テープは、高温で10,000分間、荷重を支えることができるものである。剪断保持力の増大は、通常PSAを架橋することで達成されるが、その際、前述の特性バランスを保持させるために、高度の粘着及び付着を保持させるには、相当の注意を払う必要がある。

#### 【0006】

現在、天然の生ゴム又は合成ゴム、ブロックコポリマー、及び（メタ）アクリル系ポリマー組成物を含む、様々な感圧接着剤（PSA）材料が入手可能である。PSAに求められる性能が厳しくなったことから、過去半世紀の間に特に（メタ）アクリル系PSAがかなり集中的に開発されてきた。（メタ）アクリル系PSAは、厳密に調整することで数多くの所望の特性、例えば、弾性、粘着性、透明性、酸化耐性及び太陽光耐性などを提供することができ、それに加えて、要求の多いテープ用途に必要とされる程度の接着及び貼着性を有し得る。（メタ）アクリル系PSAは、通常は（メタ）アクリル酸エステルPSAであり、（メタ）アクリレートPSA又はPSA（メタ）アクリレートとも称される。即ち、これらのPSAは、ポリ（メタ）アクリレート材料を含む。

30

#### 【0007】

すべてのPSAの中核は、接着性及び貼着性の望ましいバランスであり、多くの場合、このバランスは、アクリル酸エラストマーの物理特性、例えばガラス転移温度及び弾性率を最適化させることで達成される。例えば、エラストマーのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）又は弾性率が高すぎる場合、粘着性に関するダルキストの基準（室温及び1 Hzの振動周波数にて、 $3 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ （300 kPa）未満の貯蔵弾性率）は満たされず、この材料は粘着性ではなくなり、それだけではPSA材料として有用ではない。このような事例では多くの場合、低分子量で高T<sub>g</sub>の樹脂ポリマー（粘着付与剤）又は低分子量で低T<sub>g</sub>のポリマー（可塑剤）を使用することで、T<sub>g</sub>及び弾性率が最適なPSA範囲に調整される。

40

#### 【0008】

現在の（メタ）アクリル酸エステルPSAは典型的には、T<sub>g</sub>の低い非極性モノマーを使用して調製されるエラストマーポリマーである。PSAに広く使用されている、T<sub>g</sub>の

50

低い2つのアクリレートは、2-エチルヘキシルアクリレート（EHA）及びイソオクチルアクリレート（IOA）であり、それぞれ炭素原子数8個（ $C_8$ ）のアルキル鎖を提供する。アルキル鎖は、より長く又はより短くなると、PSA性能の点で様々な不利益を有するようになる。例えば、より短いアルキル鎖（例えば、ブチルアクリレート- $C_4$ ）では、エラストマーのT<sub>g</sub>及び弾性率の双方が有意に増大し、室温貯蔵弾性率が $3 \times 10^6$  dyne/cm<sup>2</sup>（300kPa）を超えて増大する可能性がある。あるいは、より長い直鎖アルキル鎖（例えば、オクタデシルアクリレート- $C_{18}$ ）では、ポリマー内に結晶基がもたらされ得、これが粘着性の度合いを有意に低減させる。

【0009】

[概要]

本開示は、より長い直鎖アルキル鎖を、（メタ）アクリレートポリマーに、特に、感圧接着剤（PSA）に使用されるものに組み入れる際に生じる問題に対する解決策を提供する。

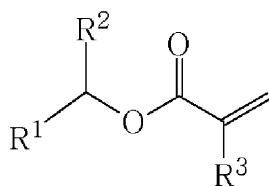
【0010】

本開示の組成物、具体的には感圧接着剤組成物は、二級アルキル（メタ）アクリレートモノマーの構造異性体の混合物の使用に関し、これは一般的に使用される同等なPSA（メタ）アクリレートポリマーと比較して、より独特で改善された特性を有するポリマーを形成する。構造異性体の混合物の使用は、それから製造されたポリマーに対して、単一のアルキル長鎖（メタ）アクリレートを用いて製造されたポリマーと比較して低下した結晶温度（T<sub>c</sub>）をもたらす。T<sub>c</sub>を減少させることによって、長鎖アルキル（メタ）アクリレートは、非極性粘着付与剤とともに処方可能であるなど、多数の有益な特性を有するPSAに処方され得る。本明細書に記載されるPSAは、ステンレス鋼、及び（メタ）アクリル酸エステルPSAが典型的に接着することが困難な非常に低い表面エネルギー基材である高密度ポリエチレン（HDPE）のどちらの上でも、優れた引き剥がし強さを呈する。

【0011】

一実施形態において、本開示は、（メタ）アクリレートポリマー、特に、式（I）の二級アルキル（メタ）アクリレートの少なくとも3つの構造異性体を含む共重合されたモノマーを含む（メタ）アクリレートポリマーを含み、

【化1】



(I)

式中、

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{30}$ 飽和直鎖アルキル基であり（本式において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、環を形成するように一緒に結合されてはいないことが理解されるであろう）、

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>内の炭素の数の和は7～31であり、

R<sup>3</sup>は、H又はCH<sub>3</sub>である、感圧接着剤組成物を提供する。

【0012】

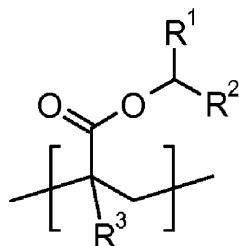
一態様において、（メタ）アクリレートポリマー、特に感圧接着剤に使用されるものは、（a）式（I）の二級アルキル（メタ）アクリレートの少なくとも3つの構造異性体、任意に（b） $C_1 \sim C_{32}$ アルカノールの（メタ）アクリル酸エステル、任意に（c）酸官能性エチレン性不飽和モノマー、任意に（d）非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、任意に（e）ビニルモノマー、及び任意に（f）多官能性（メタ）アクリレートの、

共重合された反応生成物を含む。

【 0 0 1 3 】

一実施形態において、本開示は、(メタ)アクリレートポリマー、特に、式(II)の部分の少なくとも3つの構造異性体を含む(メタ)アクリレートポリマーを含む、感圧接着剤組成物を提供し、

【化2】



(II)

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、式(I)に関して定義した通りである。特定の実施形態では、(メタ)アクリレートポリマーは、式(II)の部分の少なくとも3つの構造異性体、及び上述に列記した(b)～(f)から選択されるモノマーの少なくとも1つの部分を含む。

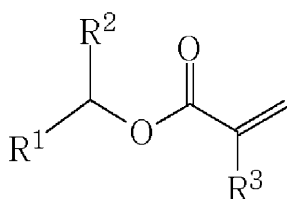
【 0 0 1 4 】

本開示はまた、オレフィンから出発するアルキル(メタ)アクリレートを調製する方法を提供し、それは典型的には同様の構造のアルキルアルコールより著しく安価である。本方法は、アクリルモノマーをより安価に得ることを可能にし、最終的に、現在の製品と比較して同等の性能を有するがより低費用であるPSAをもたらし得る。

【 0 0 1 5 】

一実施形態において、本開示は、式(I)の二級アルキル(メタ)アクリレートの構造異性体の混合物を製造する方法であって、

【化3】



(I)

式中、

$R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{30}$ 飽和直鎖アルキル基であり(本式において、 $R^1$ 及び $R^2$ は、環を形成するように一緒に結合されてはいないことが理解されるであろう)、

$R^1$ 及び $R^2$ 内の炭素の数の和は7～31であり、

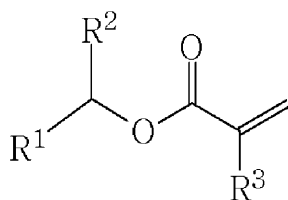
$R^3$ は、H又は $CH_3$ であり、

本方法は、フッ素化スルホン酸の存在下で、(メタ)アクリル酸と、単一の不飽和を有するオレフィンとを反応させることを含む、方法を提供する。

【 0 0 1 6 】

本開示はまた、式(I)の二級アルキル(メタ)アクリレートの構造異性体の混合物であって、

## 【化 4】



(I)

式中、

$R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{30}$  飽和直鎖アルキル基であり、

$R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和は、7 ~ 31 であり、

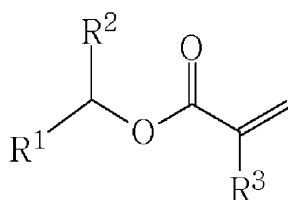
$R^3$  は、H 又は  $CH_3$  であり、

2 - アルキル (メタ) アクリレート異性体は、二級アルキル (メタ) アクリレート異性体の混合物全体の 35 モル % 未満である、混合物を提供する。この混合物から製造されるポリマーも提供される。

## 【0017】

式 (I) の二級アルキル (メタ) アクリレートの構造異性体の混合物を製造する方法であって、

## 【化 5】



(I)

式中、

$R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{30}$  飽和直鎖アルキル基であり、

$R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和は、7 ~ 31 であり、

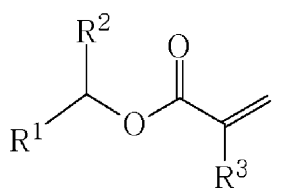
$R^3$  は、H 又は  $CH_3$  であり、

本方法は、(メタ)アクリル酸と単一の不飽和を有するオレフィンとを反応させることを伴い、オレフィンは、オレフィン異性体の混合物を与えるように酸で事前処理されている、方法も提供される。本方法は好ましくは、二級アルキル (メタ) アクリレート異性体の混合物の総モルを基準として、35 モル % 未満の 2 - アルキル (メタ) アクリレート異性体をもたらす。

## 【0018】

a) 式 (I) の二級アルキル (メタ) アクリレートの少なくとも 3 つの構造異性体であって、

## 【化 6】



(I)

式中、

$R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{30}$  飽和直鎖アルキル基であり（本式において、 $R^1$  及び  $R^2$  は、環を形成するように一緒に結合されてはいないことが理解されるであろう）、

$R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和は 7 ~ 31 であり、

$R^3$  は、H 又は  $CH_3$  である、構造異性体、並びに

b) i)  $C_1 \sim C_{32}$  アルカノールの (メタ) アクリル酸エステル、ii) 酸官能性エチレン性不飽和モノマー、iii) 非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、iv) ビニルモノマー、及び v) 多官能性 (メタ) アクリレート、から選択される少なくとも 1 つのモノマー、を含む共重合されたモノマーを含む (メタ) アクリレートポリマー（具体的には、感圧接着剤ポリマーにおける使用に好適であるもの）が提供される。特定の実施形態では、このポリマーを調製するために使用される 3 つの構造異性体の 2 - アルキル (メタ) アクリレート異性体は、二級アルキル (メタ) アクリレート異性体の混合物全体の 35 モル%未満である。

#### 【0019】

本開示のポリマー、特に感圧接着剤ポリマーは、任意に他のモノマー、架橋剤、及び添加剤から調製されてもよい。具体的には、感圧接着剤は、粘着付与剤を更に含んでもよい。

#### 【0020】

本開示の感圧接着剤は、粘着性、引き剥がし接着力、及び剪断保持力の所望のバランスを提供し、更に、粘着性に関するダルキストの基準（室温及び 1 Hz の振動周波数にて、 $3 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$  (300 kPa) 未満の貯蔵弾性率）に適合する。

#### 【0021】

本開示の別の実施形態は、本開示の感圧接着剤でコーティングされた基材である。

#### 【0022】

本明細書で使用する時、用語「(メタ) アクリル」又は「(メタ) アクリレート」は、アクリル及びメタクリル（又はアクリレート及びメタクリレート）の両方を含む。

#### 【0023】

本明細書で使用する時、「 $C_1 \sim C_{32}$  アルカノール (メタ) アクリレート」は、 $C_1 \sim C_{32}$  アルカノールの (メタ) アクリレートエステルを指す。

#### 【0024】

用語「脂肪族基」は、飽和又は不飽和である直鎖又は分枝鎖炭化水素基を意味する。この用語は、例えば、アルキル、アルケニル及びアルキニル基を包含するのに使用される。

#### 【0025】

用語「アルキル基」は、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヘプチル、ドデシル、オクタデシル、アミル、2-エチルヘキシル等を含む、飽和直鎖又は分枝鎖炭化水素基を意味する。用語「アルキレン基」は、二価アルキル基を指す。

#### 【0026】

用語「ヘテロアルキル基」は、O 又は S といったヘテロ原子で置換された少なくとも 1 つの  $-CH_2-$  を有するアルキル基を意味する。多くの実施形態において、ヘテロアルキル基は一価ポリエーテル基である。用語「ヘテロアルキレン基」は、二価ヘテロアルキル基を指す。多くの実施形態において、ヘテロアルキレン基は、二価ポリエーテル基である。

#### 【0027】

用語「脂環式基」は、脂肪族基の特性と類似する特性を有する環状炭化水素基を意味する。用語「芳香族基」又は「アリール基」は、モノ-又は多核芳香族炭化水素基を表す。

#### 【0028】

ある基が本明細書に記載される式の中に 2 回以上存在するとき、各基は特に記載しようとしまいと、「独立して」選択される。例えば、式の中に 1 つを超える R 基が存在するとき、各 R 基は独立して選択される。

#### 【0029】

「含む」なる用語及びその変化形は、これらの用語が説明文及び「特許請求の範囲」において用いられている場合に限定的な意味を有するものではない。

【 0 0 3 0 】

「好ましい」及び「好ましくは」なる語は、特定の状況下で、特定の効果をもたらし得る本開示の実施形態を指す。しかしながら、同じ又は他の状況下において、他の実施形態が好ましい場合もある。更に、1以上の好ましい実施形態の説明は、他の実施形態が有用ではないことを示唆するものではなく、本開示の範囲から他の実施形態を除外することを目的としたものではない。

【 0 0 3 1 】

本明細書で使用するところの「a」、「an」、「the」、「少なくとも1つの」及び「1つ以上の」は、互換可能に使用される。

【 0 0 3 2 】

本明細書で使用する時、用語「又は」は、文意で明らかに別途示されている場合を除き、「及び／又は」を含む通常の意味で一般的に用いられる。用語「及び／又は」は、列挙されている要素の1つ又は全て、あるいは列挙されている要素の任意の2つ以上の組み合わせを意味する。

【 0 0 3 3 】

本明細書において、全ての数は、「約」という用語によって修飾されているとされ、また好ましくは「厳密に」という用語を伴っているとされる。本明細書で測定された量とともに使用するとき、用語「約」は、測定を行っている、また測定の目的及び使用する測定機器の精度に見合ったレベルの注意を払っている当事者によって予測されるような、測定された量における変動を指す。数値の範囲を端点によって列挙したものは、その範囲に含まれる全ての数値を含む（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5を含む）。本明細書に引用する全ての部は、以下の実施例のセクションにあるものを含め、特に指示がない限り重量による。

【 0 0 3 4 】

本開示の上記の概要は、本開示の開示される各実施形態又は全ての実施を説明しようとするものではない。以下の説明は、実例となる実施形態をより詳細に例示するものである。本出願にわたっていくつかの箇所で、実施例の一覧を通してガイダンスを提供するが、実施例は様々な組み合わせで使用できる。それぞれの場合において、記載される一覧はあくまで代表的な群として与えられるものであって、排他的な羅列として解釈されるべきではない。

【 0 0 3 5 】

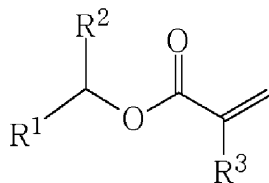
[ 例示の実施形態の詳細な説明 ]

本開示の（メタ）アクリレートポリマーは、感圧接着剤において特に有用である。

【 0 0 3 6 】

一実施形態において、本開示は、ポリマー、具体的には、モノマー（又は共重合されたモノマー）から調製されるポリマーを含む感圧接着剤組成物を提供し、該モノマーは、式（I）の二級アルキル（メタ）アクリレートの少なくとも3つの構造異性体を含み、

【 化 7 】



(I)

式中、

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、それぞれ独立して、C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> 飽和直鎖アルキル基であり（本式に

10

20

30

40

50



において、 $R^1$  及び  $R^2$  は、環を形成するように一緒に結合されてはいないことが理解されるであろう)、

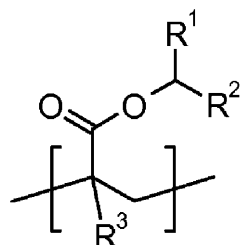
$R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和は 7 ~ 31 であり、

$R^3$  は、H 又は  $CH_3$  である。

【0037】

一実施形態において、本開示は、(メタ)アクリレートポリマー、具体的には、式(I I)の部分の少なくとも3つの構造異性体を含む(メタ)アクリレートポリマーを含む、感圧接着剤組成物を提供し、

【化8】



(I I)

式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は、式(I)に関して定義した通りである。

【0038】

式(I)及び(I I)の特定の実施形態では、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して、 $C_{11} \sim C_{16}$  飽和直鎖アルキルであり、また  $R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和は 7 ~ 17 である。

【0039】

式(I)及び(I I)の特定の実施形態では、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して、 $C_{11} \sim C_{14}$  飽和直鎖アルキルであり、また  $R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和は 11 ~ 15 である。

【0040】

式(I)及び(I I)の特定の実施形態では、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して、 $C_{11} \sim C_{6}$  飽和直鎖アルキルであり、また  $R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和は 7 ~ 11 である。

【0041】

式(I)及び(I I)の特定の実施形態では、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して、 $C_{11} \sim C_{16}$  飽和直鎖アルキルであり、また  $R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和は 9 ~ 17 である。

【0042】

長い直鎖アルキル鎖(例えば、1-オクタデシルアクリレート- $C_{18}$ )では、ポリマー内に結晶性基が誘導されることが可能であり、粘着性の度合いを有意に低減させる。結晶温度が抑制され得る場合、より長い鎖のアルキルアクリレートは、従来の $C_8$ アクリレートを上回る多数の有益なPSA特性を有することができ、2~3の例を挙げると、より広範な使用温度に対する低減されたTg、基材へ素早く適合及び接着するためのより低い貯蔵弾性率、並びに低表面エネルギー基材への接着のためのより低い極性などである。式(I)(又は式(I I)の部分)のアルキル(メタ)アクリレートモノマーの分枝パターンは、PSA性能を減少させる著しい結晶温度(Tc)の増加を避けながらも、長いアルキル鎖構造の使用を可能にする。更に、式(I)(又は、式(I I)の部分)のアルキル(メタ)アクリレートモノマーの構造異性体の混合物(例えば、ブレンド)の使用により、従来の単一の構造異性体長鎖直鎖又は二級アルキルアクリレートと比較して、結晶温度を抑制するという追加の効果が得られる。長鎖アルキルアクリレートのTcの抑制は、より広範な使用温度範囲、改善されたレオロジー的挙動、及び幅広いPSA添加剤とのより

10

20

30

40

50

大きい適合性を含む、P S A 材料における多数の利点を有する。好ましくは、本開示の感圧接着剤は、0 以下のT cを有する。

【0043】

P S A に典型的に使用される一官能性で低いT g のアクリルモノマーは主に、一級アルキルアルコールの(メタ)アクリル酸でのエステル化に由来し、これは(メタ)アクリル酸エステルモノマーをもたらす。別の方法としては、式(I)の(メタ)アクリレートモノマーは、(メタ)アクリル酸と、単一の不飽和を有するオレフィン(例えば、 $\alpha$ -オレフィン)との反応を用いて調製することができ、オレフィン化合物の二重結合が(メタ)アクリル酸の添加の前に鎖に沿って移動することが可能であるため、多数の分枝鎖構造異性体をもたらす。二級アルコール及びドデセンの双方に由来するドデシルアクリレートの生成の例を以下に示すが(スキームI a 及びスキームI b)、後者の例における構造異性体の混合物の形成を示す。このスキームI b における異性体の混合物は、二重結合のスクランプリングから得られる。

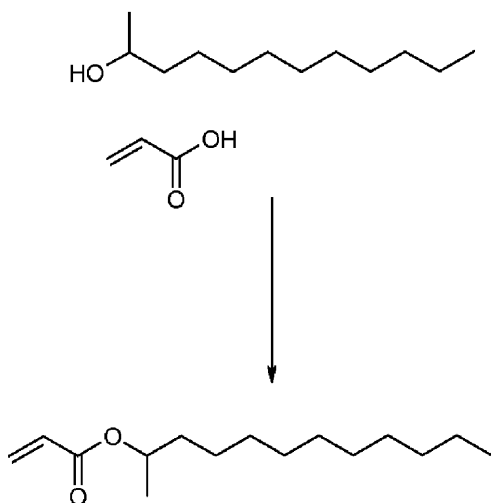
【0044】

スキームI b に示されるような複数の構造異性体の生成に加えて、この合成経路の更なる利点は、類似の構造のアルキルアルコールと比較して、オレフィン出発材料の一般的により低い費用である。特に長鎖アクリレート( $C_{12}$  及びそれ以上)に関して、二級アルキルアルコールは、ドデセンなどの類似の $\alpha$ -オレフィンが比較的高価ではないのに対して、非常に高価になり得る。

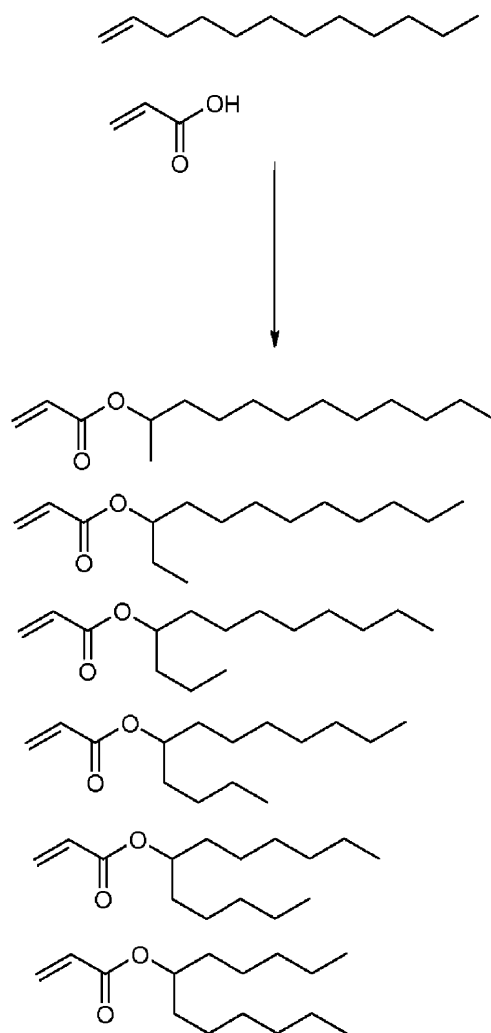
【0045】

【化9】

スキームI a



スキームI b



10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 6 】

スキーム I b は、 $\alpha$ -オレフィンを使用して示されているが、単一の不飽和を有する他のオレフィンも使用することができる。有用なオレフィン出発材料の例には、1-オクテン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン、1-ノネン、2-ノネン、3-ノネン、4-ノネン、1-デセン、5-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、7-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-ヘンエイコセン、1-ドコセン、9-トリコセン、1-テトラコセン、1-オクタコセン、1-トリアコンテンなどの直鎖及び内部オレフィン、並びにそれらの混合物が挙げられる。オレフィン出発材料は、例えば、NEODENE (Shell Chemicals) 及び ALPHAPLUS (Chevron Phillips Chemical Company) の商品名で市販されているものといった、単一の化合物若しくは化合物の混合物であってよく、又は例えば、1-オクテン、2-オクテン、3-オクテン、及び4-オクテンの混合物といった、先行反応から再生された反応物であってもよい。これらのアルケンのいずれも、バイオ源から生じ得る。それに加えて、(メタ)アクリル酸はバイオ源から生じ得る。

10

## 【 0 0 4 7 】

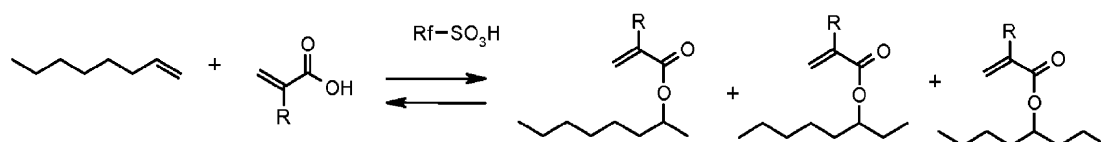
したがって、本開示は、スキーム II (本スキームでは、R は H 又は  $\text{CH}_3$  であり、 $\text{Rf-SO}_3\text{H}$  は代表的なフッ素化スルホン酸である全フッ素化スルホン酸を表す) の 1-オクテンを用いる例によって示されるように、フッ素化スルホン酸 (好ましくは、触媒量で使用される) の存在下における、アクリル酸又はメタクリル酸と単一の不飽和を有するオレフィン (例えば、 $\alpha$ -オレフィン) とのエステル化に基づく、アルキルアクリレート及びアルキルメタクリレートの生成のための方法を提供する。

20

## 【 0 0 4 8 】

## 【 化 1 0 】

スキーム II



30

## 【 0 0 4 9 】

本方法の実施形態は、非常に経済的であり、また高純度の生成物を提供する。典型的な反応が平衡に達すると、収率は、過剰な酸又はオレフィンのいずれかを使用することによって、増加され得る。過剰分に使用される試薬は、例えば、その後で回収及び再生され得る。低濃度 (例えば、約 5 モルパーセント以下) では、フッ素化スルホン酸は、副生成物の形成を低減させる一方で、より短い反応時間を使用してより低い温度でこの反応を平衡へと到達させ得る能力において、独特であるようである。

## 【 0 0 5 0 】

本明細書に説明されるような式 (I) の二級アルキル (メタ) アクリレートの構造異性体の混合物を製造するための本開示の実施形態において、本方法は、フッ素化スルホン酸の存在下における、(メタ)アクリル酸と単一の不飽和を有するオレフィン (例えば、 $\alpha$ -オレフィン) との反応を伴う。

40

## 【 0 0 5 1 】

好ましいフッ素化スルホン酸は、式  $\text{R}^4 - (\text{CF}_2 - \text{SO}_3\text{H})_n$  のものであり、式中、 $n$  は、1 又は 2 であり、 $\text{R}^4$  は、フッ素 ( $n$  が 1 の場合)、カルボン酸基 ( $n$  が 1 の場合)、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  アルキル基 ( $n$  が 1 の場合)、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  アルキレン基 ( $n$  が 2 の場合)、フッ素化 (好ましくは、全フッ素化)  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  アルキル基 ( $n$  が 1 の場合)、フッ素化 (好ましくは、全フッ素化)  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  アルキレン基 ( $n$  が 2 の場合)、ペルフルオロエーテル  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  ヘテロアルキル基 ( $n$  が 1 の場合)、又はペルフルオロエーテル  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  ヘテロアルキレン基 ( $n$  が 2 の場合) である。好ましくは、スルホ

50

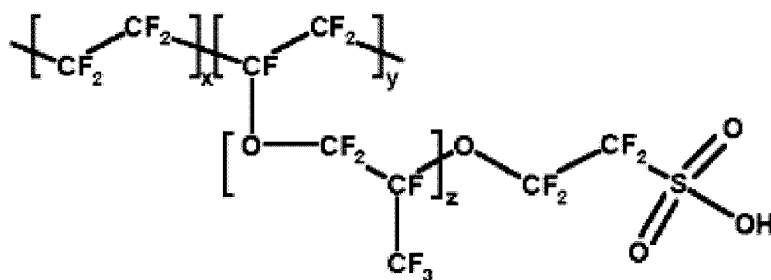
ン酸は全フッ素化されている。R<sup>4</sup>基の例には、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>-、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>-、HO(O)C-、CF<sub>3</sub>-、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>-、C<sub>4</sub>F<sub>11</sub>-、C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-、CF<sub>3</sub>CHF-、-CF<sub>2</sub>-O-CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OCF<sub>2</sub>-、及び-(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>OCF<sub>2</sub>-が挙げられる。フッ素化スルホン酸の例には、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタン-1-スルホン酸、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>H、HO(O)CCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>H、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>H、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>SO<sub>3</sub>H、C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>H、CF<sub>3</sub>CHFCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H、O(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>、HO<sub>3</sub>S(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H、及びHO<sub>3</sub>S(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H、HO<sub>3</sub>S(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Hが

10

#### 【0052】

フッ素化スルホン酸の別の例は、NAFION NR50 (E. I. du Pont de Nemours) の商品名で入手可能なスルホン酸化テトラフルオロエチレン系フルオロポリマー-コポリマーであり、一般式 (III) を有する。

#### 【化11】



20

(III)

式中、x、y、及びzは、スルホン酸当量が1250以下となるように選択される。

#### 【0053】

酸触媒作用を使用したカルボン酸とオレフィンとのエステル化が既知であるが、他の酸触媒との典型的な条件は、均衡に達するために100~220の温度及び2~3時間の反応時間を要し、一般には所望の生成物の低い産生を伴う(例えば、45%転換)。

30

#### 【0054】

好ましくは、本開示に従うアクリル酸又はメタクリル酸とオレフィンとのエステル化は、少なくとも50%、少なくとも60%、又は少なくとも70%の生成物収率(転換)を提供し得る。意義深いことに、本開示の方法を使用してより少ない不要副生成物が形成されるため、反応していない出発材料を回収及び再生することができる。したがって、これらの反応は、反応物と生成物との均衡混合物に達するために完全には成されないとしても、収率を消耗された反応物に基づいて算出する場合、反応収率は、定量的に近いと見なすことができる。

40

#### 【0055】

本開示によるアクリル酸又はメタクリル酸とオレフィンとのエステル化に対して、反応の温度及びフッ素化スルホン酸の濃度は、均衡に達するための所望の反応時間に依存して変化し得る。例えば、反応が、フッ素化スルホン酸濃度が少なくとも2モルパーセント酸の場合に90の温度で実行されると、均衡は4時間以内に到達され得る。2モルパーセントのフッ素化スルホン酸にて温度が70まで低下されると、均衡は18時間以内に到達され得る。あるいは、温度が120まで上昇され、フッ素化スルホン酸濃度が0.1モルパーセントまで低下されると、均衡は18時間以内に到達され得る。より高いフッ素化スルホン酸濃度及び/又はより高い温度は、反応時間を、所望により1時間未満に引き下げることができる。本開示の反応において、典型的なフッ素化スルホン酸の濃度は、少

50

なくとも 0.01 モルパーセントであり、多くの場合は最高 10 モルパーセント酸である。典型的な反応温度は、少なくとも 40 であり、多くの場合は最高 150 である。いずれの反応の温度も変化可能であり、例えば、反応は、第 1 の期間の間、第 1 の温度に保たれることができ、また第 2 の期間の間、第 2 の温度に上昇又は低下されてもよいことが理解されるであろう。典型的な（均衡までの）反応時間は、少なくとも 5 分であり、多くの場合は最高 48 時間である。

【0056】

エステル化反応が - オレフィン（1 - オクテンなど）で実施されると、二級（メタ）アクリレート生成物の混合物が形成される（例えば、2 - オクチル（メタ）アクリレート、3 - オクチル（メタ）アクリレート、及び 4 - オクチル（メタ）アクリレートの混合物など）。生成物の混合物は、全ての可能な二級（メタ）アクリレート異性体を含有してよい。（メタ）アクリレート異性体の相対的な量は、オレフィン出発材料の鎖長及び使用される反応条件（温度及び触媒濃度など）に応じて、大きく変化してよい。

【0057】

- オレフィン出発材料はまた、酸性触媒との反応によって（メタ）アクリル酸の添加前にオレフィンとの混合物に異性化されてもよい。典型的には、この予備異性化プロセスに使用される触媒は、オレフィンと（メタ）アクリル酸との間の反応に使用されるものと同じである。予備異性化プロセスの温度は、通常 70 ~ 100 である。多くの場合、内部異性体の均等な分布は、極少量の - オレフィンで得られる。この予備異性化プロセスに伴い、得られる二級（メタ）アクリレート生成物はより均等に分布され、より少ない 2 - アルキル（メタ）アクリレート異性体、及びより多い内部（メタ）アクリレート異性体（3 - 、4 - 、及び 5 - アルキル（メタ）アクリレートなど）が得られる。典型的には、2 - アルキル（メタ）アクリレート異性体は、アルキル（メタ）アクリレート異性体の混合物全体の 35 モル% 未満である。一般に、種々の二級（メタ）アクリレートブレンド内の 2 - 異性体の割合が減少するに伴い、得られるポリマーの  $T_c$  及び  $T_m$  はそれに応じて減少する。

【0058】

したがって、本開示は、本明細書に説明される式（I）の二級アルキル（メタ）アクリレートの構造異性体の混合物を提供し、2 - アルキル（メタ）アクリレート異性体は、アルキル（メタ）アクリレート異性体の混合物全体の 35 モル% 未満である。かかる混合物は、新規のポリマーを提供し得る。例えば、式（I）の異性体は、i)  $C_1 \sim C_{32}$  アルカノールの（メタ）アクリル酸エステル、ii) 酸官能性エチレン性不飽和モノマー、iii) 非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、iv) ビニルモノマー、及び v) 多官能性（メタ）アクリレートから選択される、少なくとも 1 つのモノマーで共重合され得る。好ましくは、35 モル% 未満の 2 - アルキル（メタ）アクリレート異性体は、予備異性化プロセスを使用して得られる。

【0059】

オレフィンが予備異性化されていてもされていなくても、反応生成物中の 2 - アルキル（メタ）アクリレートの量は、典型的には（メタ）アクリレート生成物混合物全体の 15 ~ 85 モル% である。反応生成物中の 3 - アルキル（メタ）アクリレートの量は、典型的には（メタ）アクリレート生成物混合物全体の 5 ~ 50 モル% である。反応生成物中の 4 - アルキル（メタ）アクリレートの量は、典型的には（メタ）アクリレート生成物混合物全体の 0.5 ~ 50 モル% である。反応生成物中の 5 - アルキル（メタ）アクリレート及び全てのその他のより高いアルキル（メタ）アクリレート（6 - ~ 15 - アルキル（メタ）アクリレート）の量は、典型的には（メタ）アクリレート生成物混合物全体の 0 ~ 50 モル% である。

【0060】

（メタ）アクリル酸とオレフィンとのエステル化において、オレフィン及び（メタ）アクリル酸の量は、所望により変化し得る。上述の通り、反応時間を減少させ収率を増加させるために、1 つの試薬をその他と比べて過剰に使用することができる。試薬のうちの 1

つが他と比較して安価であれば、通常は安価なものが過剰に選択されるものとなる。

【0061】

本開示によるアクリル酸又はメタクリル酸とオレフィンとのエステル化は、通常は原液のままで、即ち溶媒を用いずに実施される。しかしながら、所望により、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、及びキシレンなどの溶媒を使用することができる。

【0062】

式(I)の(メタ)アクリレートモノマーを製造する代替的な方法は、二級アルコールの混合物のエステル化によって実施されることができる。二級アルコールの混合物は、別個に調製された個々の二級アルコールをブレンドすることによって調製することができる。二級アルコールの構造異性体混合物の別の潜在的な調製は、パラフィンと二級アルコールに変換する酸化プロセスを伴う(例えば、StevensらのChem. Eng. Prog., Vol. 64, No. 7, 61~68ページ(1968); KurataらのMonohydric Alcohols, ACS Symposium Series, American Chemical Societyの第9章「Secondary Alcohol Ethoxylates」、113~157ページ(1981)を参照)。このプロセスのアルコール生成物は、出発パラフィンと同じ炭素分布を維持する。したがって、鎖に沿って無作為に分布する二級アルコールが生成され、一級アルコールは、ほとんど又は全く形成されない。別の方法としては、式(II)のポリマーが、本明細書に説明される方法を使用してポリ(メタ)アクリル酸(又はポリ(メタ)アクリル酸-co-アルキルアクリレート)とオレフィンとの反応、又は二級アルコールの混合物との反応によって、調製されてもよい。

【0063】

特定の実施形態では、本開示は、アクリル酸又はメタクリル酸とオレフィン(酸触媒との接触によって事前に異性化されていてもよく、又はされていなくてもよい)とのエステル化のための連続プロセスを提供する。本明細書において、「連続」プロセスとは、システムが安定状態で稼動した際に、反応器に出入りする材料の連続的流量又は半連続的流量(例えば、パルス流量)を有するプロセスとして定義される。好ましくは、「連続」プロセスは、固定床不均質触媒フローシステムを使用する。本開示の連続プロセスにおいて、反応器、典型的には、反応物用の入口と生成物用の出口とを有する管状反応器には、固体酸触媒の固定床が装填され、所望の化学転換を実施するために使用される。この反応器構成は、しばしば「パッキドベッド反応器」として説明され、均質に触媒されたバッチ反応と比較すると、反応の容易さ、プロセス変数(例えば、温度、圧力、及び滞留時間)のより厳格な制御、触媒と試薬とのより高い比率(より高速の反応を促進する)、並びに触媒濾過及び/又は中和工程の除去を含む、多数の理由のために有利であり得る。パッキドベッド反応器構成を使用する代わりとして、「連続攪拌タンク」反応器又は「反応蒸留」反応器といった、他の周知の連続反応器構成を採用してもよい。

【0064】

多様な市販の固体(典型的には樹脂)酸触媒を、パッキドベッド反応器と共に、例えば、連続プロセスにおいて使用することができる。具体的には、固体酸(不均質)触媒は、本明細書に開示される所望の化学転換の実施において有利に使用されることができ、それには、高フッ素含有脂肪族スルホン酸(例えば、NAFIONの商品名で入手可能なもの)及びスルホン化スチレンジビニルベンゼンコポリマー(例えば、AMBERLYSTの商品名で入手可能なもの)が挙げられるが、これらに限定されない。好適な固体酸触媒材料の選択は、通常は、費用、反応率、及び所望の生成物の選択性によって決定される。1つの特定の種類の樹脂は巨大網状樹脂であり、安価で多様な異なる物理的及び/又は化学的構造で入手可能であるため、特に好ましい。触媒表面積、多孔率、及び酸度などの様々な触媒特徴は、例えば、架橋の範囲及びスルホン化の度合いといった樹脂特性を変化させること、並びに所望の各反応に対する好適な触媒の選択を促進することによって、調整し得る。かかる特徴の選択は、当業者の技術内である。

【0065】

1つの例示的な連続プロセスにおいて、オレフィン及び酸反応物（本明細書に説明されるような）は、管状反応器内の不均質触媒材料が占める容積として定義される反応区域に入る前又は入るときに、混合される。所望の反応を実施するために必要とされる時間は、主に触媒の種類及び温度によって変化し得る。反応物滞留時間は、反応物の体積測定供給速度で除した触媒空隙容積として定義され、例えば、反応器への総反応物供給速度を調節することによって、制御され得る。反応物滞留時間は、通常は、少なくとも1分、多くの場合は少なくとも5分の値で一定に保たれる。反応物滞留時間は、通常は、120分以下、多くの場合は20分以下の値で一定に保たれる。反応温度は、抵抗加熱した絶縁テープで、又は温度制御された槽から加熱用脂を循環させることによって、又は他の従来の方法によって制御され得る。典型的な反応温度は、少なくとも40℃であり、多くの場合は少なくとも50℃である。典型的な反応温度は、150℃以下であり、多くの場合は少なくとも90℃である。これらの温度は、正当な量の時間で単通収率及び選択性を生み出す。反応圧力は、反応器ユニットの出口に設置された逆圧力調整弁、又は他の従来の方法によって制御され得る。典型的には、反応圧力は5 MPa以下であり、多くの場合は1 MPa以下である。これらの圧力は、通常、試薬を液相に保ち、高圧に耐え得る専門的な設備に対する必要性を低減させるであろう。

#### 【0066】

連続プロセスかバッチプロセスかにかかわらず、オレフィンと（メタ）アクリル酸との反応後、粗二級（メタ）アクリレート生成物は通常精製される。反応において（メタ）アクリル酸に対して過剰なオレフィンが使用される場合、生成物は通常、未反応のオレフィンと二級（メタ）アクリレート生成物とを分離するため蒸留によって単離される。別の方法としては、粗反応混合物をまず塩基性水溶液（例えば、水性重炭酸ナトリウム）で抽出して、残留（メタ）アクリル酸を除去し、次に蒸留によって二級（メタ）アクリレート生成物を単離することができる。

#### 【0067】

反応及びそれに続く精製処理中、典型的には重合阻害剤が添加される。好適な例としては、ヒドロキノン（HQ）、4-メトキシフェノール（MEHQ）、4-エトキシフェノール、4-プロポキシフェノール、4-ブトキシフェノール、4-ヘプトキシフェノール、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、1,2-ジヒドロキシベンゼン、2-メトキシフェノール、2,5-ジクロロヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、4-アミノフェノール、2-アミノフェノール、2-N,N-ジメチルアミノフェノール、カテコールモノブチルエーテル、2,3-ジヒドロキシアセトフェノン、ピロガロール-1,2-ジメチルエーテル、t-ブチルカテコール、ジ-tert-ブチルニトロキシド、ジ-tert-アミルニトロキシド、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルオキシ、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ、銅ジメチルジチオカルバメート、銅サリチレート、メチレンブルー、鉄、フェノチアジン、3-オキソフェノチアジン、及び1,4-ベンゼンジアミンが挙げられるが、これらに限定されない。阻害剤又は阻害剤の組み合わせは、典型的には、反応混合物の総体積を基準として、0.01重量%～5.0重量%で添加される。

#### 【0068】

本開示のポリマー（好ましくは感圧接着剤ポリマー）は、式（I）のアルキル（メタ）アクリレートモノマーの少なくとも3つの構造異性体の重合によって生成されるポリマーの物理的特性を変更するために、他のモノマーを含んでもよい。それに加えて、本開示のポリマー、特に感圧接着剤ポリマーは、架橋剤、及び、例えば粘着付与剤又は可塑剤といった、他の添加剤を含んでもよい。一態様では、ポリマー（好ましくは感圧接着剤ポリマー）は、（a）式（I）の二級アルキル（メタ）アクリレートの少なくとも3つの構造異性体、任意に（b） $C_1 \sim C_{32}$  アルカノールの（メタ）アクリル酸エステル、任意に（c）酸官能性エチレン性不飽和モノマー、任意に（d）非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、任意に（e）ビニルモノマー、及び任意に（f）多官能性（メタ）アクリレー

トの、共重合された反応生成物を含む。特定の実施形態では、共重合されたモノマーは、 $C_1 \sim C_{32}$  アルカノールの(メタ)アクリル酸エステル、酸官能性エチレン性不飽和モノマー、非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、及びそれらの混合物、並びに任意にビニルモノマー及び多官能性(メタ)アクリレートのうちの1つ以上から選択される、少なくとも1つのモノマーを含む。特定のその他の実施形態では、共重合されたモノマーは、酸官能性エチレン性不飽和モノマーを含む。

#### 【0069】

本開示のポリマー、具体的には感圧接着剤ポリマーを形成するために使用される組成物は、ホモポリマーと称されることもある、少なくとも3つの構造異性体を含む式(I)の重合アルキル(メタ)アクリレートモノマーのみを含んでもよい。多くの好ましい実施形態において、組成物は、総モノマー100部に対して20~99.5重量部、またより好ましい実施形態においては50~95重量部の、式(I)の二級アルキル(メタ)アクリレートの異性体の混合物を含む。

#### 【0070】

本開示のポリマー、具体的には感圧接着剤ポリマーは、 $C_1 \sim C_{32}$  (メタ)アクリレートエステルモノマーの共重合されたモノマー単位(即ち、 $C_1 \sim C_{32}$  アルカノールの(メタ)アクリル酸エステル)を更に含んでもよい。これらは典型的には、式(I)の化合物からの別個のモノマーである。いくつかの実施形態では、これらは $C_1 \sim C_{24}$ 、 $C_1 \sim C_{18}$ 、又は $C_1 \sim C_{12}$  (メタ)アクリレートエステルモノマーである。 $C_1 \sim C_{32}$  (メタ)アクリレートエステルモノマーとしての使用に好適なモノマーの例には、アクリル酸又はメタクリル酸のいずれかと、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘブタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、イソオクチルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、2-プロピルヘブタノール、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノール、シトロネロール、ジヒドロシトロネロール、及びこれらに類するものといった、非三級アルカノールとのエステルが挙げられる。いくつかの実施形態では、好ましい(メタ)アクリレートエステルモノマーは、(メタ)アクリル酸と、ブチルアルコール若しくはイソオクチルアルコール、又はこれらの組み合わせとのエステルであるが、2つ以上の異なる(メタ)アクリレートエステルモノマーの組み合わせが好適である。

#### 【0071】

いくつかの実施形態では、 $C_1 \sim C_{32}$  (メタ)アクリレートエステルモノマーが、高T<sub>g</sub>モノマーを含み、少なくとも25、好ましくは少なくとも50のホモポリマーT<sub>g</sub>を有することが望ましい。本開示に有用である好適な高T<sub>g</sub>モノマーの例には、t-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、s-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、プロピルメタクリレート、及びそれらの組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。

#### 【0072】

存在する場合、 $C_1 \sim C_{32}$  (メタ)アクリレートエステルモノマーは、総モノマー100部を基準として、最大80重量部、好ましくは最大45重量部の量で存在する。存在する場合、 $C_1 \sim C_{32}$  (メタ)アクリレートエステルモノマーは、総モノマー100部を基準として、少なくとも1重量部、好ましくは少なくとも5重量部の量で存在する。特定の実施形態では、 $C_1 \sim C_{32}$  (メタ)アクリレートエステルモノマーは、総モノマー



100部を基準として、1重量部～45重量部、また他の実施形態では5重量部～45重量部の量で存在する。高Tgモノマーが含まれる場合、コポリマーは、100重量部の $1 \sim C_{32}$ (メタ)アクリレートエステルモノマー構成成分に対して、最大50重量部、好ましくは10～20重量部を含んでよい。

#### 【0073】

本開示のポリマー、具体的には感圧接着剤ポリマーを形成するために使用される組成物は、酸官能性モノマーを更に含んでもよく、酸官能性基はカルボン酸などそれ自体で酸であってもよく、又は一部がアルカリ金属カルボキシレートなどその塩であってもよい。有用な酸官能性モノマーには、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和ホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。このような化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、オレイン酸、 $\alpha$ -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられる。

10

#### 【0074】

その可用性のため、酸官能性モノマーは一般に、エチレン性不飽和カルボン酸(即ち、(メタ)アクリル酸)から選択される。更により強い酸を望む場合、酸性モノマーは、エチレン性不飽和スルホン酸及びエチレン性不飽和ホスホン酸を含み得る。

#### 【0075】

存在する場合、酸官能性エチレン性不飽和モノマーは、総モノマー100部を基準として、最大20重量部、好ましくは最大15重量部、より好ましくは最大10重量部の量で存在する。存在する場合、酸官能性エチレン性不飽和モノマーは、総モノマー100部を基準として、少なくとも0.5重量部、好ましくは少なくとも1.0重量部、より好ましくは少なくとも1.5重量部の量で存在する。特定の実施形態では、酸官能性エチレン性不飽和モノマーは、総モノマー100部を基準として、0.5重量部～20重量部、また他の実施形態では1.0重量部～15重量部、また更に他の実施形態では1.5重量部～10重量部の量で存在する。

20

#### 【0076】

本開示のポリマー、具体的には感圧接着剤ポリマーを形成するのに使用される組成物は、極性モノマーを更に含んでもよい。本開示のポリマーを調製するのに有用な極性モノマーは、いくぶん油溶性及び水溶性の両方であって、エマルジョン重合において水相と油相との間の極性モノマーの分布をもたらす。本明細書で使用するとき、用語「極性モノマー」は、酸官能基を含まず、「非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー」と称される。

30

#### 【0077】

好適なかかる極性モノマーの代表的な例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート；4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート；N-ビニルピロリドン；N-ビニルカプロラクタム；アクリルアミド；モノ-又はジ-N-アルキル置換アクリルアミド； $\epsilon$ -ブチルアクリルアミド；ジメチルアミノエチルアクリルアミド；N-オクチルアクリルアミド；2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、及びポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのポリ(アルコキシアルキル)(メタ)アクリレート；ビニルメチルエーテルなどのアルキルビニルエーテル、並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい極性モノマーには、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリジノン、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられる。

40

#### 【0078】

存在する場合、非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーは、総モノマー100部を基準として、最大10重量部の量で存在する。存在する場合、非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーは、総モノマー100部を基準として、少なくとも0.5重量部の量で存在

50

する。

【 0 0 7 9 】

本開示のポリマー、具体的には感圧接着剤ポリマーを形成するのに使用される組成物は、1つ以上のその他のビニルモノマーを更に含んでもよい。使用されるとき、(メタ)アクリレートポリマーに有用なビニルモノマーとしては、ビニルエステル(例えば、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル)、スチレン、置換スチレン(例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン)、ビニルハロゲン化物、及びこれらの混合物が挙げられる。本明細書で使用するとき、ビニルモノマーは、酸官能性モノマー、アクリレートエステルモノマー、及び極性モノマーを含まない。

【 0 0 8 0 】

存在する場合、ビニルモノマーは、総モノマー100部を基準として、最大5重量部の量で存在する。存在する場合、ビニルモノマーは、総モノマー100部を基準として、少なくとも1.0重量部の量で存在する。

【 0 0 8 1 】

アクリルポリマー(特に、接着剤)に関してはいくつかの架橋メカニズムが存在し、それには他のモノマーとの多官能性エチレン性不飽和基のフリーラジカル共重合、及びアクリル酸などの官能性モノマーによる共有架橋又はイオン架橋が挙げられる。もう1つの方法は、共重合性ベンゾフェノンなどの紫外線架橋剤、又は多官能性ベンゾフェノン及びトリアジンなどの後添加型光架橋剤を使用することである。これまで、例えば多官能性アクリレート、アセトフェノン、ベンゾフェノン及びトリアジンなどの、様々な異なる材料が架橋剤として使用されてきた。架橋はまた、ガンマ線又は電子線放射線のような高エネルギー電磁放射線を使用して達成することもできる。この場合、追加の架橋剤を必要としない場合がある。これらのメカニズムのうちの1つ以上を、本明細書に説明されるポリマーと共に使用することができる。

【 0 0 8 2 】

コーティングされた(特に、接着剤)組成物の貼着力を増大させるために、多官能性(メタ)アクリレートが重合性モノマーのブレンドに組み込まれてもよい。多官能性(メタ)アクリレートは、エマルション又はシロップ重合に特に有用である。有用な多官能性(メタ)アクリレートの例には、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、及びテトラ(メタ)アクリレート、例えば、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリブタジエンジ(メタ)アクリレート、ポリウレタンジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化グリセリントリ(メタ)アクリレート、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 8 3 】

存在する場合、多官能性(メタ)アクリレートモノマーは、総モノマー100部を基準として、最大5重量部、好ましくは最大1.0重量部の量で存在する。存在する場合、多官能性(メタ)アクリレートモノマーは、総モノマー100部を基準として、少なくとも0.01重量部、好ましくは少なくとも0.05重量部の量で存在する。特定の実施形態では、多官能性(メタ)アクリレートモノマーは、総モノマー100部を基準として、0.01重量部~5重量部、また他の実施形態では0.05重量部~1.0重量部の量で存在する。

【 0 0 8 4 】

いくつかの実施形態では、共重合されたモノマーは、総モノマー100重量部を基準として、

a) 最大100、好ましくは20~99.5、より好ましくは50~95重量部の、式(I)の二級アルキル(メタ)アクリレートの少なくとも3つの構造異性体を含む構成成分、

b) 0~80、好ましくは1~45、より好ましくは5~45重量部の $C_{1} \sim C_{32}$ アルカノールの(メタ)アクリル酸エステル、

c) 0.5~20、好ましくは1.0~15、より好ましくは1.5~10重量部の酸

10

20

30

40

50

官能性エチレン性不飽和モノマー、

d) 0 ~ 10、好ましくは0.5 ~ 10重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、

e) 0 ~ 5、好ましくは1 ~ 5重量部のビニルモノマー、及び

f) 0 ~ 5、好ましくは0.01 ~ 5、より好ましくは0.05 ~ 1.0重量部の多官能性(メタ)アクリレート、

を含み得る。

#### 【0085】

本明細書に開示されるポリマー、具体的には感圧接着剤ポリマーは、溶液、放射線、バルク、分散、エマルジョン、及び懸濁プロセスなどの、様々な従来のフリーラジカル重合法によって調製されてよい。モノマー混合物は、後述されるように、モノマーを重合させるのに有効な種類及び量の重合開始剤、特に熱反応開始剤又は光反応開始剤を含んでよい。光学的用途では、溶液、UV、及びバルクプロセスが好ましい。他のプロセスは、光学特性に影響を及ぼす可能性のある複屈折性物質又は異物を導入してよい。得られる本開示の接着剤コポリマーは、ランダム又はブロックコポリマーであってよい。

#### 【0086】

ポリマーは、米国特許第3,691,140号(Silver)、同第4,166,152号(Bakerら)、同第4,636,432号(Shibanoら)、同第4,656,218号(Kinoshita)、及び同第5,045,569号(Delgado)に開示されているような懸濁重合を介して調製してもよい。

#### 【0087】

本開示の(メタ)アクリレートポリマーの調製に有用な水溶性反応開始剤及び油溶性反応開始剤は、熱への曝露によりモノマー混合物の(共)重合を開始するフリーラジカルを発生する、反応開始剤である。水溶性反応開始剤は、乳化重合により(メタ)アクリレートポリマーを調製するのに好ましい。好適な水溶性反応開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、及びこれらの混合物；上述の過硫酸塩と、メタ重亜硫酸ナトリウム及び重亜硫酸ナトリウムからなる群から選択されるもののような還元剤との反応生成物のような酸化還元反応開始剤；並びに4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)及びその可溶性塩(例えば、ナトリウム、カリウム)からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい水溶性反応開始剤は、過硫酸カリウムである。好適な油溶性反応開始剤としては、VAZO 64(2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル))及びVAZO 52(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル))(いずれもE. I. du Pont de Nemours Co. から入手可能)といったアゾ化合物、過酸化ベンゾイル及び過酸化ラウロイルといった過酸化物、並びにこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい油溶性熱反応開始剤は、(2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル))である。使用される場合、反応開始剤は、100重量部の総モノマーに対して、最大1重量部、好ましくは0.05 ~ 1重量部、より好ましくは0.1 ~ 0.5重量部の量で含まれてよい。

#### 【0088】

重合性混合物は、任意に、得られるポリマーの分子量を制御するための連鎖移動剤を更に含んでもよい。有用な連鎖移動剤の例としては、四臭化炭素、アルコール、メルカプタン及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。存在する場合、好ましい連鎖移動剤は、イソオクチルチオグリコレート及び四臭化炭素である。使用される場合、重合性混合物は、100重量部の総モノマーに対して、最大0.5重量部、典型的には0.01重量部 ~ 0.5重量部の、好ましくは0.05重量部 ~ 0.2重量部の連鎖移動剤を更に含んでよい。

#### 【0089】

典型的な溶液重合法は、モノマー、好適な溶媒、及び所望により、連鎖移動剤を反応槽に加えること；フリーラジカル反応開始剤を添加すること；窒素でバージすること；並び

10

20

30

40

50

に反応槽を、バッチサイズ及び温度に応じて、反応が完了するまで、典型的には1～20時間、高温で、典型的には40～100の範囲の高温に維持することによって実施される。溶媒の例は、メタノール、テトラヒドロフラン、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアセテート、エチルアセテート、トルエン、キシレン、及びエチレングリコールアルキルエーテルである。それらの溶媒は、単独で又はそれらの混合物として使用することができる。

#### 【0090】

典型的な光重合法では、モノマー混合物に、光重合開始剤（即ち、光反応開始剤）の存在下において紫外（UV）線を照射してよい。好ましい光反応開始剤は、Tarrytown, NYのCiba Specialty Chemical Corp.からIRGACURE及びDAROCURの商標で入手可能なものであり、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（IRGACURE 184）、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（IRGACURE 651）、ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド（IRGACURE 819）、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン（IRGACURE 2959）、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン（IRGACURE 369）、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン（IRGACURE 907）、及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（DAROCUR 1173）が挙げられる。特に好ましい光反応開始剤は、IRGACURE 819、651、184及び2959である。

#### 【0091】

米国特許第4,619,979号（Kotnourら）及び同第4,843,134号（Kotnourら）に記載されている連続フリーラジカル重合法、米国特許第5,637,646号（Ellis）に記載されているバッチ反応器を使用する本質的に断熱の重合法、並びに米国特許第5,804,610号（Hamerら）に記載されているパッケージ化されたプレ接着剤組成物を重合するために記載された方法といった、無溶媒重合法を使用して、ポリマーを調製してもよい。

#### 【0092】

本開示の組成物、具体的には感圧接着剤は、1つ以上の従来の添加剤を含有してもよい。好ましい添加剤としては、粘着付与剤、可塑剤、染料、酸化防止剤、及びUV安定剤が挙げられる。かかる添加剤は、例えば、それらが感圧接着剤の優れた特性に影響を及ぼさなければ、使用することができる。

#### 【0093】

従来の（メタ）アクリル系接着剤は、特定の種類の自動車用塗料及び低エネルギーのオレフィン表面といった、特定の基材には良好に接着しない。（メタ）アクリル系接着剤の付着性を改善するための努力、即ち、これらの種類の表面に対するより強力な粘着性を開発するための努力がなされてきており、塩基性アクリルポリマーに粘着付与することが一般に行われる。粘着付与剤は一般に、PSAを形成するために使用される（メタ）アクリレートポリマーと相溶性であるように選択される。好適な粘着付与樹脂として、ロジン及びその誘導体（例えばロジンエステル）、ポリテルペン及び芳香族修飾ポリテルペン樹脂、クマロン-インデン樹脂、並びに炭化水素樹脂、例えば、ピネン系樹脂、ピネン系樹脂、リモネン系樹脂、脂肪族炭化水素系樹脂、芳香族修飾炭化水素系樹脂、芳香族炭化水素樹脂、及びジシクロペンタジエン系樹脂が挙げられる。特定の実施形態では、粘着付与剤は、テルペン樹脂、炭化水素樹脂、ロジン樹脂、石油樹脂、又はこれらの組み合わせである。所望により、種々の粘着付与剤の組み合わせを使用することができる。これらの粘着付与樹脂は、所望される場合には、感圧性接着剤層へのこれらの色の影響を低下させるために、水素添加され得る。

#### 【0094】

様々な種類の粘着付与剤としては、商品名NUROZ、NUTAC（Newport

10

20

30

40

50

Industries)、PERMALYN、STAYBELITE、FORAL(Eastman)として入手可能である、ロジンのグリセロールエステル及びロジンのペンタエリスリトールエステルといった、フェノール修飾テルペン及びロジンエステルが挙げられる。ナフサ分解生成物により、典型的にC5及びC9モノマーから得られる炭化水素樹脂粘着付与剤も入手可能であり、PICCOTAC、EASTOTAC、REGALREZ、REGALITE(Eastman)、ARKON(Arakawa)、NORSOLENE、WINGTACK(Cray Valley)、NEVTAC LX(Neville Chemical Co.)、HIKOTACK、HIKOREZ(Kolon Chemical)、NOVARES(Ruetgers N.V.)、QUINTONE(Zeon)、ESCOREZ(Exxon Mobile Chemical)、NURES、及びH-REZ(Newport Industries)の商品名で入手可能である。

10

#### 【0095】

感圧接着剤に使用される大半の従来の(メタ)アクリル系ポリマーの高い溶解度パラメータ、並びにこれらのポリマー材料と多くの粘着付与剤との間の特定の潜在的な相互作用の存在のため、配合者にとって使用可能な粘着付与剤の選択は限られている。部類として、炭化水素系粘着付与剤、及び特に水素添加炭化水素樹脂は、それらの非極性の性質に起因して、典型的には極性の(メタ)アクリル系接着剤配合物への使用に適さない。

#### 【0096】

ロジン酸系粘着付与剤、並びに選択されたフェノール修飾テルペン及び - ピネン系樹脂は、従来の様々な(メタ)アクリル系感圧接着剤で良好に機能する。しかしながら、依然として、かかる(メタ)アクリル系接着剤においてこのように限られた範囲の粘着付与剤を使用することに伴って、いくつかの問題点が存在する。粘着付与された(メタ)アクリル系感圧接着剤配合物は、多くの場合変色しているか、又は黄色である。これらの粘着付与した(メタ)アクリル系感圧接着剤の外観が黄色なのは、これらの粘着付与剤の多くが元々はっきりとした黄色味を帯びていることに直接由来する。より明るい色味に着色されたグレードの樹脂の場合でさえ、時間経過及び光への曝露により、この変色が更により進行する場合がある。粘着付与剤を含まない(メタ)アクリル系接着剤は、通常、優れた経時特性を有する。

20

#### 【0097】

従来の粘着付与した(メタ)アクリル系感圧接着剤はまた、濁って見える場合もあり、従来の多くのアクリレート系感圧接着剤組成物に見出される特徴的な透明性が損なわれていることが示される。濁りは、粘着付与剤及び(メタ)アクリル系ポリマーの相溶性が限られたものであること、又は不完全なものであることの指標である。粘着性が損なわれること、又は剥離接着力が低下することから明らかであるように、相溶性が低減されることで、時間経過に伴い接着剤特性が劣化する恐れがある。場合によっては、(メタ)アクリル系モノマー、ポリマー、オリゴマー、及びこれらの任意の混合物を有する接着剤組成物に粘着付与剤を添加した場合にも、透明であり、相溶性に見える場合がある。しかしながら、溶媒の除去後に、接着剤の硬化後に、又は時間経過後に、この接着剤が濁り、粘着付与剤と(メタ)アクリル系ポリマーとの間で、ある程度の不溶性を示す場合がある。

30

40

#### 【0098】

バルクアクリル系重合反応中に粘着付与剤が存在すると、粘着付与した(メタ)アクリル系接着剤におけるこれらの透明度及び安定度の損失に加え、他の悪影響が観察される場合がある。粘着付与剤が連鎖移動剤又は連鎖停止剤として機能する場合、粘着付与剤の添加による弊害としては、粘着付与剤の構成による重合反応の阻害若しくは遅延、及び/又は最終的なポリマー構成の変更などが挙げられる。このような作用は、これらの粘着付与剤の存在下で重合させたアクリレートの性能及び安定性に悪影響を及ぼし得る。連鎖停止剤も、望ましくない高濃度の揮発性残留物を生じ得る。

#### 【0099】

本開示は、多くの実施形態において、当該技術分野で認識されている課題を克服する、

50

粘着付与されたP S A組成物を提供する。好ましくは、粘着付与剤は、任意のエチレン性又はアセチレン性不飽和結合を本質的に含まない材料から選択される。特定の実施形態では、粘着付与剤は、水素添加テルペン樹脂、水素添加ロジン樹脂、エステル化ロジン樹脂、脂肪族石油樹脂、芳香族石油樹脂、芳香族石油樹脂を水素添加することによって獲得される脂環式石油樹脂、及びこれらの組み合わせから選択される。好ましくは、使用する粘着付与剤は、これらに限定するものではないが、REGALREZ粘着付与剤(Eastman)又はARKON(Arakawa)粘着付与剤といった、水素添加C9石油樹脂から選択される。かかる「疎水性粘着付与剤」は、上記(メタ)アクリレートポリマー100部に対して、最大150部、好ましくは20~150部、より好ましくは50部~100部の量で使用できる。

10

#### 【0100】

本開示のポリマー組成物、具体的には接着剤は、例えば、接着剤コーティング材料を生成するための従来のコーティング技術を使用して、種々の可撓性裏張り材料及び非可撓性裏張り材料上にコーティングされてもよい。可撓性基材は、本明細書では、テープ裏張りとして従来利用されている任意の材料として定義され、又は任意の他の可撓性材料であってもよい。例としては、プラスチックフィルム、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート)、その他のポリエステル(ポリエチレンナフタレートなど)、ポリカーボネート、ポリメチル(メタ)アクリレート(PMMA)、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、及びエチルセルロースが挙げられるが、これらに限定されない。フォーム裏材を使用することもできる。非可撓性基材の例としては、金属、金属化ポリマーフィルム、インジウムスズ酸化物でコーティングされたガラス及びポリエステル、PMMAプレート、ポリカーボネートプレート、ガラス、又はセラミックシート材料が挙げられるが、これらに限定されない。接着剤でコーティングされたシート材料は、ラベル、テープ、サイン、カバー、標識インデックス、ディスプレイコンポーネント、タッチパネル等のような接着剤組成物を利用することが従来知られている任意の物品の形態をとることができる。微小複製された表面を有する可撓性の裏張り材料も想到される。

20

#### 【0101】

上記組成物は、特定の基材に適するように調節された従来のコーティング技術を使用して基材にコーティングされる。例えば、これらの組成物は、ローラーコーティング、フロ

ローコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング、及びダイコーティングのような方法により、様々な固体基材に適用され得る。これらの種々のコーティング法は、組成物を可変の厚さで基材上に設置することを可能にし、それにより組成物をより広い範囲でを使用することを可能にする。コーティング厚さは変更することができるが、2~500マイクロメートル(乾燥厚さ)、好ましくは25~250マイクロメートルのコーティング厚さが想到される。

30

#### 【0102】

本開示の接着剤は、表面エネルギーの低い(LSE)基材に対して強力な接着を生成するにあたり特に有用である。本明細書で使用するとき、表面エネルギーの低い基材とは、1センチメートルあたり45dyne未満、より典型的には1センチメートルあたり40dyne未満、また最も典型的には1センチメートルあたり35dyne未満の表面エネルギーを有するものである。このような基材としては、ポリプロピレン、ポリエチレン(例えば、高密度ポリエチレン、即ちHDPE)、ポリスチレン及びポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)が挙げられる。他の基材もまた、基材の表面上に存在する油残留物などの残留物又は塗料などの被膜により、低表面エネルギーの特性を有し得る。しかしながら、既存の接着剤も低表面エネルギー表面に良好に接着するが、本開示は、低表面エネルギー基材に接着するだけでなく、本発明の接着剤は、高表面エネルギー基材、例えば、その他のプラスチック、セラミック(例えば、ガラス)、及び金属などにも良好に接着し得ることが判明している。

40

#### 【0103】

50

基材は、使用される具体的な用途に応じて選択される。例えば、接着剤は、シート製品（例えば、装飾用の図柄及び反射製品）、ラベルストック、及びテープ裏張りに適用され得る。加えて、接着剤は、他の基材又は物体をパネル又は窓に接着することができるよう、自動車用パネル、又はガラス窓などの基材上に直接塗布することもできる。

#### 【0104】

接着剤は、感圧接着剤転写テープの形態で提供することもでき、このようなテープでは、後に永久基材に貼り付けるために、接着剤の層が剥離ライナー上に少なくとも1層配置される。接着剤は、片面コート又は両面コートされ接着剤が永久裏材上に配置されたテープとして提供することもできる。裏材は、樹脂（例えば、二軸延伸ポリプロピレンなどのポリプロピレン、ビニル、ポリエチレン、ポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレートなど）、不織布（例えば、紙、布、不織布スクリム）、金属箔、及び発泡体（例えば、ポリアクリル酸、ポリエチレン、ポリウレタン、ネオプレン）などから製造することができる。発泡体は、3M Co.、Volttek、Sekisui、及びその他の様々な供給元から市販されている。発泡体は、発泡体の片面又は両面に接着剤を備える共押出シートとして形成することができ、即ち接着剤を積層することができる。接着剤が発泡体に積層される場合、発泡体又は任意の他の種類の裏材に対する接着剤の接着性を改善させるために、表面を処理することが望ましい場合もある。このような処理法は、典型的には、接着剤、及び発泡体又は裏材の材料の性質に基づいて選択され、プライマー及び表面改質剤（例えば、コロナ処理、表面磨耗）が包含される。追加のテープ構造体としては、米国特許第5,602,221号（Bennettら）に記載されるものが挙げられる。

#### 【0105】

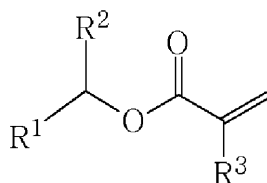
片面テープの場合、典型的には、接着剤が配置された面とは反対側の裏材表面側の面が、好適な剥離材により被覆される。剥離材は既知であり、例えば、シリコン、ポリエチレン、ポリカルバマート、ポリアクリル及び同様の物のような材料が挙げられる。両面コートテープに関しては、本開示の接着剤が配置された面とは反対側の裏張り表面上に、別の接着剤層が配置される。他の接着剤層は、例えば、従来の（メタ）アクリル酸エステルPSSAなどの本開示の接着剤と異なってもよく、又は同一の処方若しくは異なる処方を有する本開示と同様の接着剤であってもよい。典型的には、両面コートテープは、剥離ライナー上に適用される。

#### 【0106】

##### [ 例示的实施形態 ]

1. 式(I)の二級アルキル（メタ）アクリレート of の少なくとも3つの構造異性体を含む共重合されたモノマーを含む（メタ）アクリレートポリマーを含み、

#### 【化12】



(I)

式中、

$R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{30}$  飽和直鎖アルキル基であり、

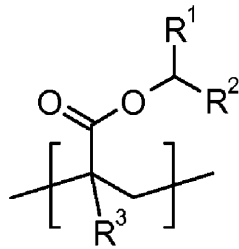
$R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和は7～31であり、

$R^3$  は、H又は $CH_3$ である、感圧接着剤組成物。

#### 【0107】

2. 式(II)の部分の少なくとも3つの構造異性体を含む（メタ）アクリレートポリマーを含み、

## 【化 1 3】



(I I)

10

式中、

$R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{30}$  飽和直鎖アルキル基であり、

$R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和は 7 ~ 31 であり、

$R^3$  は、H 又は  $CH_3$  である、感圧接着剤組成物。

## 【0108】

3.  $R^1$  及び  $R^2$  が、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{16}$  飽和直鎖アルキルであり、 $R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の和が 7 ~ 17 である、実施形態 1 又は実施形態 2 の感圧接着剤。

## 【0109】

4.  $R^1$  及び  $R^2$  が、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_6$  飽和直鎖アルキルであり、 $R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の和が 7 ~ 11 である、実施形態 3 の感圧接着剤。

20

## 【0110】

5.  $R^1$  及び  $R^2$  が、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{16}$  飽和直鎖アルキルであり、 $R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の和が 9 ~ 17 である、実施形態 3 の感圧接着剤。

## 【0111】

6. ポリマーが、 $C_1 \sim C_{32}$  アルカノールの(メタ)アクリル酸エステルを含む共重合されたモノマーを更に含む、実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つの感圧接着剤。

## 【0112】

7. ポリマーが、酸官能性エチレン性不飽和モノマーを含む共重合されたモノマーを更に含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれか 1 つの感圧接着剤。

30

## 【0113】

8. ポリマーが、非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーを含む共重合されたモノマーを更に含む、実施形態 1 ~ 7 のいずれか 1 つの感圧接着剤。

## 【0114】

9. ポリマーが、総モノマー 100 重量部を基準として、  
 a) 20 ~ 99.5 重量部の式 (I) 又は式 (II) の部分の二級アルキル(メタ)アクリレート、の少なくとも 3 つの構造異性体、  
 b) 0 ~ 80 重量部の  $C_1 \sim C_{32}$  アルカノールの(メタ)アクリル酸エステル、  
 c) 0.5 ~ 20 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマー、  
 d) 0 ~ 10 重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、  
 e) 0 ~ 5 重量部のビニルモノマー、及び  
 f) 0 ~ 5 重量部の多官能性(メタ)アクリレート、を含む、実施形態 1 ~ 8 のいずれか 1 つの感圧接着剤。

40

## 【0115】

10. 粘着付与剤を更に含む、実施形態 1 ~ 9 のいずれか 1 つの感圧接着剤。

## 【0116】

11. 100 部の(メタ)アクリレートポリマーに対して、20 ~ 150 部の該粘着付与剤を含む、実施形態 10 の感圧接着剤。

## 【0117】

12. 該粘着付与剤が、テルペン樹脂、炭化水素樹脂、ロジン樹脂、石油樹脂、又はこ

50



これらの組み合わせである、実施形態 10 の感圧接着剤。

【0118】

13. 該粘着付与剤が、水素添加テルペン樹脂、水素添加ロジン樹脂、エステル化ロジン樹脂、脂肪族石油樹脂、脂環式石油樹脂、又はこれらの組み合わせから選択される、実施形態 12 の感圧接着剤。

【0119】

14. 実施形態 1 に応じて、式 (I) のアルキル (メタ) アクリレートの少なくとも 3 つの構造異性体が、フッ素化スルホン酸の存在下における、(メタ) アクリル酸と単一の不飽和を有するオレフィンとの反応によって調製される、実施形態 1 ~ 12 のいずれか 1 つの感圧接着剤。

10

【0120】

15. 式 (I) のアルキル (メタ) アクリレートの少なくとも 3 つの構造異性体が、フッ素化スルホン酸の存在下における、(メタ) アクリル酸と - オレフィンとの反応によって調製される、実施形態 14 の感圧接着剤。

【0121】

16. 0 以下の T c を有する、実施形態 1 ~ 15 のいずれか 1 つの感圧接着剤。

【0122】

17. 実施形態 1 に応じて、式 (I) のアルキル (メタ) アクリレートの少なくとも 3 つの構造異性体が、(メタ) アクリル酸と単一の不飽和を有するオレフィンとの連続プロセスでの反応によって調製される、実施形態 1 ~ 16 のいずれか 1 つの感圧接着剤。

20

【0123】

18. 連続プロセスが、固体酸触媒を伴うパッキドベッド反応器を使用する、実施形態 17 の感圧接着剤。

【0124】

19. 実施形態 1 に応じて、式 (I) のアルキル (メタ) アクリレートの少なくとも 3 つの構造異性体が、

15 ~ 85 モル% の 2 - アルキル (メタ) アクリレート異性体、

5 ~ 50 モル% の 3 - アルキル (メタ) アクリレート異性体、

0.5 ~ 40 モル% の 4 - アルキル (メタ) アクリレート異性体、及び

0 ~ 50 モル% の 5 ~ 15 - アルキル (メタ) アクリレート異性体のうちの少なくとも 1 つ、を含み、

30

モル百分率が、ポリマーを製造するために使用される (メタ) アクリレート異性体の総モルに基づく、実施形態 1 ~ 18 のいずれか 1 つの感圧接着剤。

【0125】

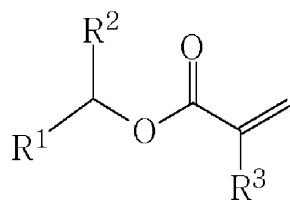
20. 実施形態 1 ~ 19 のいずれか 1 つの接着剤のコーティングを裏張り上に含む、感圧接着剤物品。

【0126】

21. 式 (I) の二級アルキル (メタ) アクリレートの構造異性体の混合物を製造する方法であって、

【化 14】

40



(I)

式中、

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、それぞれ独立して、C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> 飽和直鎖アルキル基であり、

50

$R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和は、7 ~ 31 であり、

$R^3$  は、H 又は  $CH_3$  であり、

該方法が、フッ素化スルホン酸の存在下で、(メタ)アクリル酸と、単一の不飽和を有するオレフィンとを反応させることを含む、方法。

【0127】

22. フッ素化スルホン酸が、式： $R^4 - (CF_2 - SO_3H)_n$  を有し、式中、 $n$  は、1 又は 2 であり、 $R^4$  は、フッ素、カルボン酸基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキレン基、フッ素化  $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、フッ素化  $C_1 \sim C_{12}$  アルキレン基、ペルフルオロエーテル  $C_1 \sim C_{12}$  ヘテロアルキル基、又はペルフルオロエーテル  $C_1 \sim C_{12}$  ヘテロアルキレン基である、実施形態 21 の方法。

10

【0128】

23. フッ素化スルホン酸が、トリフルオロメタンスルホン酸である、実施形態 21 又は 22 の方法。

【0129】

24. フッ素化スルホン酸が、スルホン酸化テトラフルオロエチレン系フルオロポリマー - コポリマーである、実施形態 21 又は 22 の方法。

【0130】

25. フッ素化スルホン酸が、ノナフルオロブタンスルホン酸である、実施形態 21 又は 22 の方法。

【0131】

20

26. フッ素化スルホン酸の存在下で、(メタ)アクリル酸と、オレフィンとを反応させることが、40 ~ 150 の温度で生じる、実施形態 21 ~ 25 のいずれか 1 つの方法。

【0132】

27. (メタ)アクリル酸とオレフィンとを反応させることが、0.01 モルパーセント ~ 10 モルパーセント酸のフッ素化スルホン酸の存在下で生じる、実施形態 21 ~ 26 のいずれか 1 つの方法。

【0133】

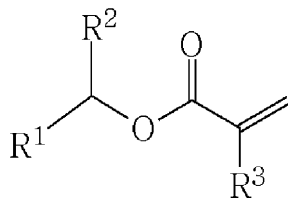
28. フッ素化スルホン酸の存在下で、(メタ)アクリル酸と、オレフィンとを反応させることが、5 分 ~ 48 時間以内に均衡に到達する、実施形態 21 ~ 27 のいずれか 1 つの方法。

30

【0134】

29. 式 (I) の二級アルキル (メタ) アクリレートの構造異性体の混合物を製造する方法であって、

【化15】



(I)

40

式中、

$R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{30}$  飽和直鎖アルキル基であり、

$R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和は、7 ~ 31 であり、

$R^3$  は、H 又は  $CH_3$  であり、

該方法が、(メタ)アクリル酸と単一の不飽和を有するオレフィンとを反応させることを伴い、オレフィンが、オレフィン異性体の混合物を与えるように酸で事前処理されている、方法。

50

## 【 0 1 3 5 】

30. (メタ)アクリル酸と単一の不飽和を有するオレフィンと反応させることが、連続プロセスで生じる、実施形態29の方法。

## 【 0 1 3 6 】

31. 連続プロセスが、固体酸触媒を伴うパackedベッド反応器を使用する、実施形態30の方法。

## 【 0 1 3 7 】

32. 単一の不飽和を有するオレフィンが、 $\alpha$ -オレフィンである、実施形態21~31のいずれか1つの方法。

## 【 0 1 3 8 】

33. オレフィンが、1-オクテン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン、1-ノネン、2-ノネン、3-ノネン、4-ノネン、1-デセン、5-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、7-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-ヘンエイコセン、1-ドコセン、9-トリコセン、1-テトラコセン、1-オクタコセン、1-トリアコンテン、又はこれらの混合物である、実施形態21~31のいずれか1つの方法。

## 【 0 1 3 9 】

34.  $R^1$  及び  $R^2$  が、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{16}$  飽和アルキルであり、 $R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和が7~17である、実施形態21~33のいずれか1つの方法。

## 【 0 1 4 0 】

35.  $R^1$  及び  $R^2$  が、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_6$  飽和アルキルであり、 $R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和が7~11である、実施形態34の方法。

## 【 0 1 4 1 】

36.  $R^1$  及び  $R^2$  が、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{16}$  飽和直鎖アルキルであり、 $R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和が9~17である、実施形態34の方法。

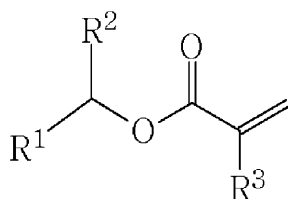
## 【 0 1 4 2 】

37. 式(I)のアルキル(メタ)アクリレートの構造異性体の混合物が、  
15~85モル%の2-アルキル(メタ)アクリレート異性体、  
5~50モル%の3-アルキル(メタ)アクリレート異性体、  
0.5~40モル%の4-アルキル(メタ)アクリレート異性体、及び  
0~40モル%の5~15-アルキル(メタ)アクリレート異性体のうちの少なくとも1つ、を含み、

該モル百分率が、(メタ)アクリレート異性体の総モルに基づく、実施形態21~36のいずれか1つの方法。

## 【 0 1 4 3 】

38. 式(I)の二級アルキル(メタ)アクリレートの構造異性体の混合物であって、  
【化16】



(I)

式中、

$R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{30}$  飽和直鎖アルキル基であり、

$R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和は、7~31であり、

$R^3$  は、H又は $CH_3$ であり、

2 - アルキル (メタ) アクリレート異性体が、アルキル (メタ) アクリレート異性体の混合物全体の 35 モル%未満である、混合物。

【0144】

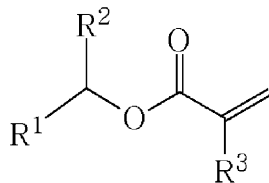
39. 実施形態 38 の混合物から製造される、ポリマー。

【0145】

40.

a) 式 (I) の二級アルキル (メタ) アクリレートの少なくとも 3 つの構造異性体であって、

【化 17】



(I)

10

式中、

$R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{30}$  飽和直鎖アルキル基であり、

$R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の数の和は、7 ~ 31 であり、

$R^3$  は、H 又は  $CH_3$  である、少なくとも 3 つの構造異性体、並びに

20

b)

i)  $C_1 \sim C_{32}$  アルカノールの (メタ) アクリル酸エステル、

ii) 酸官能性エチレン性不飽和モノマー、

iii) 非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、

iv) ビニルモノマー、及び

v) 多官能性 (メタ) アクリレートから選択される、少なくとも 1 つのモノマー、を含む共重合されたモノマーを含む (メタ) アクリレートポリマー。

【0146】

41.  $R^1$  及び  $R^2$  が、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{16}$  飽和直鎖アルキルであり、 $R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の和が 7 ~ 17 である、実施形態 40 のポリマー。

30

【0147】

42.  $R^1$  及び  $R^2$  が、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_6$  飽和直鎖アルキルであり、 $R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の和が 7 ~ 11 である、実施形態 41 のポリマー。

【0148】

43.  $R^1$  及び  $R^2$  が、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{16}$  飽和直鎖アルキルであり、 $R^1$  及び  $R^2$  内の炭素の和が 9 ~ 17 である、実施形態 41 のポリマー。

【0149】

44. 共重合されたモノマーが、 $C_1 \sim C_{32}$  アルカノールの (メタ) アクリル酸エステル、酸官能性エチレン性不飽和モノマー、非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、及びそれらの混合物から選択される、少なくとも 1 つのモノマーを含む、実施形態 40 ~ 43 のいずれか 1 つの (メタ) アクリレートポリマー。

40

【0150】

45. 共重合されたモノマーが、酸官能性エチレン性不飽和モノマーを含む、実施形態 44 の (メタ) アクリレートポリマー。

【0151】

46. 共重合されたモノマーが、総モノマー 100 重量部を基準として、

a) 20 ~ 99.5 重量部の式 (I) の二級アルキル (メタ) アクリレートの少なくとも 3 つの構造異性体、

b) 0 ~ 80 重量部の  $C_1 \sim C_{32}$  アルカノールの (メタ) アクリル酸エステル、

50

- c) 0.5 ~ 20 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマー、
- d) 0 ~ 10 重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、
- e) 0 ~ 5 重量部のビニルモノマー、及び
- f) 0 ~ 5 重量部の多官能性(メタ)アクリレート、を含む、実施形態45の(メタ)アクリレートポリマー。

#### 【実施例】

##### 【0152】

本発明の目的及び利点を、以下の実施例によって更に例示するが、これらの実施例において列挙される特定の材料及びその量、並びに他の諸条件及び詳細によって、本開示を不当に制限するものではないと解釈すべきである。以下の実施例で使用される材料は、特に明記しない限り、Alfa Aesar (Ward Hill, MA) (記載がある場合) から、又はSigma-Aldrich Company (St. Louis, MO) から購入した。

##### 【0153】

(試験方法1: モノマー及びホモポリマーフィルムの示差走査熱量計(DSC)分析)

約10mgの所与のモノマーを、個別の標準アルミニウムDSCパン(Thermal Analysis T080715)内に設置し、それを次に示差走査熱量計(DSC、TA Instruments、New Castle, DE)のオートサンプラー内に設置した。各サンプル分析に関し、反対側のポストの空の参照パンとともに、パンを、DSCの密閉セル内の差動ポストのうちの1つに、個別に設置した。温度を55に上昇させ、10分間維持して、サンプルを熱的にアニールし、これを次に3 / 分で-95 ~ 55のサイクルに2回かけた。結晶化温度( $T_c$ )、融解温度( $T_m$ )、及びガラス転移温度( $T_g$ )といった転移は、熱流対温度のスキニング特性でそれぞれのピークとして識別された。典型的には、結晶化及び溶解転移が、サンプルを冷却及び加熱するにつれ、それぞれポジティブ及びネガティブな熱流ピークとして示される。逆に、ガラス転移は一般に、ガラス転移温度を通過した後のサンプルの熱容量が変化するため、加熱の際のプロフィル形状におけるシフトによって表される。ガラス転移温度は、熱流プロフィルにおけるこのシフトに関連する曲線の変曲点にて記録された。

##### 【0154】

上述のDSC分析を、各モノマーのホモポリマーに対して繰り返した。ホモポリマーサンプルを生成するため、1gの各アクリルモノマーを、1重量%のIRGACURE 651 (BASF Corp.の一部であるCiba Spec. Chem.、Florham Park, NJ)と、磁気攪拌しながらアンバーバイアル瓶内で1時間混合した。次に、注射器を使用して、10 ~ 20mgの処方されたモノマーをDSCパンに加え、質量を記録した。次に、パンをガラス蓋つきの小型窒素グローブボックス内に設置し、窒素で5分間バージし、次にUV照射(365nm、約5mW/cm<sup>2</sup>)に10分間曝露した。次に、ホモポリマーの入ったDSCパンをDSC内に装填し、上述したように、各モノマーサンプルに使用したものと同一手順に従って分析した。

##### 【0155】

(試験方法2: 接着剤を配合したフィルムの視覚的な解析)

粘着付与及び重合された接着フィルムを、透明、半透明、又は不透明として、接着フィルムを等級付けすることにより透明度について特徴付けした。

##### 【0156】

(試験方法3: 引き剥がし接着力の強度)

引き剥がし接着力は、特定の角度及び除去速度で測定される、試験パネルからコーティングされた可撓性シート材料を取り除くのに必要な力である。本開示の実施例において、力はコーティングしたシートの幅当たりのニュートン(N/dm)として表される。各試験用に、接着剤をコーティングした幅12.7ミリメートル(mm)及び長さ約10 ~ 12センチメートル(cm)のシート材料を裁断し、コーティングした接着剤から剥離層を剥がして取り外した。次に、接着剤ストリップを試験パネルのきれいな面に適用した。重

いゴムローラーを使用して、ストリップをパネルに適用した。次に、ステンレス鋼プレートを、ロードセルから制御された速度（30.5 cm/分）で移動するよう機械化された引き剥がし試験器（スリップ/ピール試験器モデル3M90、Instrumentors Inc.、Strongsville, OH）のプラットフォームに装着した。取り外した角度が180°になるよう、コーティングされたストリップの自由端を折り返した。接着剤をコーティングしたシートの自由端を、接着性試験器の水平アームに取り付けた。接着剤を基材に適用した直後に、付着を形成させる誘導時間を作らずに剥離試験を開始した。試験中、引き剥がし中のピーク最大力及び最小力の平均として荷重を読み取った。剥離試験は各サンプルについて3回実施し、平均して剥離接着値を生成し得た。

【0157】

10

標準ステンレス鋼及び高密度ポリエチレン（HDPE, International Plastics - Edina, MN）の両方の試験パネルを使用して、各サンプルに関して引き剥がし接着力を測定した。

【0158】

（試験方法4：高温剪断強度）

接着材料の剪断強度は、サンプルの内部強度又は貼着性に直接関連し、典型的には、サンプルが取り付けられた標準的な平滑表面から接着剤ストリップを引き剥がすのに必要とされる力の量により定量化される。具体的には、試験パネルに対して平行に、一定荷重又は静荷重を用い応力を加えることで、ステンレス鋼製試験パネルから、接着剤をコーティングした裏張り材料の画定された領域を引き剥がすのに必要とされる時間の観点から、剪断強度を測定する。

20

【0159】

およそ0.08 mm厚で接着剤をコーティングしたPET基材を用いて、剪断試験を実施した。各試験に対して、各ストリップの25.4 mm × 12.7 mm部分がパネルと強固に接触し、かつ各ストリップの一端が自由端になるよう、裁断した接着剤ストリップをきれいなステンレス鋼製パネルに適用した。接着剤ストリップを支えるパネルを、延ばされた自由端とパネルが180°の角度を形成するようラックに保持し、次に1キログラムの重りを適用することで自由端に張力をかけた。ラックを70°のオープンに格納し、試験片が試験パネルから剥がれる経過時間を分で剪断強度として記録した。各サンプル接着剤について2つの剪断試験を実施し、平均を報告した。

30

【0160】

（試験方法5：定量的C13 NMRによるアクリレート異性体分布の決定）

150 mgのアルキルアクリレート、10~15 mgのクロム（III）アセチルアセトネートの1.2グラムの重水素化クロロホルム溶液を調製し、5 mmのNMRチューブに濾過する。10秒の遅延及び90度の炭素パルスを使用する標準ゲート分離炭素パラメータを有する500 MHzシステムのBruker Avance 3コンソールにて、定量的C13 NMRを獲得した。メチン炭素に対する吸収（アクリレートエステルの付着点）を積分し、2、3、4、及び5、並びにより大きい異性体と比較した。この結果を下の表1に表す。

【0161】

40

（実施例1：1-オクテン由来のオクチルアクリレート異性体ブレンド）

50の200.0グラム（g）（1.782モル、1当量（eq））の1-オクテンに、145.1 g（2.014モル、1.13当量）のアクリル酸（Alfa Aesar）及び5.349 g（0.03564モル、0.02当量）のトリフルオロメタンスルホン酸（Alfa Aesar）の溶液を添加した。50にて10分後、混合物を70に加熱し、90に発熱させた。混合物を1時間で70まで冷却し、70で15時間保った。反応混合物に、411.3 gの重炭酸ナトリウムの9.1重量%溶液（0.4456モル、0.25当量）（飽和水溶液）を添加した。混合物を30分間攪拌し、次に位相分離させた。重炭酸ナトリウムの9.1重量%溶液（0.4456モル、0.25当量）（飽和水溶液）411.3 gの追加充填を添加し、30分間攪拌した。300 mgの

50

フェノチアジン及び100mgの(メトキシヒドロキノン)(MEHQ)(Alfa Aesar)を有機相に添加し、混合物を蒸留した。第1の分留はオクテンであった。第2の分留(沸点104、減圧1~10トル(133.3~1333.2Pa))は、オクチルアクリレートであった(57.6%収率)。この生成物に、100万分の100(ppm)のモノメチルエーテルヒドロキノン(MEHQ)を添加した。

【0162】

(実施例2:過剰アクリル酸を用いたオクチルアクリレート)

10.0g(0.0891モル、1当量)の1-オクテン及び0.00679gの塩化銅(II)二水和物に、19.2g(0.267モル、3当量)のアクリル酸と0.802g(0.00534モル、0.06当量)のトリフルオロメタンスルホン酸との混合物を添加した。混合物を30分間40に加熱し、次いで、15時間70に加熱した。これにより、消耗された1-オクテンを基準として、所望のアクリレートへの83%の転換が得られた。

10

【0163】

(実施例3:予備異性化されたオクテン由来のオクチルアクリレート)

40.0g(356ミリモル(mモル)、4当量)の1-オクテンに、0.535g(3.56mモル、0.04当量)のトリフルオロメタンスルホン酸を室温で添加し、次に混合物を20時間70に加熱した。アクリル酸(6.42g、89.1mモル、1当量)を反応混合物に添加し、これを80で18時間維持して、消耗されたアクリル酸を基準として、所望のアクリレートへの88%の転換を得た。

20

【0164】

(実施例4:予備異性化されたオクテン由来のオクチルアクリレート)

30.0g(267mモル、3当量)の1-オクテンと0.802g(5.35mモル、0.06当量)のトリフルオロメタンスルホン酸との混合物を、150分間90に加熱した。その際に示されたNMRは、反応混合物中、1.0%未満の1-オクテンであった。この反応混合物に、6.42g(89.1mモル、1当量)のアクリル酸を添加し、混合物を90に5時間加熱した。混合物を室温に冷却し、36.2gの重炭酸ナトリウム飽和水溶液(8.28重量%、35.6mモル、0.4当量)を添加した。反応混合物を30分間攪拌し、位相分離させた。底部の水相を除去した。残留物を蒸留して、オクテンを単離した。ポット残留物を蒸留して(0.75トル(100.0Pa)、73~76)、4.61グラムのオクチルアクリレート生成物を得た。収率は、消耗されたアクリル酸を基準にして75%であった。

30

【0165】

(実施例5:スルホン酸化テトラフルオロエチレン系フルオロポリマー-コポリマーを使用したオクチルアクリレート)

3.00g(26.7mモル、3当量)の1-オクテンと0.6421g(8.91mモル、1当量)のアクリル酸との混合物を、0.2220g(0.202mモル、0.023当量)のNAFION(登録商標)NR50(Alfa Aesarから得たスルホン酸化テトラフルオロエチレン系フルオロポリマー-コポリマー)と共に攪拌し、115に18時間加熱した。NMRは、消耗されたアクリル酸を基準として、オクチルアクリレートへの66%の転換を示した。

40

【0166】

(実施例6:ノナフルオロブタンスルホン酸を使用したオクチルアクリレート)

15.0g(134mモル、3当量)の1-オクテン、3.21g(44.6mモル、1当量)のアクリル酸、0.401g(1.34mモル、0.03当量)のノナフルオロブタン-1-スルホン酸(TCI America, Portland, OR)、0.00277gのMEHQ、及び0.0034gの塩化銅(II)二水和物の混合物を、90に2時間加熱した。NMRは、消耗されたアクリル酸を基準として、オクチルアクリレートへの86%の転換を示した。

【0167】

50

(実施例 7 : 0 . 0 0 6 当量のトリフルオロメタンスルホン酸を使用したオクチルアクリレート)

1 5 . 0 g ( 1 3 4 m モル、3 当量 ) の 1 - オクテン、3 . 2 1 g ( 4 4 . 6 m モル、1 当量 ) のアクリル酸、0 . 0 4 0 1 g ( 0 . 2 6 7 m モル、0 . 0 0 6 当量 ) のトリフルオロメタンスルホン酸、0 . 0 2 7 7 g の M E H Q、及び 0 . 0 0 3 4 g の塩化銅 ( I I ) 二水和物の混合物を、1 0 5 ° で 2 0 時間加熱した N M R は、消耗されたアクリル酸を基準として、オクチルアクリレートへの 8 3 % の転換を示した。

【 0 1 6 8 】

(実施例 8 : オクチルメタクリレート)

3 0 . 0 g ( 2 6 7 m モル、3 当量 ) の 1 - オクテンに、0 . 8 0 2 g ( 5 . 3 5 m モル、0 . 0 6 当量 ) のトリフルオロメタンスルホン酸を添加し、次に 7 . 6 7 g ( 8 9 . 1 m モル、1 当量 ) のメタクリル酸を添加した。混合物を 9 0 ° に 6 時間加熱した。N M R によると、収率は、消耗されたアクリル酸を基準として 8 1 % であった。この反応混合物に、3 6 . 1 6 g の重炭酸ナトリウムの飽和水溶液 ( 8 . 2 8 重量 %、3 5 . 6 m モル、0 . 4 当量 ) を添加し、混合物を室温で 1 時間攪拌した。水相を除去し、残留物を 2 5 / 1 0 ~ 2 0 トル ( 1 3 3 3 . 2 ~ 2 6 6 6 . 4 P a ) で蒸留した。レシーバーをドライアイスで冷却して、オクテンを捕捉した。これにより、1 4 グラムの回収されたオクテンが得られた。生成物を 1 0 3 / 1 . 0 トル ( 1 3 3 . 3 P a ) で蒸留して、1 4 . 7 g のオクチルメタクリレートを得た ( 消耗されたアクリル酸を基準として、8 3 . 2 % 収率 ) 。

【 0 1 6 9 】

(実施例 9 : 1 - ドデセン由来のドデシルアクリレート異性体ブレンド)

5 0 ° の 2 0 . 0 0 g ( 0 . 1 1 8 8 モル、1 当量 ) の 1 - ドデセン ( A l f a A e s a r ) に、9 . 6 7 5 g ( 0 . 1 3 4 3 モル、1 . 1 3 当量 ) のアクリル酸及び 0 . 3 5 6 7 g ( 0 . 0 0 2 3 7 6 モル、0 . 0 2 当量 ) のトリフルオロメタンスルホン酸の溶液を添加した。添加は、反応温度が 5 2 ° より上昇するのを防ぐため、ゆっくりと実施した。次に、混合物を 7 0 ° に 1 8 時間加熱した。反応混合物を室温まで冷却し、飽和重炭酸ナトリウムで洗浄し、エチルアセテートで抽出した。有機相を濃縮及び蒸留した。第 1 の分留は、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、及び 6 - ドデセンの混合物であった。第 2 の分留 ( b p 1 1 2 ~ 1 2 0 ° 減圧 ) は、ドデシルアクリレートの混合物であり、合計 1 1 . 6 0 g ( 4 1 % 収率 ) であった。この生成物に、1 0 0 p p m の M E H Q を添加した。

【 0 1 7 0 】

(実施例 1 0 : 1 - テトラデセン由来のテトラデシルアクリレート異性体ブレンド)

5 0 ° の 1 0 0 . 0 g ( 0 . 5 0 9 2 モル、1 当量 ) の 1 - テトラデセン ( A l f a A e s a r ) に、4 1 . 4 6 g ( 0 . 5 7 5 4 モル、1 . 1 3 当量 ) のアクリル酸及び 1 . 5 2 8 g ( 0 . 0 1 0 1 8 モル、0 . 0 2 当量 ) のトリフルオロメタンスルホン酸の溶液を添加した。添加は、反応温度が 7 0 ° より上昇するのを防ぐため、ゆっくりと実施した。次に、混合物を 7 0 ° で 1 6 時間加熱した。混合物を室温まで冷却し、水の中へ注ぎ、エチルアセテートで抽出した。エチルアセテート層を飽和水性重炭酸ナトリウムでよく洗浄し、M g S O <sub>4</sub> で乾燥させ、減圧下で濃縮して、1 1 6 グラムの粗生成物を得た。粗反応混合物 ( 1 0 0 . 0 0 g ) のサンプルを、減圧下で蒸留した。テトラデシルアクリレート生成物分留 ( 5 1 . 9 8 g ) を、4 0 m トル ( 5 . 3 P a ) にて 7 0 ~ 8 5 ° で沸騰する微かに黄色い油として収集した。

【 0 1 7 1 】

(実施例 1 1 : 1 - ヘキサデセン由来のヘキサデシルアクリレート異性体ブレンド)

5 0 ° の 5 0 . 0 0 g ( 0 . 2 2 2 8 モル、1 当量 ) の 1 - ヘキサデセン ( A l f a A e s a r ) に、1 8 . 1 4 g ( 0 . 2 5 1 7 モル、1 . 1 3 当量 ) のアクリル酸及び 0 . 6 6 8 7 g ( 0 . 0 0 4 4 5 6 モル、0 . 0 2 当量 ) のトリフルオロメタンスルホン酸の溶液を添加した。添加は、反応温度が 7 0 ° より上昇するのを防ぐため、ゆっくりと実施した。次に、混合物を 7 0 ° に 1 8 時間加熱した。混合物を水の中へ注ぎ、エチルアセ



テートで抽出した。エチルアセレート層を飽和水性重炭酸ナトリウムでよく洗浄し、 $\text{MgSO}_4$ で乾燥させ、減圧下で濃縮して、54グラムの粗生成物を得た。この混合物の一部(45g)に、フェノチアジン(0.3g)を添加し、混合物を減圧下で蒸留した。50で0.2mトル(0.027Pa)にて、アルケンの液体混合物が蒸留された(20.30g)。蒸留しなかった残留油をヘキサン(30mL)で希釈し、中性アルミナベッドを通して濾過した後、それをヘキサン(250mL)で溶出した。次に、混合物を真空下で濃縮して、黄色油としてヘキサデシルアクリレート生成物を得た(21.50g)。

#### 【0172】

(実施例12: 1-オクタデセン由来のオクタデシルアクリレート異性体ブレンド)

50の15.00g(0.05941mol、1当量)の1-オクタデセン(Alfa Aesar)に、4.838g(0.06713mol、1.13当量)のアクリル酸及び0.1783g(0.001188mol、0.02当量)のトリフルオロメタンスルホン酸の溶液を添加した。反応を、90に18時間加熱した。混合物を水の中へ注ぎ、エチルアセレートで抽出した。エチルアセレート層を飽和水性重炭酸ナトリウムでよく洗浄し、 $\text{MgSO}_4$ で乾燥させ、減圧下で濃縮して、11.86グラムの粗生成物を得た。この粗反応混合物の一部(6.00g)を、ヘキサン中10体積%のエチルアセレータの溶媒混合物を用いて、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィーによって精製した。オクタデシルアクリレート生成物を、無色の油として単離した(3.16g)。

#### 【0173】

(実施例13: 予備異性化された1-ドデセン由来のドデシルアクリレート異性体ブレンド)

40.0グラム(g)(0.238mol、1当量)の1-ドデセンに、2.675g(0.0178mol、0.075当量)のトリフルオロメタンスルホン酸を添加した。この混合物を50に3時間加熱した。これに19.35g(0.2685mol、1.13当量)のアクリル酸を添加し、混合物を50で3時間加熱した。反応混合物をエチルアセレート(100mL)で希釈し、54.85gの重炭酸ナトリウムの9.1重量%溶液(飽和水溶液)で2回洗浄した。フェノチアジン(0.04g)を添加し、混合物を減圧下で濃縮した。混合物を真空下で蒸留した(およそ300mトル(40.0Pa))。第1の分留が40で収集され、大部分はドデセン異性体を含有していた。第2の分留は98~100(300mトル(40.0Pa))で収集され、ドデシルアクリレート異性体の混合物を含有していた。

#### 【0174】

(実施例14: 1-オクテン由来のオクチルアクリレート異性体ブレンド)

0.5インチ(in)(1.3cm)内径(I.D.) $\times$ 18インチ長さのステンレス鋼反応器管を、57gのAMBERLYST 36乾燥触媒材料(スルホン化スチレンジビニルベンゼンコポリマー)で充填した。予備混合した1:1モル比の1-オクテン:アクリル酸(200重量ppmのMEHQを含有するアクリル酸)を、およそ25分(min)の反応物滞留時間に対応する、1分あたり1ミリリットル( $\text{mL min}^{-1}$ )の総流速(1分あたり0.00443mol( $\text{mol min}^{-1}$ )又は1分あたり0.49765グラム( $\text{g min}^{-1}$ )の1-オクテン、0.00443mol  $\text{min}^{-1}$ 又は0.31950g  $\text{min}^{-1}$ のアクリル酸)で、反応器に供給した。反応器の温度及び圧力は、それぞれ60及び0.35MPaで一定に保たれた。3回の滞留時間で安定状態に到達させた後、生成物を分析のために収集し、主にアクリル酸、オクテン異性体、及びオクチルアクリレート異性体の混合物を含有することが分かった。

#### 【0175】

粗反応混合物をエチルアセレートに溶解させ、重炭酸ナトリウムの飽和溶液で洗浄し、次に減圧下(およそ10トル(1333.2Pa))で濃縮した。残留物をおよそ1トル(133.3Pa)で蒸留して、オクチルアクリレート(沸点(bp)80~84)を得た。

#### 【0176】

10

20

30

40

50

(実施例 15 ~ 16 : 1 - デセン由来のデシルアクリレート異性体ブレンド)

0.5 インチ内径 × 18 インチ長さのステンレス鋼反応器管を、57 g の AMBERLYST 36 乾燥触媒材料 (スルホン化スチレンジビニルベンゼンコポリマー) で充填した。予備混合した 1 : 1 モル比の 1 - デセン : アクリル酸 (200 重量 ppm の MEHQ を含有するアクリル酸) を、およそ 25 分 (min) の反応物滞留時間に対応する、 $1 \text{ mL min}^{-1}$  の総流速 ( $0.00387 \text{ mol min}^{-1}$  又は  $0.54397 \text{ g min}^{-1}$  の 1 - デセン、 $0.00387 \text{ mol min}^{-1}$  又は  $0.27945 \text{ g min}^{-1}$  のアクリル酸) で、反応器に供給した。反応器の温度は、実施例 15 では 70、及び実施例 16 では 90 で一定に保たれた。3 回の滞留時間で安定状態に到達させた後、生成物を分析のために収集し、主にアクリル酸、デセン異性体、及びデシルアクリレート異性体の混合物を含有することが分かった。

10

【0177】

粗反応混合物 (実施例 15 については 342.31 g、実施例 16 については 350.39 g) を、エチルアセテート (300 mL) で希釈した。混合物を飽和水性重炭酸ナトリウムで、水性層が塩基性になるまで洗浄した。有機層を減圧下で濃縮して、粗生成物を得た。ビス (1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) イソフタレート (0.1 g、米国特許第 5,574,163 号の実施例 14 に従って調製される) を添加し、その混合物を減圧下で蒸留した。主にアルケンからなる第 1 の分留を、38 ~ 40 で  $1 \text{ mmHg}$  (3.4 kPa) にて収集した (実施例 15 については 65.00 g、実施例 16 については 75.00 g)。アクリレート生成物からなる第 2 の分留を、75 ~ 85 で  $0.3 \text{ mmHg}$  (1.0 kPa) にて、無色油として収集した (実施例 15 については 177.16 g、実施例 16 については 157.31 g)。

20

【0178】

(実施例 17 ~ 18 : 1 - ドデセン由来のドデシルアクリレート異性体ブレンド)

0.5 インチ内径 × 18 インチ長さのステンレス鋼反応器管を、57 g の AMBERLYST 36 乾燥触媒材料 (スルホン化スチレンジビニルベンゼンコポリマー) で充填した。予備混合した 1 : 1 モル比の 1 - ドデセン : アクリル酸 (200 重量 ppm の MEHQ を含有するアクリル酸) を、およそ 25 分の反応物滞留時間に対応する、 $1 \text{ mL min}^{-1}$  の総流速 ( $0.00345 \text{ mol min}^{-1}$  又は  $0.58151 \text{ g min}^{-1}$  の 1 - ドデセン、 $0.00345 \text{ mol min}^{-1}$  又は  $0.24895 \text{ g min}^{-1}$  のアクリル酸) で、反応器に供給した。反応器の温度は、実施例 17 では 70、実施例 18 では 90 で一定に保たれた。3 回の滞留時間で安定状態に到達させた後、生成物を分析のために収集し、主にアクリル酸、ドデセン異性体、及びドデシルアクリレート異性体の混合物を含有することが分かった。

30

【0179】

粗反応混合物 (実施例 17 については 334.85 g、実施例 18 については 339.38 g) を、エチルアセテート (300 mL) で希釈した。混合物を飽和水性重炭酸ナトリウムで、水性層が塩基性になるまで洗浄した。有機層を減圧下で濃縮して、粗生成物を得た。ビス (1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) イソフタレート (0.1 g) を添加し、混合物を減圧下で蒸留した。主にアルケンからなる第 1 の分留を、60 ~ 70 で  $0.5 \text{ mmHg}$  (1.7 kPa) にて収集した (実施例 17 については 166.88 g、実施例 18 については 135.44 g)。アクリレート生成物を含有する第 2 の分留を、95 ~ 105 で  $0.3 \text{ mmHg}$  (1.0 kPa) にて、無色油として収集した (実施例 17 については 105.32 g、実施例 18 については 125.35 g)。

40

【0180】

(実施例 19 ~ 20 : 1 - テトラデセン由来のテトラデシルアクリレート異性体ブレンド)

0.5 インチ内径 × 18 インチ長さのステンレス鋼反応器管を、57 g の AMBERLYST 36 乾燥触媒材料 (スルホン化スチレンジビニルベンゼンコポリマー) で充填し

50

た。予備混合した1:1モル比の1-テトラデセン:アクリル酸(200重量ppmのMEHQを含有するアクリル酸)を、およそ25分の反応物滞留時間に対応する、 $1\text{ mL min}^{-1}$ の総流速( $0.00311\text{ mol min}^{-1}$ 又は $0.60996\text{ g min}^{-1}$ の1-テトラデセン、 $0.00311\text{ mol min}^{-1}$ 又は $0.22382\text{ g min}^{-1}$ のアクリル酸)で、反応器に供給した。反応器の温度は、実施例19では70、実施例20では90で一定に保たれた。3回の滞留時間で安定状態に到達させた後、生成物を分析のために収集し、主にアクリル酸、テトラデセン異性体、及びテトラデシルアクリレート異性体の混合物を含有することが分かった。

#### 【0181】

粗反応混合物(実施例19については339.88g、実施例20については369.58g)を、エチルアセテート(300mL)で希釈した。混合物を飽和水性重炭酸ナトリウムで、水性層が塩基性になるまで洗浄した。有機層を減圧下で濃縮して、粗生成物を得た。ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)イソフタレート(0.1g)を添加し、混合物を減圧下で蒸留した。主にアルケンからなる第1の分留を、80~90で $0.2\text{ mmHg}$ ( $0.7\text{ kPa}$ )にて収集した(実施例19については191.00g、実施例20については167.04g)。アクリレート生成物を含有する第2の分留を、120~127で $0.2\text{ mmHg}$ ( $0.7\text{ kPa}$ )にて、無色油として収集した(実施例19については50.55g、実施例20については98.66g)。

#### 【0182】

(実施例21~22:1-ヘキサデセン由来のヘキサデシルアクリレート異性体ブレンド)

0.5インチ内径×18インチ長さのステンレス鋼反応器管を、57gのAMBERLYST 36乾燥触媒材料(スルホン化スチレンジビニルベンゼンコポリマー)で充填した。予備混合した1:1モル比の1-ヘキサデセン:アクリル酸(200重量ppmのMEHQを含有するアクリル酸)を、およそ25分の反応物滞留時間に対応する、 $1\text{ mL min}^{-1}$ の総流速( $0.00282\text{ mol min}^{-1}$ 又は $0.63316\text{ g min}^{-1}$ の1-ヘキサデセン、 $0.00282\text{ mol min}^{-1}$ 又は $0.20329\text{ g min}^{-1}$ のアクリル酸)で、反応器に供給した。反応器の温度は、実施例21では70、実施例22では90で一定に保たれた。3回の滞留時間で安定状態に到達させた後、生成物を分析のために収集し、主にアクリル酸、ヘキサデセン異性体、及びヘキサデシルアクリレート異性体の混合物を含有することが分かった。

#### 【0183】

粗反応混合物(実施例21については371.63g、実施例22については345.72g)を、エチルアセテート(300mL)で希釈した。混合物を飽和水性重炭酸ナトリウムで、水性層が塩基性になるまで洗浄した。有機層を減圧下で濃縮して、粗生成物を得た。ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)イソフタレート(0.1g)を添加し、混合物を減圧下で蒸留した。主にアルケンからなる分留を、95~105で $0.2\text{ mmHg}$ ( $0.7\text{ kPa}$ )にて収集した(実施例21については237.55g、実施例22については180.00g)。蒸留しなかった残留油をヘキサン(50mL)で希釈し、中性アルミナベッドを通して濾過した後、それをヘキサン(300mL)で溶出した。次に、混合物を真空下で濃縮して、無色油として生成物を得た(実施例21については16.26g、及び実施例22については54.43g)。

#### 【0184】

(実施例23:ドデセン異性体ブレンド由来のドデシルアクリレート異性体ブレンド)

0.5インチ内径×18インチ長さのステンレス鋼反応器管を、42gのAMBERLYST 15乾燥触媒材料(スルホン化スチレンジビニルベンゼンコポリマー)で充填した。工程1では、1-ドデセンを、およそ25分の反応物滞留時間に対応する、 $1\text{ mL min}^{-1}$ の総流速で、異性化のために反応器に供給した。反応器の温度及び圧力は、そ

れぞれ 100 及び 0.35 MPa で一定に保たれた。3 回の滞留時間で安定状態に到達させた後、生成物収集を開始した。工程 2 では、工程 1 で異性化されたオレフィン生成物を、1:1 モル比でアクリル酸 (200 重量 ppm の MEHQ を含有するアクリル酸) と混合し、およそ 25 分の反応物滞留時間に対応する、 $1 \text{ mL min}^{-1}$  の総流速 (0.00345  $\text{mol min}^{-1}$  又は 0.58151  $\text{g min}^{-1}$  のドデセン異性体、0.00345  $\text{mol min}^{-1}$  又は 0.24895  $\text{g min}^{-1}$  のアクリル酸) で、同じ反応器構成及び触媒 (新たな触媒ベッド) に供給した。反応器の温度及び圧力は、それぞれ 80 及び 0.35 MPa で一定に保たれた。3 回の滞留時間で安定状態に到達させた後、生成物を分析のために収集し、主にアクリル酸、ドデセン異性体、及びドデシルアクリレート異性体の混合物を含有することが分かった。

10

**【0185】**

粗反応混合物 (243.40 g) を、エチルアセテート (300 mL) で希釈した。混合物を飽和水性重炭酸ナトリウムで、水性層が塩基性になるまで洗浄した。有機層を減圧下で濃縮して、粗生成物を得た。ビス (1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) イソフタレート (0.02 g) を添加し、混合物を減圧下で蒸留した。主にアルケンからなる第 1 の分留を、60 ~ 70 で 0.5 mmHg (1.7 kPa) にて収集した (118.80 g)。アクリレート生成物を含有する第 2 の分留を、95 ~ 105 で 0.3 mmHg (1.0 kPa) にて、無色油として収集した (44.55 g)。

**【0186】**

20

(実施例 24: テトラデセン異性体ブレンド由来のテトラデシルアクリレート異性体ブレンド)

0.5 インチ内径 x 18 インチ長さのステンレス鋼反応器管を、42 g の AMBERLYST 15 乾燥触媒材料 (スルホン化スチレンジビニルベンゼンコポリマー) で充填した。工程 1 では、1 - テトラデセンを、およそ 25 分の反応物滞留時間に対応する、 $1 \text{ mL min}^{-1}$  の総流速で、異性化のために反応器に供給した。反応器の温度及び圧力は、それぞれ 100 及び 0.35 MPa で一定に保たれた。3 回の滞留時間で安定状態に到達させた後、生成物収集を開始した。工程 2 では、工程 1 で異性化されたオレフィン生成物を、1:1 モル比でアクリル酸 (200 重量 ppm の MEHQ を含有するアクリル酸) と混合し、およそ 25 分の反応物滞留時間に対応する、 $1 \text{ mL min}^{-1}$  の総流速 (0.00311  $\text{mol min}^{-1}$  又は 0.60996  $\text{g min}^{-1}$  のテトラデセン異性体、0.00311  $\text{mol min}^{-1}$  又は 0.22382  $\text{g min}^{-1}$  のアクリル酸) で、同じ反応器構成及び触媒 (新たな触媒ベッド) に供給した。反応器の温度及び圧力は、それぞれ 80 及び 0.35 MPa で一定に保たれた。3 回の滞留時間で安定状態に到達させた後、生成物を分析のために収集し、主にアクリル酸、テトラデセン異性体、及びテトラデシルアクリレート異性体の混合物を含有することが分かった。

30

**【0187】**

粗反応混合物 (241.38 g) を、エチルアセテート (300 mL) で希釈した。混合物を飽和水性重炭酸ナトリウムで、水性層が塩基性になるまで洗浄した。有機層を減圧下で濃縮して、粗生成物を得た。ビス (1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) イソフタレート (0.05 g) を添加し、混合物を減圧下で蒸留した。主にアルケンからなる第 1 の分留を、80 ~ 90 で 0.4 mmHg (1.4 kPa) にて収集した (131.28 g)。アクリレート生成物とアルケンとの混合物を含有する第 2 の分留を、95 ~ 110 で 0.4 mmHg (1.4 kPa) にて収集した (16.63 g)。アクリレート生成物を含有する第 3 の分留を、120 ~ 130 で 0.4 mmHg (1.4 kPa) にて、無色油として収集した (13.51 g)。

40

**【0188】**

【表 1】

表 1. 二級アクリレート生成物実施例中に存在する異性体の比率（試験方法 5 を用いて決定した）

実施例	2-異性体	3-異性体	4-異性体	5+-異性体
1	79.1	20.0	0.9	0
9	76.8	19.1	3.1	1
10	74.8	20.1	3.8	1.3
11	75.5	19.6	3.9	1.0
12	43.9	24.3	13.2	18.6
13	22.5	24.4	19.1	34
14	53.1	31.3	15.6	0
15	49.1	29	12.2	9.7
16	43.0	23.5	17.7	15.8
17	66.7	23.7	6.3	3.3
18	52.5	24.8	11.1	11.6
19	77.9	18.3	2.9	0.9
20	59.0	24.7	9.2	7.1
21	75.6	18.3	2.9	3.2
22	62	26.3	7.6	4.1
23	23.0	23.0	17.8	36.2
24	19.9	21.1	15.0	44.0

10

20

## 【0189】

（比較実施例 1：96%  $H_2SO_4$  を使用したオクチルアクリレートのバッチ調製）  
 50 に加熱した 1.00 g（0.00891 モル、1 当量）の 1-オクテンに、0.706 g（0.00980 モル、1.1 当量）のアクリル酸溶液、及び 2.00 g の 96 重量%硫酸溶液（18 M、0.0196 モル、2.2 当量）を添加した。70 で 15 分後、全てのオレフィンが消費されたが、生成物の僅か 30% のみが所望のアクリレートであった。

30

## 【0190】

（比較実施例 2：メタンスルホン酸を使用したオクチルアクリレートのバッチ調製）  
 15.0 g（134 m モル、3 当量）の 1-オクテン、3.21 g（44.6 m モル、1 当量）のアクリル酸、0.257 g（2.67 m モル、0.06 当量）のメタンスルホン酸、0.0277 g の MEHQ、及び 0.0034 g の塩化銅（II）二水和物の混合物を、105 で 22 時間加熱して、消費されたアクリル酸を基準として、オクチルアクリレートへの 2.5% の転換を得た。

40

## 【0191】

（比較実施例 3：p-トルエンスルホン酸を使用したオクチルアクリレートのバッチ調製）  
 15.0 g（134 m モル、3 当量）の 1-オクテン、3.21 g（44.6 m モル、1 当量）のアクリル酸、1.00 g（5.26 m モル、0.118 当量）の p-トルエンスルホン酸（一水和物）、0.00277 g の MEHQ、及び 0.0034 g の塩化銅（II）二水和物の混合物を、105 で攪拌しながら加熱した。混合物は、30 分後に均質となった。混合物を 105 で 20 時間加熱した。NMR は、消費されたアクリル酸を基準として、オクチルアクリレートへの 38% の転換を示した。反応混合物は、大量の固形物を生成した。

50

## 【0192】

(比較実施例4：2-ドデカノール由来の2-ドデシルアクリレートのバッチ調製)

2-ドデカノール(4.50g、24mmol、Alfa-Aesar)、トリエチルアミン(2.81g、28mmol)、及び塩化メチレン(25mL)の混合物を、氷浴で冷却した。塩化アクリロイル(2.52g、28mmol、Alfa-Aesar)を30分かけて液滴で添加した。次に、混合物を室温で17時間攪拌し、次いで濾過した。混合物をエチルアセテート(100mL)で希釈し、水及び飽和重炭酸ナトリウム溶液で続けて洗浄した。有機層を濃縮して粗生成物を得、それを更に、ヘキサン中20体積%のエチルアセテートを用いて、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィーによって精製した。最終生成物は、僅かに黄色の油として得られた(3.41g)。

10

## 【0193】

(比較実施例5：2-ヘキサデカノール由来の2-ヘキシルデシルアクリレートのバッチ調製)

2-ヘキサデカノール(4.50g、19mmol、Alfa-Aesar)、トリエチルアミン(2.21g、22mmol)、及び塩化メチレン(60mL)の混合物を、氷浴で冷却した。塩化アクリロイル(2.02g、22mmol、Alfa-Aesar)を30分かけて液滴で添加した。次に、混合物を室温で17時間攪拌し、次いで濾過した。混合物をエチルアセテート(200mL)で希釈し、水性水酸化ナトリウム(1.0M)及び食塩水溶液で続けて洗浄した。有機層を濃縮して粗生成物を得、それを更に、ヘキサン中10体積%のエチルアセテートを用いて、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィーによって精製した。最終生成物は、僅かに黄色の油として得られた(3.04g)。

20

## 【0194】

(後続の実施例で使用した他の比較モノマー)

2-エチルヘキシルアクリレート(2-EHA、Aldrich)；イソオクチルアクリレート(IOA、3M Company)；n-ブチルアクリレート(nBA、Aldrich)；ラウリルアクリレート(LA、Aldrich)；オクタデシルアクリレート(ODA、Aldrich)；及び2-オクチルアクリレート(2-OA、米国特許第7,385,020号の予備実施例1に従って調製される)。

## 【0195】

(実施例25～37及び比較実施例6～12アクリルモノマーの熱特性)

30

試験方法1に概説される手順に従いDSCを使用して、アクリルモノマーを分析した。各モノマーに対して、結晶温度(Tc)及び融解温度(Tm)を観察し、記録した。-100の計器能力を下回るTc又はTmを示したサンプルは、(<-100)として記録する。

## 【0196】

## 【表 2】

表 2：生成されたアクリルモノマーの熱特性

実施例	モノマー	アルキル鎖中の炭素数	異性体型	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)
CE6	nBA	4	一級	< -100	< -100
E25	E1	8	二級ブレンド	< -100	< -100
CE7	2-EHA	8	一級	< -100	< -100
CE8	IOA	8	一級	< -100	< -100
E26	E9	12	二級ブレンド	-66	-31
E27	E13	12	二級ブレンド	< -100	-59
E28	E17	12	二級ブレンド	-70	-72
E29	E18	12	二級ブレンド	-79	-48
E30	E23	12	二級ブレンド	-90	-54
CE9	CE4	12	二級	-52. 8	-22
CE10	LA	12	一級	-23. 8	0. 3
E31	E10	14	二級ブレンド	-40. 0	-17
E32	E19	14	二級ブレンド	-37	-16
E33	E20	14	二級ブレンド	-45	-21
E34	E24	14	二級ブレンド	-60	-36
E35	E11	16	二級ブレンド	-19	-6
E36	E21	16	二級ブレンド	-18	-6
	E22	16	二級ブレンド	-16	-7
CE11	CE5	16	二級	-7. 0	6. 7
E37	E12	18	二級ブレンド	-7. 6	-1. 8
CE12	ODA	18	一級	24. 8	30. 1

## 【 0 1 9 7 】

表 2 において、単一の異性体モノマー系と比較して、二級アクリレートブレンドは、一般的に、より低い結晶温度を有することがわかる。更に、種々の二級アクリレートブレンドにおいて 2 - 異性体の割合が減少する際、これらのモノマーの結晶温度はそれに伴って減少する。

## 【 0 1 9 8 】

( 実施例 3 8 ~ 5 2 及び比較実施例 1 3 ~ 1 9 アクリルホモポリマーの熱特性 )

実施例 1 及び 9 ~ 2 4、並びに比較実施例 4 及び 5 において生成されたアクリルモノマー、並びにいくつかの他の市販のモノマーを、ホモポリマーに変換し、試験方法 1 に概説される手順に従い D S C を使用して分析した。各モノマーに対して、結晶温度 ( T c ) 及び融解温度 ( T m ) を観察し、記録した。 - 1 0 0 の計器能力を下回る T c 又は T m を示したサンプルは、 ( < - 1 0 0 ) として記録する。

## 【 0 1 9 9 】

10

20

30

【表 3】

表 3：DSCを使用して生成したアクリルホモポリマーの熱特性

実施例	モノマー	アルキル鎖中の炭素数	異性体型	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)
CE13	nBA	4	一級	<-100	<-100	-55
CE14	2-EHA	8	一級	<-100	<-100	-68
CE15	IOA	8	一級	<-100	<-100	-65
E38	E1	8	二級ブレンド	<-100	<-100	-51
E39	E14	8	二級ブレンド	<-100	<-100	-50
CE16	LA	12	一級	-7.9	3.9	いいえ
CE17	CE4	12	二級	-48.8	-46.1	いいえ
E40	E9	12	二級ブレンド	-76.0	-76	-60
E41	E13	12	二級ブレンド	<-100	<-100	-61
E42	E17	12	二級ブレンド	<-100	<-100	-57
E43	E18	12	二級ブレンド	<-100	<-100	-57
E44	E23	12	二級ブレンド	<-100	<-100	-62
E45	E10	14	二級ブレンド	-40.0	-27.5	いいえ
E46	E19	14	二級ブレンド	-40	-32	いいえ
E47	E20	14	二級ブレンド	-48	-39	いいえ
E48	E24	14	二級ブレンド	-58	-55	-59
CE18	CE5	16	二級	1.7	5	いいえ
E49	E11	16	二級ブレンド	-18.5	-5.5	いいえ
E50	E21	16	二級ブレンド	-19	-3	いいえ
E51	E22	16	二級ブレンド	-25	-17	いいえ
CE19	ODA	18	一級	44	47	いいえ
E52	E12	18	二級ブレンド	-5.0	3	いいえ

- (NO) は、観察されなかったことを示す

## 【0200】

表 2 のモノマー結晶温度挙動と同様、形成されたポリマー内の T<sub>c</sub> は、モノマー構造並びにモノマー混合物中の構造異性体の数の双方に著しく影響されることがわかる。ここでも、種々の二級アクリレートブレンド内の 2 - 異性体の割合が減少するに伴い、得られるポリマーの T<sub>c</sub> 及び T<sub>m</sub> は結果的に減少する。

## 【0201】

(実施例 53 ~ 54、及び比較実施例 20 ~ 21 オクチルアクリレート系感圧接着剤の接着性)

実施例 1 及び 10 ~ 12 で生成されたアクリルモノマー、2 - O A、2 - E H A、並びに L A をそれぞれ、以下の手順を使用して接着フィルムに調製した。アルキルアクリレート (28.5 g)、0.02 g の I R G A C U R E 651 (C i b a)、0.3 g のアクリル酸 (A A、A l f a A e s a r)、及び 1.2 g のヒドロキシエチルアクリレート (H E A、A l d r i c h) を、電磁攪拌棒を用いて、透明なガラスバイアル瓶の中で混合した。次いで、ガラスバイアル瓶を窒素で 5 分間パージして溶存酸素を除去し、次にコーティング可能な粘度が得られるまで UV 光 (365 nm、およそ 5 mW / cm<sup>2</sup>) で処理した。この工程に関する標的は、室温にておよそ 3000 cP の粘度であり、アクリルの転換率はおよそ 10 % である。

## 【0202】

次に、各粘稠サンプルを、追加の I R G A C U R E 651、並びに光架橋剤、2,4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - (4 - メトキシフェニル) - トリアジン (W a k a b a y a s h i ら、B u l l . C h e m . J a p .、V o l . 42、ページ 2924 ~ 2930 (1969)、表 4 内の 12 番目の実施例に従って調製される) で処方した。更に、ロジンエステル系粘着付与剤 (F O R A L 85E、E a s t m a n C o .) 又は水素添加脂肪族粘着付与剤 (R E G A L R E Z 1094、E a s t m a n C o .) といった、粘着付与樹脂を添加した。典型的な手順では、5 g の粘稠モノマー配合物を、2.5



g の REGALREZ 1094 粘着付与剤 (50 pph)、0.0045 g (0.09 pph) の IRGACURE 651、及び 0.004 g (0.08 pph) の光架橋剤 2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシフェニル)-トリアジンと共に、アンバーバイアル瓶に添加した。次に、固体成分が完全に溶解するまでアンバーバイアル瓶を暗所で回転させた。得られた接着剤配合物を、下塗りされた PET フィルムにコーティング厚 0.08 mm でコーティングし、シリコン処理した剥離ライナーで覆った。次に、この構成体を UV 光のバンク下に設置し、およそ 600 mJ/cm<sup>2</sup> の UV 照射を使用して硬化した。各追加の接着剤配合物に関し、この手順を繰り返した。接着剤コーティングされたシートを、上述の試験方法 2、3、及び 4 に従って、透明度、引き剥がし強度、及び剪断強度について試験した。

【0203】

【表 4】

表 4：オクチルアクリレートから生成した PSA の接着性

実施例	モノマー	粘着付与剤 FORAL 85E (pph)	硬化後の外観	ステンレス鋼上での 180° 引き剥がし (N/dm)	ステンレス鋼上での 70°C 剪断 (分)
E53	E1	0	透明	48	+10,000
E54	E1	15	透明	97	N. T.
CE20	2-OA	0	透明	49	+10,000
CE21	2-OA	15	透明	94	N. T.

【0204】

表 4 に示されるように、実施例 1 又は 2-OA に基づく配合物の接着性には、顕著な差異はない。しかしながら、上述したように、1-オクテンは 2-オクタノールより極めて安価であり、アクリルモノマーへのより安価なルートに、また最終的には、等しい性能を有するがより低費用の PSA につながる可能性がある。

【0205】

(実施例 55～60 及び比較実施例 22～27 アクリレートの接着性)

【表 5】

表 5：長鎖アクリレート実施例から生成された PSA の接着性

実施例	モノマー	アルキル 鎖中の 炭素数	粘着付与剤 REGALREZ(商標) 1094 (pph)	硬化後の 外観	ステンレス鋼上での 180° の引き剥がし (N/dm)	HDPE 上での 180° 引き剥がし (N/dm)
E55	E10	14	50	透明	48	46
E56	E10	14	75	透明	53	51
E57	E10	14	85	透明	45	39
E58	E11	16	50	透明	51	41
E59	E11	16	75	透明	74	58
E60	E11	16	85	透明	73	59
CE22	2-EHA	8	50	不透明	22	23
CE23	2-EHA	8	75	不透明	4	4
CE24	2-EHA	8	85	不透明	14	1
CE25	LA	12	50	不透明	27	24
CE26	LA	12	75	不透明	38	34
CE27	LA	12	85	不透明	44	44

【0206】

表 5 は、本開示のモノマーを使用して生成された PSA フィルムが、高荷重の非極性 REGALREZ 1094 粘着付与剤 (視覚的に透明なコーティング) と適合性があることを示している。それに加えて、これらの実施例は、ステンレス鋼、及び (メタ) アクリル酸エステル PSA が典型的に接着することが困難な非常に低い表面エネルギー基材である高密度ポリエチレン (HDPE) のいずれの上でも優れた引き剥がし強さを呈する。

【0207】

本明細書中に引用される特許、特許文献、及び刊行物の完全な開示内容は、あたかもそ

れぞれが個々に援用されたように、参照によりそれらの全容を援用するものである。本開示の範囲及び趣旨を逸脱することなく本開示に対する様々な改変及び変更が可能であることは、当業者には明らかであろう。本開示は本明細書に記載される説明的実施形態及び実施例によって不要に限定されるものではない点、更にこうした実施例及び実施形態はあくまで一例として示されるものであって本開示の範囲は以下の特許請求の範囲によってのみ限定されるものである点が、理解されるはずである。

---

 フロントページの続き

- (72)発明者 クラッパー, ジェイソン ディー.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
 , スリーエム センター
- (72)発明者 レヴァンドフスキ, ケヴィン エム.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
 , スリーエム センター
- (72)発明者 ヴォーゲル, デニス イー.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
 , スリーエム センター
- (72)発明者 ヴォーゲル, キム エム.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
 , スリーエム センター
- (72)発明者 コルビー, ジョシュア エル.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
 , スリーエム センター

審査官 西澤 龍彦

- (56)参考文献 国際公開第2009/129087(WO, A1)  
 特開平10-231325(JP, A)  
 特開平03-145440(JP, A)  
 国際公開第97/023444(WO, A1)  
 特開平06-192176(JP, A)  
 特開昭60-019735(JP, A)  
 国際公開第2007/050488(WO, A1)  
 特開平01-115913(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00 - 201/10  
 C07C 67/00 - 67/62  
 C07C 69/00 - 69/96  
 C08F 20/00 - 20/70  
 C07B 61/00  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )