



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103237824 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201180057246. 7

C09J 133/10(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 20

C07C 67/00(2006. 01)

C07C 69/54(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/425, 317 2010. 12. 21 US

(56) 对比文件

CN 1201478 A, 1998. 12. 09,

CN 1212007 A, 1999. 03. 24,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 05. 28

审查员 刘瑶

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/066183 2011. 12. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/088126 EN 2012. 06. 28

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 J·D·克拉珀 K·M·勒万多维斯基

D·E·沃格尔 K·M·沃格尔

J·L·科尔比

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会

(51) Int. Cl.

C08F 220/18(2006. 01)

C09J 133/08(2006. 01)

权利要求书2页 说明书38页

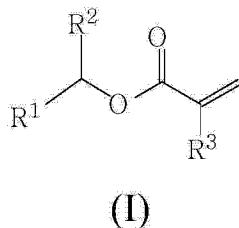
(54) 发明名称

衍生自仲烷基(甲基)丙烯酸酯的聚合物

(57) 摘要

本发明提供了一种聚合物(特别是用于压敏粘合剂的聚合物),其由仲烷基(甲基)丙烯酸酯单体的结构异构体混合物制得。所述粘合剂的特征在于显示出粘合特性和内聚特性的总体平衡以及对低表面能基底的超常的粘附力。

1. 一种压敏粘合剂组合物,其包含(甲基)丙烯酸酯聚合物,所述(甲基)丙烯酸酯聚合物包含相互聚合的单体,所述相互聚合的单体包括式(I)的仲烷基(甲基)丙烯酸酯的至少三种结构异构体:



其中:

R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{30} 饱和直链烷基;

R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至31;并且

R^3 为H或 CH_3 。

2. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂,其中所述式(I)的仲烷基(甲基)丙烯酸酯的至少三种结构异构体通过(甲基)丙烯酸与具有单个不饱和基团的烯烃在氟化磺酸存在下反应制得。

3. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂,其中所述式(I)的仲烷基(甲基)丙烯酸酯的至少三种结构异构体通过(甲基)丙烯酸与具有单个不饱和基团的烯烃在连续工艺中反应制得。

4. 根据权利要求3所述的压敏粘合剂,其中所述连续工艺使用装有固体酸催化剂的堆积床反应器。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的压敏粘合剂,其中所述式(I)的烷基(甲基)丙烯酸酯的至少三种结构异构体包括:

15-85 摩尔%的 2- 烷基(甲基)丙烯酸酯异构体;

5-50 摩尔%的 3- 烷基(甲基)丙烯酸酯异构体;

0.5-40 摩尔%的 4- 烷基(甲基)丙烯酸酯异构体;和

0-50 摩尔%的至少一种 5 至 15- 烷基(甲基)丙烯酸酯异构体;

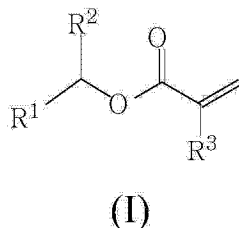
其中所述摩尔百分比是基于用于制备所述聚合物的(甲基)丙烯酸酯异构体的总摩尔量计。

6. 根据权利要求1至4中任一项所述的压敏粘合剂,其 $T_c \leq 0^\circ C$ 。

7. 一种压敏粘合剂制品,其包括背衬上的根据权利要求1至4中任一项所述的粘合剂的涂层。

8. 一种(甲基)丙烯酸酯聚合物,其包含相互聚合的单体,所述相互聚合的单体包含:

a) 式(I)的仲烷基(甲基)丙烯酸酯的至少三个结构异构体:



其中：

R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{30} 饱和直链烷基；

R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至31；和

R^3 为H或 CH_3 ；和

b) 至少一种单体,所述至少一种单体选自：

i) C_1 - C_{32} 链烷醇的(甲基)丙烯酸酯；

ii) 酸性官能化烯键式不饱和单体；

iii) 非酸性官能化的烯键式不饱和极性单体；

iv) 乙烯基单体；和

v) 多官能化(甲基)丙烯酸酯。

9. 根据权利要求8所述的(甲基)丙烯酸酯聚合物,其中所述相互聚合单体包括选自 C_1 - C_{32} 链烷醇的(甲基)丙烯酸酯、酸性官能化烯键式不饱和单体、非酸性官能化的烯键式不饱和极性单体以及它们的混合物的至少一种单体。

10. 根据权利要求9所述的(甲基)丙烯酸酯聚合物,其中所述相互聚合单体包括酸性官能化烯键式不饱和单体。

11. 根据权利要求10所述的(甲基)丙烯酸酯聚合物,其中所述相互聚合单体包括：

a) 20至99.5重量份的式(I)的仲烷基(甲基)丙烯酸酯的所述至少三种结构异构体；
和

b) 0至80重量份的 C_1 - C_{32} 链烷醇的(甲基)丙烯酸酯；

c) 0.5至20重量份的酸性官能化烯键式不饱和单体；

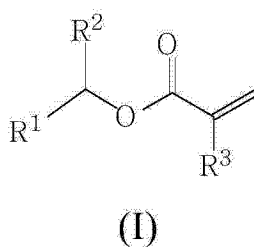
d) 0至10重量份的非酸性官能化烯键式不饱和极性单体；

e) 0至5重量份的乙烯基单体；和

f) 0至5重量份的多官能化(甲基)丙烯酸酯；

以上均基于100重量份全部单体计。

12. 一种式(I)的仲烷基(甲基)丙烯酸酯的结构异构体混合物：



其中：

R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{30} 饱和直链烷基；

R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至31；和

R^3 为H或 CH_3 ；

其中2-烷基(甲基)丙烯酸酯异构体占所述烷基(甲基)丙烯酸酯异构体全部混合物的35摩尔%以下。

衍生自仲烷基（甲基）丙烯酸酯的聚合物

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求于 2010 年 12 月 21 日提交的美国临时专利申请序列号 No. 61/425317 的优先权,其以引用方式并入本文中。

背景技术

[0003] 压敏胶带在住宅和工作场所中几乎是随处可见的。按其最简单的构造,压敏胶带包括粘合剂和背衬,整体构造在使用温度下是有粘性的,并且只用适度的压力便可以粘附于多种基底以形成粘结。按此方式,压敏胶带构成了完整自备式的粘结系统。

[0004] 压敏粘合剂 (PSA) 通常是指具有下列性质的一类粘合剂:(1) 有力而持久的粘性;(2) 在不超过指尖的压力下即可粘结;(3) 足以保持在粘附体上;以及 (4) 足够的粘合强度,可从粘附体上清除干净。已发现的可很好地用作 PSA 的材料包括经设计和配制以表现出所需粘弹性质的聚合物,所述粘弹性质可实现所期望的粘着力、剥离粘附力与剪切保持力的平衡。PSA 的特征在于通常在室温(例如 20℃)下是发粘的。PSA 不包括仅具有粘性或仅能够附着到某种表面上的组合物。

[0005] 通常使用设计用来逐个地测量粘着力、粘附力(剥离强度)和内聚力(剪切保持力)的测试方法来评估这些粘合剂特性,如 A. V. Pocius 在由俄亥俄州辛辛那提汉瑟纳出版社(Hanser Gardner Publication, Cincinnati, OH)于 2002 年出版的 Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction(粘附和粘合剂技术:概论)(第 2 版)中所指明的那样。这些量度合在一起构成了通常用于表征 PSA 的诸性质的平衡。

[0006] 随着多年来压敏胶带使用的扩展,性能要求已变得更加苛刻。例如,原来预期用于在室温下支承适度负载的剪切保持能力,现已在操作温度和负载方面对于许多应用而言大幅度提高。所谓的高性能压敏粘合剂胶带是能够在高温下支撑负载达 10,000 分钟的那些。一般是通过交联 PSA 来提高剪切保持能力的,但必须相当小心,要同时保持高水平的粘着力和粘附力,从而保持前述各种性能的平衡。

[0007] 如今存在多种可得的压敏粘合剂 (PSA) 材料,其包括天然生胶或合成橡胶、嵌段共聚物和(甲基)丙烯酸基聚合物组合物。在过去的半个世纪中,随着对 PSA 的性能需求的增加,特别是(甲基)丙烯酸基 PSA 已成为大量开发的焦点。(甲基)丙烯酸基 PSA 可被密切调控以提供多种所需的属性,如弹性、粘着性、透明性、抗氧化性和抗日光性等,并且具有用于苛刻的条带应用的所需程度的粘附力和内聚力。(甲基)丙烯酸基 PSA 通常为(甲基)丙烯酸酯类 PSA,其还可称为(甲基)丙烯酸酯 PSA 或 PSA(甲基)丙烯酸酯。即,这些 PSA 包括聚(甲基)丙烯酸酯材料。

[0008] 对于所有 PSA 极为重要的是粘附力和内聚力的所需平衡,所述平衡常常通过优化丙烯酸类弹性体的物理性质(如玻璃化转变温度和模量)而实现。例如,如果弹性体的玻璃化转变温度(Tg)或模量过高,将无法提供粘性的 Dahlquist 标准(在室温和 1Hz 的振动频率下储能模量小于 3×10^6 达因/cm²),则所述材料将不具粘性,且本身不可用作 PSA 材料。通常在这种情况下,使用低分子量、高 Tg 树脂聚合物(增粘剂)或低分子量、低 Tg 聚合物

(增塑剂) 将 T_g 和模量调节至最佳 PSA 范围内。

[0009] 如今的(甲基)丙烯酸酯 PSA 通常为使用低 T_g 非极性单体制备的弹性体聚合物。在 PSA 中两种广泛使用的低 T_g 丙烯酸酯为丙烯酸 2-乙基己酯(EHA)和丙烯酸异辛酯(IOA),它们中的每一种提供八个碳原子的烷基链(C_8)。较长或较短的烷基链在 PSA 性能方面具有多个缺点。例如,较短的烷基链(例如丙烯酸丁酯- C_4)将显著增加弹性体的 T_g 和模量,有可能将室温储能模量增加至 3×10^6 达因/cm²以上。或者,较长的直链烷基链(例如丙烯酸十八烷基酯- C_{18})可导致聚合物内的结晶基团,所述结晶基团也将显著降低其粘性程度。

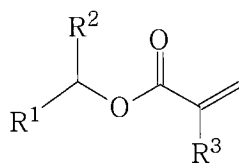
发明内容

[0010] 本发明提供了一种解决方案,该方案能够解决与(甲基)丙烯酸酯聚合物中采用较长直链烷基链相关的问题,所述(甲基)丙烯酸酯聚合物特别是指用于压敏粘合剂(PSA)中的那些。

[0011] 本发明中的组合物,特别是压敏粘合剂组合物,涉及使用仲烷基(甲基)丙烯酸酯单体的结构异构体的混合物,所述仲烷基(甲基)丙烯酸酯单体形成具有独特的改善性能的聚合物,其性能超过类似的通常使用的 PSA(甲基)丙烯酸酯聚合物。使用结构单体的混合物导致由该混合物制备的聚合物的结晶温度(T_c)低于使用单一长烷基链(甲基)丙烯酸酯所制得的聚合物的 T_c 。通过降低 T_c ,可将长链烷基(甲基)丙烯酸酯用于配制具有许多优异特性(例如,能够与非极性增粘剂进行配制)的 PSA。本文所述的 PSA 在不锈钢和高密度聚乙烯(HDPE)上均表现出优异的剥离强度,所述 HDPE 是一种表面能极低的基底,(甲基)丙烯酸酯 PSA 通常很难粘附到 HDPE 上。

[0012] 在一个实施例中,本发明提供了一种(甲基)丙烯酸酯聚合物,特别是一种包含(甲基)丙烯酸酯聚合物的压敏粘合剂组合物,所述(甲基)丙烯酸酯聚合物包含相互聚合的单体,该单体包括如式(I)所示的仲烷基(甲基)丙烯酸酯的至少三个结构异构体:

[0013]



(I)

[0014] 其中:

[0015] R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{30} 饱和直链烷基(应当理解,该式中的 R^1 和 R^2 并未连接到一起而形成环);

[0016] R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至31;并且

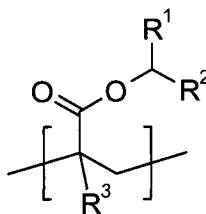
[0017] R^3 为H或 CH_3 。

[0018] 在一个方面,(甲基)丙烯酸酯聚合物,特别是用于压敏粘合剂中的(甲基)丙烯酸酯聚合物,包括下列化合物相互聚合的反应产物:(a)式(I)的仲烷基(甲基)丙烯酸酯的至少三个结构异构体;可任选地,(b) C_1 - C_{32} 链烷醇的(甲基)丙烯酸酯;可任选地,(c)酸性官能化烯键式不饱和单体;可任选地,(d)非酸性官能化的烯键式不饱和极性单体;可任

选地, (e) 乙烯基单体; 以及可任选地, (f) 多官能化 (甲基) 丙烯酸酯。

[0019] 在一个实施例中, 本发明提供了一种 (甲基) 丙烯酸酯聚合物, 特别是一种包含 (甲基) 丙烯酸酯聚合物的压敏粘合剂组合物, 所述 (甲基) 丙烯酸酯包含式 (II) 部分的基元的至少三个结构异构体:

[0020]



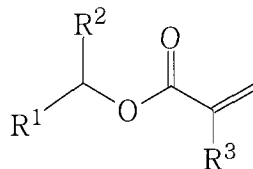
(II)

[0021] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 如式 (I) 中所定义。在某些实施例中, (甲基) 丙烯酸酯聚合物包含式 (II) 的基元的至少三个结构异构体; 和至少一个单体基元, 所述单体选自上文 (b) 至 (f) 所列出的那些。

[0022] 本发明还提供了一种制备烷基 (甲基) 丙烯酸酯的方法, 该方法采用烯烃作为原料, 烯烃通常比具有相似结构的烷基醇要廉价得多。该方法是一条较为低廉的制备丙烯酸类单体并最终制备 PSA 的路线, 所制得的 PSA 与当前产品性能相当, 但成本较低。

[0023] 在一个实施例中, 本发明提供了一种制备式 (I) 的仲烷基 (甲基) 丙烯酸酯的结构异构体的混合物的方法:

[0024]



(I)

[0025] 其中:

[0026] R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{30} 饱和直链烷基 (应当理解, 该式中的 R^1 和 R^2 并未连接到一起而形成环);

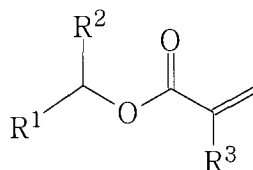
[0027] R^1 和 R^2 中的碳原子总数为 7 至 31; 并且

[0028] R^3 为 H 或 CH_3 ;

[0029] 其中该方法包括 (甲基) 丙烯酸与具有单个不饱和基团的烯烃在氟化磺酸存在下反应。

[0030] 本发明还提供了一种式 (I) 的仲烷基 (甲基) 丙烯酸酯的结构异构体的混合物:

[0031]



(I)

[0032] 其中：

[0033] R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{30} 饱和直链烷基；

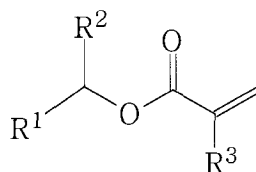
[0034] R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至31；并且

[0035] R^3 为H或 CH_3 ；

[0036] 其中2-烷基（甲基）丙烯酸酯异构体占仲烷基（甲基）丙烯酸酯异构体全部混合物的35摩尔%以下。还提供了一种由该混合物制得的聚合物。

[0037] 还提供了一种制备式(I)的仲烷基（甲基）丙烯酸酯的结构异构体的混合物的方法：

[0038]



(I)

[0039] 其中：

[0040] R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{30} 饱和直链烷基；

[0041] R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至31；并且

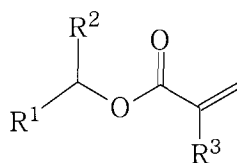
[0042] R^3 为H或 CH_3 ；

[0043] 其中，该方法涉及（甲基）丙烯酸与具有单个不饱和基团的烯烃反应，其中所述烯烃已经用酸进行预处理以得到烯烃异构体的混合物。该方法优选获得基于仲烷基（甲基）丙烯酸酯异构体的混合物的总摩尔量计，小于35摩尔%的2-烷基（甲基）丙烯酸酯异构体。

[0044] 提供了一种包含相互聚合单体的（甲基）丙烯酸酯聚合物（特别是用于压敏粘合剂聚合物），所述相互聚合单体包括：

[0045] a) 式(I)的仲烷基（甲基）丙烯酸酯的至少三个结构异构体：

[0046]



(I)

[0047] 其中：

[0048] R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{30} 饱和直链烷基（应当理解，该式中的 R^1 和 R^2 并未连接到一起而形成环）；

[0049] R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至31；并且

[0050] R^3 为H或 CH_3 ；以及

[0051] b) 至少一种单体，所述至少一种单体选自：i) C_1 - C_{32} 链烷醇的（甲基）丙烯酸酯；ii) 酸性官能化烯键式不饱和单体；iii) 非酸性官能化烯键式不饱和极性单体；iv) 乙烯基单体；和v) 多官能化（甲基）丙烯酸酯。在某些实施例中，用于制备该聚合物的三种结构

异构体中的 2-烷基（甲基）丙烯酸酯异构体占仲烷基（甲基）丙烯酸酯异构体的全部混合物的 35 摩尔%以下。

[0052] 本发明中的聚合物（特别是压敏粘合剂聚合物）可任选地由其他单体、交联剂和添加剂制备。特别地，所述压敏粘合剂还可包含增粘剂。

[0053] 本发明的压敏粘合剂提供所需的粘着力、剥离粘附力与剪切保持力的平衡，并且还符合粘性的 Dahlquist 标准（在室温和 1Hz 的振动频率下，储能模量小于 3×10^6 达因 / cm^2 ）。

[0054] 本发明的另一个实施例为涂覆有本发明的压敏粘合剂的基底。

[0055] 如本文所用，术语“（甲基）丙烯酸”或“（甲基）丙烯酸酯”既包括丙烯酸又包括甲基丙烯酸（或丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯）。

[0056] 如本文所用，“ C_1 - C_{32} 链烷醇（甲基）丙烯酸酯”是指 C_1 - C_{32} 链烷醇的（甲基）丙烯酸酯。

[0057] 术语“脂族基团”是指饱和或不饱和的直链或支链烃基。该术语用于涵盖（例如）烷基、烯基和炔基。

[0058] 术语“烷基”是指饱和直链或支链烃基，包括（例如）甲基、乙基、异丙基、叔丁基、庚基、十二烷基、十八烷基、戊基、2-乙基己基等。术语“亚烷基”是指二价烷基。

[0059] 术语“杂烷基”是指其中至少一个 $-\text{CH}_2-$ 被杂原子（例如 O 或 S）取代的烷基。在许多实施例中，所述杂烷基为单价聚醚基。术语“杂亚烷基”是指二价杂烷基。在许多实施例中，所述杂亚烷基为二价聚醚基。

[0060] 术语“脂环烃基”是指具有类似于脂族基团性质的性质的环状烃基。术语“芳族基团”或“芳基”是指单环或多环芳香烃基。

[0061] 当一个基团不止一次出现在本文中所述的式中时，无论是否明确指出，每个基团都是“独立地”选取的。例如，当式中存在不止一个 R 基团时，每个 R 基团被独立地选择。

[0062] 当术语“包括”和其变型出现在说明书和权利要求书中时，这些术语不具有限制性含义。

[0063] 词语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下，可以提供某些有益效果的本发明实施例。然而，在相同的情况或其他情况下，其他实施例也可以是优选的。此外，对一个或多个优选实施例的表述并不暗示其他实施例是不可用的，且并非意图将其他实施例排除在本发明范围之外。

[0064] 本文所用的“一种（个）”、“所述（该）”、“至少一种（个）”以及“一种或多种（一个或多个）”可互换使用。

[0065] 本文所用的术语“或（或者）”一般按其通常意义应用，包括“和 / 或”，除非上下文清楚表明并非如此。术语“和 / 或”意指所列要素的一个或全部，或所列要素的任何两个或两个以上的组合。

[0066] 本文的所有数字均假定被术语“大约”所修饰，并且优选被术语“精确”所修饰。如本文中所用，与测量量有关的术语“大约”是指该测量量的变化是进行测量的技术人员以及对测量目标与所用测量仪器的精密度同等关注的技术人员所能预期的。由端点表述的数值范围包括该范围内包含的所有数值（例如，1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5）。本发明中描述的份数，包括下面的实例部分中描述的份数，除非另外指明，皆以重量计。

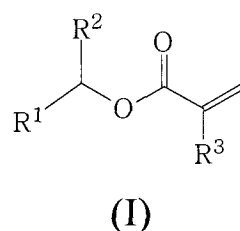
[0067] 本发明的上述发明内容并非旨在描述本发明所公开的每个实施例或每种实施方式。以下描述更具体地举例说明了示例性实施例。在整个申请的若干地方,通过实例清单提供了指导,所述实例可以按多种组合方式来使用。在各种情形下,所列举的清单仅仅作作为代表性群组,而不应被理解为排他性清单。

具体实施方式

[0068] 本发明的(甲基)丙烯酸酯聚合物特别适用于压敏粘合剂中。

[0069] 在一个实施例中,本发明提供了一种聚合物,特别是一种包含聚合物的压敏粘合剂组合物,该聚合物由单体制备(或包含相互聚合单体),其中所述单体包括式(I)的仲烷基(甲基)丙烯酸酯的至少三个结构异构体:

[0070]



[0071] 其中:

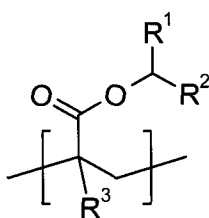
[0072] R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{30} 饱和直链烷基(应当理解,该式中的 R^1 和 R^2 并未连接到一起而形成环);

[0073] R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至31;和

[0074] R^3 为H或 CH_3 。

[0075] 在一个实施例中,本发明提供了一种(甲基)丙烯酸酯聚合物,特别是一种包含(甲基)丙烯酸酯聚合物的压敏粘合剂组合物,所述(甲基)丙烯酸酯聚合物包含式(II)的基元的至少三个结构异构体:

[0076]



[0077] (II)

[0078] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 如式(I)中所定义。

[0079] 在式(I)和(II)的某些实施例中, R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{16} 饱和直链烷基,并且 R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至17。

[0080] 在式(I)和(II)的某些实施例中, R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{14} 饱和直链烷基,并且 R^1 和 R^2 中的碳原子总数为11至15。

[0081] 在式(I)和(II)的某些实施例中, R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_6 饱和直链烷基,并且 R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至11。

[0082] 在式(I)和(II)的某些实施例中, R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{16} 饱和直链烷基,

并且 R^1 和 R^2 中的碳原子总数为 9 至 17。

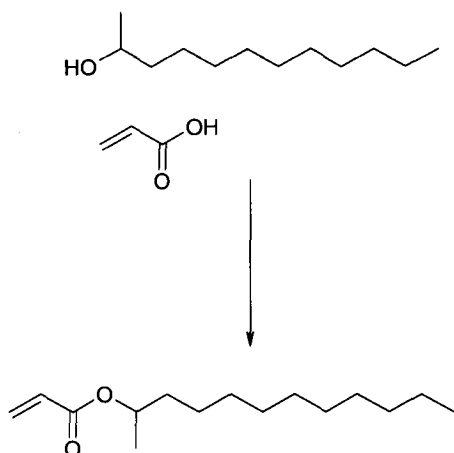
[0083] 长的直链烷基链（例如 1-丙烯酸十八烷基酯 $-C_{18}$ ）可导致聚合物内的结晶基团，所述结晶基团也将显著降低其粘性程度。如果可以降低结晶温度，则较长链的烷基丙烯酸酯可以比传统的 C_8 丙烯酸酯具有许多有益的 PSA 性质：例如，降低的 T_g 可用于更宽的使用温度，较低的储能模量可用于快速贴合并粘附到基底上，并且较低的极性可用于粘附到低表面能基底上（举例来说）。式 (I) 所示的烷基（甲基）丙烯酸酯单体的支链模式（或式 (II) 所示的基元）允许使用长烷基链结构，同时避免了结晶温度 (T_c) 的显著增加，而结晶温度 (T_c) 的显著增加会降低 PSA 的性能。此外，使用式 (I) 所示的烷基（甲基）丙烯酸酯单体（或式 (II) 所示的基元）的结构异构体的混合物（如，共混物）比起传统的单一结构异构体的长直链或仲烷基丙烯酸酯具有降低结晶温度的追加效果。降低长链烷基丙烯酸酯的 T_c 对 PSA 材料具有许多优势，包括更宽的使用温度范围、改善的流变学行为以及与大范围的 PSA 添加剂更强的相容性。优选地，本发明的压敏粘合剂的 $T_c \leq 0^\circ\text{C}$ 。

[0084] 通常用于 PSA 的单官能化、低 T_g 的丙烯酸类单体主要衍生自伯烷基醇与（甲基）丙烯酸的酯化作用所得到的（甲基）丙烯酸酯单体。或者，式 (I) 所示的（甲基）丙烯酸酯单体可使用（甲基）丙烯酸与具有单个不饱和基团的烯烃（如， α -烯烃）的反应制备，反应生成大量的支链结构异构体，因为烯烃化合物的双键能够在（甲基）丙烯酸加成之前沿主链迁移。由仲醇和十二碳烯生成丙烯酸十二烷基酯的一个例子如下所示（方案 Ia 和方案 Ib），证明在后一种反应条件下形成了结构异构体的混合物。方案 Ib 中的异构体的混合物来自对双键的争夺。

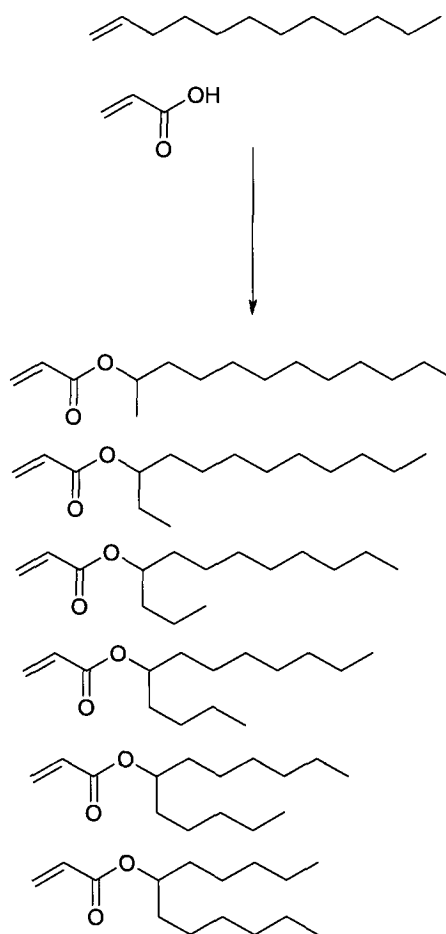
[0085] 除了生成如方案 Ib 所示的多个结构异构体以外，该合成路线的另一个优势在于烯烃起始物通常比结构类似的烷基醇的成本更低。特别是对于长链丙烯酸酯 (C_{12} 及更长)，仲烷基醇可能非常昂贵，而结构类似的 α -烯烃（如十二碳烯）则相对廉价。

[0086]

方案 Ia



方案 Ib

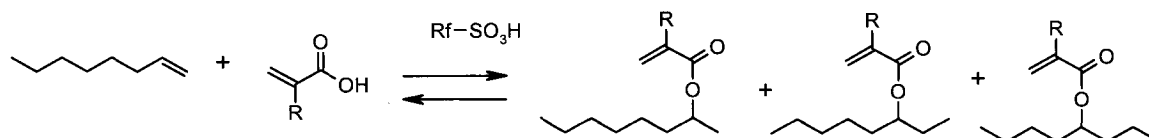


[0087] 尽管所示的方案 Ib 采用的是 α -烯烃, 但其他具有单个不饱和基团的烯烃也可以使用。可用的烯烃起始物的例子包括直链 α 和内烯烃, 例如 1-辛烯、2-辛烯、3-辛烯、4-辛烯、1-壬烯、2-壬烯、3-壬烯、4-壬烯、1-癸烯、5-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、7-十四碳烯、1-十五(碳)烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、9-二十一碳烯、1-二十二碳烯、9-二十三碳烯、1-二十四碳烯、1-二十八碳烯、1-三十碳烯以及它们的混合物。烯烃起始物可以为单个化合物或某些化合物的混合物(例如那些以商品名 NEODENE(壳牌化学公司(Shell Chemicals)) 和 ALPHAPLUS(雪佛龙菲利普化学公司(Chevron Phillips Chemical Company)) 销售的)或先前反应的回收反应物(例如 1-辛烯、2-辛烯、3-辛烯和 4-辛烯的混合物)。所有这些烯烃都可衍生自生物源。另外, (甲基)丙烯酸可衍生自生物源。

[0088] 因此, 本发明提供了一种生产烷基丙烯酸酯和烷基甲基丙烯酸酯的方法, 该方法基于丙烯酸或甲基丙烯酸与具有单个不饱和基团的烯烃(如, α -烯烃)在氟化磺酸存在下(优选以催化剂的量使用)的酯化反应, 如在方案 II 中采用 1-辛烯的例子示出(该方案中, R 为 H 或 CH₃, 并且 RF-SO₃H 表示全氟化磺酸, 其为示例性氟化磺酸)。

[0089]

方案 II



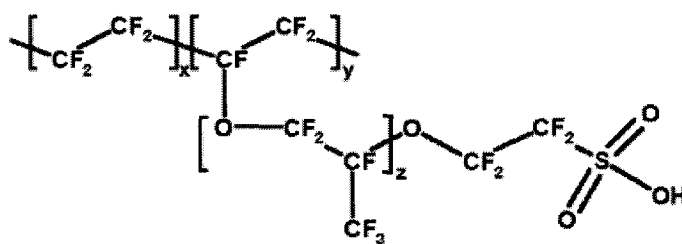
[0090] 该方法的实施例非常经济并且能够获得高纯度产物。通常反应一旦达到平衡,通过使用过量的酸或烯烃就可以提高产率。过量使用的试剂(例如)然后可以被回收并循环利用。以低浓度存在时(如,不大于约5摩尔%),氟化磺酸似乎就具有独特的性能,能够使该反应在较低的温度下经较短的反应时间达到平衡,同时还可减少副产物的形成。

[0091] 在本发明用于制备如本文所述的式(I)所示的仲烷基(甲基)丙烯酸酯的结构异构体的混合物的一个实施例中,该方法涉及(甲基)丙烯酸与具有单个不饱和基团的烯烃(如, α -烯烃)在氟化磺酸存在下反应。

[0092] 优选的氟化磺酸具有式 $R^4-(CF_2-SO_3H)_n$,其中n为1或2,并且 R^4 为氟(当n为1时)、羧酸基(当n为1时)、 C_1-C_{12} 烷基(当n为1时)、 C_1-C_{12} 亚烷基(当n为2时)、氟化(优选为全氟化) C_1-C_{12} 烷基(当n为1时)、氟化(优选为全氟化) C_1-C_{12} 亚烷基(当n为2时)、全氟醚 C_1-C_{12} 杂烷基(当n为1时)或全氟醚 C_1-C_{12} 杂亚烷基(当n为2时)。优选地,所述磺酸为全氟化磺酸。 R^4 基团的例子包括: $CF_3CF_2OCF_2-$ 、 $CF_3CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2-$ 、 $HO(O)C-$ 、 CF_3- 、 C_3F_7- 、 $C_4F_{11}-$ 、 $C_7H_{15}-$ 、 CF_3CHF- 、 $-CF_2-O-CF_2-$ 、 $-(CF_2)_3OCF_2-$ 、 $-(CF_2)_5OCF_2-$ 和 $-(CF_2)_7OCF_2-$ 。氟化磺酸的例子包括:三氟甲磺酸、九氟丁基-1-磺酸、 $CF_3CF_2O(CF_2)_2SO_3H$ 、 $CF_3CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3H$ 、 $HO(O)CCF_2SO_3H$ 、 $C_2F_5SO_3H$ 、 $C_4F_9SO_3H$ 、 $C_6F_{13}SO_3H$ 、 $C_8H_{17}SO_3H$ 、 $CF_3CHFCH_2SO_3H$ 、 $O(CF_2CF_2SO_3H)_2$ 、 $HO_3S(CF_2)_4O(CF_2)_2SO_3H$ 和 $HO_3S(CF_2)_6O(CF_2)_2SO_3H$ 、 $HO_3S(CF_2)_8O(CF_2)_2SO_3H$ 。

[0093] 氟化磺酸的另一个例子为磺化四氟乙烯基含氟聚合物-共聚物,其可以商品名 NAFION NR50 购得(杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours)),其通式为(III):

[0094]



[0095] (III)

[0096] 其中x、y和z的选择使得磺酸的当量小于或等于1250。

[0097] 虽然使用酸催化羧酸与烯烃的酯化反应是已知的,但采用其他酸催化剂的典型条件需要100-220°C的温度和2-3小时的反应时间才能达到平衡,并且所需产物的产量通常较低(如,转化率为45%)。

[0098] 优选地,根据本发明所述的丙烯酸或甲基丙烯酸与烯烃的酯化反应可获得至少50%、至少60%或至少70%的产率(转化率)。重要的是,由于使用本发明方法生成的不需要的副产物较少,因此可对未反应的起始物进行回收和循环利用。因此,尽管这些反应由于达到反应物与产物的平衡而无法反应完全,但如果基于消耗的反应物来计算产率,则可以认为反应产率接近定量值。

[0099] 对于根据本发明所述的丙烯酸或甲基丙烯酸与烯烃的酯化反应而言,反应温度和氟化磺酸的浓度可以根据达到平衡所需要的反应时间而变化。例如,如果反应在 90℃ 的温度下进行并且当氟化磺酸浓度为至少 2 摩尔%酸时,则反应可以在 4 小时内达到平衡。如果将温度降至 70℃ 并且氟化磺酸浓度为 2 摩尔%,则反应可以在 18 小时内达到平衡。或者,如果将温度升至 120℃ 并且氟化磺酸浓度降至 0.1 摩尔%,则反应可以在 18 小时内达到平衡。较高的氟化磺酸浓度和 / 或较高的温度可以使反应时间缩短至小于 1 小时(如果需要)。在本发明所述的反应中,氟化磺酸的典型浓度为至少 0.01 摩尔%酸,并且通常可高达 10 摩尔%酸。反应的典型温度通常为至少 40℃,并且通常可高达 150℃。应当理解,任何一个反应的温度都可以变化,如,反应可以在第一温度下保持第一时间段,然后升至或降至第二温度并保持第二时间段。典型的反应时间(达到平衡)为至少 5 分钟,并且通常可多达 48 小时。

[0100] 当酯化反应采用 α -烯烃(例如 1-辛烯)时,将生成仲(甲基)丙烯酸酯产物的混合物(例如,2-辛基(甲基)丙烯酸酯、3-辛基(甲基)丙烯酸酯和 4-辛基(甲基)丙烯酸酯的混合物)。产物混合物中可包含所有可能的仲(甲基)丙烯酸酯异构体。(甲基)丙烯酸酯异构体的相对含量可以变化很大,这取决于烯烃原料的链长以及采用的反应条件(例如温度和催化剂浓度)。

[0101] α -烯烃原料也可以在(甲基)丙烯酸加成之前通过与酸催化剂的反应而异构化为烯烃的混合物。通常,用于预先异构化处理的催化剂与烯烃和(甲基)丙烯酸之间反应所用的催化剂相同。预先异构化处理的温度通常为 70-100℃。通常,仅用少量的 α -烯烃就可以获得内位异构体的平均分布。通过这一预先异构化处理,所得的仲(甲基)丙烯酸酯产物更加平均分布,可获得更少的 2-烷基(甲基)丙烯酸酯异构体和更多的内(甲基)丙烯酸酯异构体(例如,3-、4- 和 5-烷基(甲基)丙烯酸酯)。通常,其中 2-烷基(甲基)丙烯酸酯异构体占烷基(甲基)丙烯酸酯异构体全部混合物的 35 摩尔%以下。一般来讲,随着 2-异构体在各种仲(甲基)丙烯酸酯共混物中百分比的下降,所得的聚合物的 T_c 和 T_m 将随之降低。

[0102] 因此,本发明提供了如本文所述式(I)所示的仲烷基(甲基)丙烯酸酯的结构异构体的混合物,其中 2-烷基(甲基)丙烯酸酯异构体占烷基(甲基)丙烯酸酯异构体全部混合物的 35 摩尔%以下。此类混合物可提供一种新型聚合物。例如,式(I)所示的异构体可与至少一种单体相互聚合,所述单体选自:i) C_1 - C_{32} 链烷醇的(甲基)丙烯酸酯;ii) 酸性官能化烯键式不饱和单体;iii) 非酸性官能化的烯键式不饱和和极性单体;iv) 乙烯基单体;和 v) 多官能化(甲基)丙烯酸酯。优选地,使用预先异构化反应处理得到小于 35 摩尔%的 2-烷基(甲基)丙烯酸酯异构体。

[0103] 不论烯烃是否经过预先异构体化,反应产物中 2-烷基(甲基)丙烯酸酯的量通常为全部(甲基)丙烯酸酯产物混合物的 15-85 摩尔%。反应产物中 3-烷基(甲基)丙烯酸酯的量通常为全部(甲基)丙烯酸酯产物混合物的 5-50 摩尔%。反应产物中 4-烷基(甲基)丙烯酸酯的量通常为全部(甲基)丙烯酸酯产物混合物的 0.5-50 摩尔%。反应产物中 5-烷基(甲基)丙烯酸酯以及所有其他更高取代位烷基(甲基)丙烯酸酯(6-至 15-烷基(甲基)丙烯酸酯)的量通常为全部(甲基)丙烯酸酯产物混合物的 0-50 摩尔%。

[0104] 在(甲基)丙烯酸与烯烃的酯化反应中,烯烃和(甲基)丙烯酸的可根据需要进行

进行变化。如上文所述,过量使用一种试剂(相对于另一种试剂而言)能够缩短反应时间并提高产率。如果一种试剂比另一种试剂廉价,那么通常较廉价的那种试剂将选择为过量试剂。

[0105] 根据本发明所述的丙烯酸或甲基丙烯酸与烯烃的酯化反应,其通常为纯反应(即,不含溶剂)。然而,如果需要,可使用诸如己烷、庚烷、甲苯和二甲苯等溶剂。

[0106] 用于制备式(I)所示(甲基)丙烯酸酯单体的一种可供选择的方法可通过仲醇的混合物的酯化反应进行。仲醇混合物可通过已单独制备出的各种仲醇的共混而制得。仲醇混合物的结构异构体的另一种可能的制备方法涉及将石蜡转化为仲醇的氧化工艺(参见,例如 Stevens 等人, Chem. Eng. Prog. (化学进展),第 64 卷,第 7 期,第 61-68 页,1968 年; Kurata 等人,第 9 章,“Secondary Alcohol Ethoxylates”(仲醇乙氧基化物),ACS 专题论文集系列, Monohydric Alcohols(一元醇),美国化学学会,第 113-157 页,1981 年)。该工艺的醇类产物保持与起始石蜡具有相同的碳分布。因此,可生成沿链随机分布的仲醇,而形成的伯醇则很少或几乎没有。或者,式(II)的聚合物可通过聚(甲基)丙烯酸(或(甲基)丙烯酸-烷基丙烯酸酯的共聚物)与烯烃采用本文所述的方法反应制得,或通过聚(甲基)丙烯酸(或(甲基)丙烯酸-烷基丙烯酸酯的共聚物)与仲醇混合物反应制得。

[0107] 在某些实施例中,本发明提供了丙烯酸或甲基丙烯酸与烯烃(其可经过或未经过与酸催化剂接触被预先异构化)进行酯化反应的连续工艺。在本文中,“连续”工艺被定义为一旦系统在稳态下操作,将有连续流或半连续流(如,脉冲流)的材料流入和流出反应器。优选地,“连续”工艺使用固定床非均相催化剂流过系统。在本发明的连续工艺中,具有一个反应物进口和一个产物出口的反应器(通常为管式反应器)装有固体酸催化剂固定床并且用于进行所需的化学转化。该反应器构造,通常被称为“堆积床反应器”,与均相催化间歇反应相比可具有许多优势,包括:易于实现反应;更严格控制工艺变量(如,温度、压力和停留时间);催化剂与试剂的比率更高(有利于提高反应速率);并且无需催化剂过滤和/或中和步骤。作为使用堆积床反应器构造的一种替代形式,可采用其他熟知的连续反应器构造,例如“连续搅拌槽”反应器或“反应性蒸馏”反应器。

[0108] 各种市售的固体(通常为树脂)酸催化剂均可与堆积床反应器配合用于(例如)连续工艺中。特别地,在实施本文所公开的所需化学转化过程中使用固体酸(非均相)催化剂比较有利,所需化学转化包括但不限于:高氟含量的脂肪族磺酸(如,可以商品名 NAFION 购得的那些)和磺化苯乙烯二乙烯基苯共聚物(如,可以商品名 AMBERLYST 购得的那些)。选择合适的固体酸催化剂材料通常取决于成本、反应速率以及所需产物的选择性。特别优选一种特定类型的树脂,大孔吸附树脂,因为它廉价并且可具有各种不同的物理和/或化学结构。不同的催化剂特性(例如催化剂表面积、孔隙率和酸性)可通过改变树脂性质(例如交联程度和磺化程度)来调控,从而便于为各种所需的反应选择合适的催化剂。对此类特性的选择在本领域技术人员的技术范围内。

[0109] 在一个示例性连续工艺中,烯烃与酸反应物(如本文所述)在进入反应区之前或进入反应区时进行混合,由非均相催化剂材料所占据的管式反应器的体积来定义。实施所需反应的时间可主要随催化剂类型和温度而变化。反应物停留时间(定义为催化剂空隙体积除以反应物体积供料速率)可以通过(例如)调节对反应器总的反应物供料速率来控制。反应物停留时间通常以至少 1 分钟并且通常为至少 5 分钟的值保持恒定。反应物停留

时间通常以不大于 120 分钟并且通常为不大于 20 分钟的值保持恒定。反应温度可通过耐热绝缘条带或循环加热来自温控油浴的油或其他常规方法进行控制。典型的反应温度为至少 40℃ 并且通常为至少 50℃。典型的反应温度为不高于 150℃ 并且通常为至少 90℃。在这些温度下,通过适当的反应时间可获得单程产率和选择性。反应压力可通过设置在反应器单元出口的背压调节器或其他常规方法进行控制。通常,反应压力不高于 5MPa 并且通常不高于 1MPa。在这些反应压力下,通常可使试剂保持为液相,同时可减少对耐高压特殊设备的需求。

[0110] 不论采用连续工艺还是间歇工艺,当烯烃与(甲基)丙烯酸反应后,通常需要对粗制的仲(甲基)丙烯酸酯产物进行纯化。当在反应中使用的烯烃相对于(甲基)丙烯酸过量时,通常采用蒸馏对产物进行分离,将未反应的烯烃与仲(甲基)丙烯酸酯产物分离开来。或者,粗制反应混合物可首先采用碱性水溶液(如,碳酸氢钠水溶液)提取以除去任何残余的(甲基)丙烯酸,然后通过蒸馏分离出仲(甲基)丙烯酸酯产物。

[0111] 在反应及后续的纯化步骤中,通常加入聚合引发剂。合适的例子包括但不限于:

[0112] 对苯二酚(HQ);4-甲氧基苯酚(MEHQ);4-乙氧基苯酚;4-丙氧基苯酚;4-丁氧基苯酚;4-庚氧基苯酚;对苯二酚单苄醚;1,2-二羟基苯;2-甲氧基苯酚;2,5-二氯对苯二酚;2,5-二叔丁基对苯二酚;4-氨基苯酚;2-氨基苯酚;2-N,N-二甲基氨基苯酚;儿茶酚单丁基醚;2,3-二羟基苯乙酮;连苯三酚-1,2-二甲醚;叔丁基儿茶酚;二-叔丁基硝基氧化物;二-叔戊基硝基氧化物;2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基;4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基;4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基;二甲二硫氨基甲酸铜;水杨酸铜;亚甲蓝;铁;吩噻嗪;

[0113] 3-氧代吩噻嗪;和 1,4-苯二胺。引发剂或引发剂的组合通常基于反应混合物总体积的 0.01 重量%至 5.0 重量%加入。

[0114] 本发明的聚合物(优选压敏粘合剂聚合物)可包含其他单体,以对由式(I)所示的烷基(甲基)丙烯酸酯单体的至少三个结构异构体聚合生成的聚合物的物理性质进行改性。另外,本发明的聚合物(特别是压敏粘合剂聚合物)可包含交联剂和其他添加剂(例如增粘剂或增塑剂)。在一个方面,聚合物(优选压敏粘合剂聚合物)包含下列化合物的相互聚合反应产物:(a)式(I)的仲烷基(甲基)丙烯酸酯的至少三个结构异构体;可任选地,(b) C_1 - C_{32} 链烷醇的(甲基)丙烯酸酯;可任选地,(c)酸性官能化烯键式不饱和单体;可任选地,(d)非酸性官能化的烯键式不饱和极性单体;可任选地,(e)乙烯基单体;以及可任选地,(f)多官能化(甲基)丙烯酸酯。在某些实施例中相互聚合单体包括选自 C_1 - C_{32} 链烷醇的(甲基)丙烯酸酯、酸性官能化烯键式不饱和单体、非酸性官能化的烯键式不饱和极性单体以及它们的混合物的至少一种单体,并且可任选地包括一种或多种乙烯基单体和多官能化(甲基)丙烯酸酯。在某些其他实施例中,相互聚合单体包括酸性官能化烯键式不饱和单体。

[0115] 用于形成本发明的聚合物(特别是压敏粘合剂聚合物)的组合物可以只包含式(I)所示的包含至少三个结构异构体的聚合化烷基(甲基)丙烯酸酯单体,其有时可以称为均聚物。在多个优选实施例中,该组合物包含 20 至 99.5 重量份的式(I)所示的仲烷基(甲基)丙烯酸酯的异构体的混合物,并且在更优选的实施例中,其包含 50 至 95 重量份的式(I)所示的仲烷基(甲基)丙烯酸酯的异构体的混合物,以 100 份全部单体计。

[0116] 本发明的聚合物（特别是压敏粘合剂聚合物）还可包含 C_1-C_{32} 的（甲基）丙烯酸酯单体（即， C_1-C_{32} 链烷醇的（甲基）丙烯酸酯）的相互聚合单体单元。这些通常不同的单体均来自式 (I) 所示的化合物。在一些实施例中，这些单体为 C_1-C_{24} 、 C_1-C_{18} 或 C_1-C_{12} 的（甲基）丙烯酸酯单体。适合用作 C_1-C_{32} 的（甲基）丙烯酸酯单体的单体例子包括丙烯酸或甲基丙烯酸与非叔链烷醇的酯，所述非叔链烷醇如乙醇、1- 丙醇、2- 丙醇、1- 丁醇、2- 丁醇、1- 戊醇、2- 戊醇、3- 戊醇、2- 甲基 -1- 丁醇、3- 甲基 -1- 丁醇、1- 己醇、2- 己醇、2- 甲基 -1- 戊醇、3- 甲基 -1- 戊醇、2- 乙基 -1- 丁醇、3,5,5- 三甲基 -1- 己醇、3- 庚醇、1- 辛醇、2- 辛醇、异辛醇、2- 乙基 -1- 己醇、1- 癸醇、2- 丙基庚醇、1- 十二醇、1- 十三醇、1- 十四醇、香茅醇、二氢香茅醇等等。在一些实施例中，优选的（甲基）丙烯酸酯单体是（甲基）丙烯酸与丁醇或异辛醇或它们的组合的酯，但是两种或更多种不同的（甲基）丙烯酸酯单体的组合也是合适的。

[0117] 在一些实施例中，期望 C_1-C_{32} （甲基）丙烯酸酯单体包括高 T_g 单体，其具有至少 25°C 的均聚物 T_g ，并且优选为至少 50°C 。可用于本发明的合适的高 T_g 单体例子包括但不限于：丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基苯丙烯酸苄酯、丙烯酸 3,3,5- 三甲基环己酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸丙酯以及它们的组合。

[0118] 如果存在 C_1-C_{32} （甲基）丙烯酸酯单体时，则基于 100 份全部单体计，其含量为最多 80 重量份，并且优选地为最多 45 重量份。如果存在 C_1-C_{32} （甲基）丙烯酸酯单体时，则基于 100 份全部单体计，其含量为至少 1 重量份，并且优选地为至少 5 重量份。在某些实施例中， C_1-C_{32} 的（甲基）丙烯酸酯单体基于 100 份全部单体计，其含量为 1 重量份至 45 重量份，而在其他实施例中则为 5 重量份至 45 重量份。当包含高 T_g 单体时，所述共聚物可包含最多 50 重量份，优选包含 10 至 20 重量份的该单体，以 100 重量份的 C_1-C_{32} （甲基）丙烯酸酯单体组分计。

[0119] 用于形成本发明的聚合物（特别是压敏粘合剂聚合物）的组合物还可包含酸性官能化单体，其中所述酸性官能团可以为酸本身（例如羧酸），或者部分可为其盐（例如碱金属羧酸盐）。可用的酸性官能化单体包括但不限于选自烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和膦酸以及它们的混合物的那些单体。这种化合物的例子包括选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、油酸、（甲基）丙烯酸 β - 羧乙酯、甲基丙烯酸 2- 磺乙酯、苯乙烯磺酸、2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸、乙烯基膦酸以及它们的混合物的那些。

[0120] 由于它们的可得性，酸性官能化单体一般选自烯键式不饱和羧酸（即，（甲基）丙烯酸）。当需要使用更强的酸时，酸性单体可包括烯键式不饱和磺酸和烯键式不饱和膦酸。

[0121] 如果存在酸性官能化烯键式不饱和单体时，则基于 100 份全部单体计，其含量为最多 20 重量份，优选为最多 15 重量份并且更优选为最多 10 重量份。如果存在酸性官能化烯键式不饱和单体时，则基于 100 份全部单体计，其含量为至少 0.5 重量份，优选为至少 1.0 重量份并且更优选为 1.5 重量份。在某些实施例中，酸性官能化烯键式不饱和单体基于 100 份全部单体计，其含量为 0.5 重量份至 20 重量份；在其他实施例中，其含量为 1.0 重量份至 15 重量份；在另一些实施例中，其含量为 1.5 重量份至 10 重量份。

[0122] 用于形成本发明的聚合物（特别是压敏粘合剂聚合物）的组合物还可包含极性单体。可用于本发明的聚合物的极性单体既稍具有油溶性，又具有水溶性，导致在乳液聚合中极性单体在水相与油相之间分布。如本文所用，术语“极性单体”不包括酸性官能团，并且称为“非酸性官能化的烯键式不饱和极性单体”。

[0123] 合适的此类极性单体的代表性例子包括但不限于：（甲基）丙烯酸 2-羟乙酯；（甲基）丙烯酸-4-羟丁酯；N-乙烯基吡咯烷酮；N-乙烯基己内酰胺；丙烯酰胺；单-或二-N-烷基取代的丙烯酰胺；叔丁基丙烯酰胺；二甲氨基乙基丙烯酰胺；N-辛基丙烯酰胺；聚（烷氧基烷基）（甲基）丙烯酸酯，其包括（甲基）丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、（甲基）丙烯酸 2-乙氧基乙酯、（甲基）丙烯酸 2-甲氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯和聚乙二醇单（甲基）丙烯酸酯；和烷基乙烯基醚，包括乙烯基甲醚；以及它们的混合物。优选的极性单体包括那些选自（甲基）丙烯酸 2-羟乙酯、N-乙烯基吡咯烷酮以及它们的混合物的单体。

[0124] 如果存在非酸性官能化烯键式不饱和极性单体，则基于 100 份全部单体计，其含量为最多 10 重量份。如果存在非酸性官能化烯键式不饱和极性单体，则基于 100 份全部单体计，其含量为至少 0.5 重量份。

[0125] 用于形成本发明的聚合物（特别是压敏粘合剂聚合物）的组合物还可包含一种或多种其他乙烯基单体。当使用时，可用于（甲基）丙烯酸酯聚合物的乙烯基单体包括乙烯基酯（例如，乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯）、苯乙烯、取代的苯乙烯（例如， α -甲基苯乙烯）、乙烯基卤化物以及它们的混合物。如本文所用，乙烯基单体不包括酸性官能化单体、丙烯酸酯单体和极性单体。

[0126] 如果存在乙烯基单体，则基于 100 份全部单体计，其含量为最多 5 重量份。如果存在乙烯基单体，则基于 100 份全部单体计，其含量为至少 1.0 重量份。

[0127] 对于丙烯酸类聚合物（特别是粘合剂）而言有多种交联机理，包括多官能化烯键式不饱和基团与其他单体的自由基共聚作用，以及通过诸如丙烯酸之类的官能化单体的共价或离子交联。另一种方法是使用 UV 交联剂（诸如可共聚的二苯甲酮）或后加入的光交联剂（诸如多官能化二苯甲酮和三嗪）。过去使用多种不同的材料作为交联剂，例如多官能丙烯酸酯、苯乙酮、二苯甲酮和三嗪。也可以使用高能量电磁辐射例如 γ 或电子束辐射来实现交联。在这种情况下，不需要额外的交联剂。这些机理中的一种或多种可用于本文所述的聚合物。

[0128] 为了提高涂覆的（特别是粘合剂）组合物的内聚强度，可将多官能化（甲基）丙烯酸酯掺入到可聚合单体的共混物中。多官能化（甲基）丙烯酸酯特别适用于乳液或浆液聚合。可用的多官能化（甲基）丙烯酸酯的例子包括但不限于二（甲基）丙烯酸酯、三（甲基）丙烯酸酯和四（甲基）丙烯酸酯，如 1,6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚（乙二醇）二（甲基）丙烯酸酯、聚丁二烯二（甲基）丙烯酸酯、聚氨酯二（甲基）丙烯酸酯和丙氧基化甘油三（甲基）丙烯酸酯以及它们的混合物。

[0129] 如果存在多官能化（甲基）丙烯酸酯单体，则基于 100 份全部单体计，其含量为最多 5 重量份，并且优选地为最多 1.0 重量份。如果存在多官能化（甲基）丙烯酸酯单体，则基于 100 份全部单体计，其含量为至少 0.01 重量份，并且优选地为至少 0.05 重量份。在某些实施例中，多官能化（甲基）丙烯酸酯单体基于 100 份全部单体计，其含量为 0.01 份至

5 份,而在其他实施例中则为 0.05 份至 1.0 份。

[0130] 在一些实施例中,相互聚合单体可包括:

[0131] a) 组分的最多 100 重量份、优选 20 至 99.5 重量份、更优选 50 至 95 重量份包含式 (I) 所示仲烷基(甲基)丙烯酸酯的至少三种结构异构体;

[0132] b) 0 至 80 重量份、优选 1 至 45 重量份、更优选 5 至 45 重量份的 C_1 - C_{32} 链烷醇的(甲基)丙烯酸酯;

[0133] c) 0.5 至 20 重量份、优选 1.0 至 15 重量份、更优选 1.5 至 10 重量份的酸性官能化烯键式不饱和单体;

[0134] d) 0 至 10 重量份、优选 0.5 至 10 重量份的非酸性官能化的烯键式不饱和极性单体;

[0135] e) 0 至 5 重量份、优选 1 至 5 重量份的乙烯基单体;和

[0136] f) 0 至 5 重量份、优选 0.01 至 5 重量份、更优选 0.05 至 1.0 重量份的多官能化(甲基)丙烯酸酯;

[0137] 以上均基于 100 份全部单体计。

[0138] 本文所公开的聚合物(特别是压敏粘合剂聚合物)可通过各种常规的自由基聚合方法进行制备,包括溶液聚合、辐射聚合、本体聚合、分散体聚合、乳液聚合和悬浮聚合等方法。单体混合物可包含聚合引发剂,特别是热引发剂或光引发剂,以一定类型和数量有效地使单体聚合化,如下文所述。对于光学应用,优选的是溶液聚合法、紫外聚合法和本体聚合法。其他方法可能会引入双折射率或异物,从而会影响光学性能。本发明所得的粘合剂共聚物可为无规共聚物或嵌段共聚物。

[0139] 该聚合物可通过如以下专利中公开的悬浮聚合方法进行制备: U. S. 3,691,140 (Silver); No. 4,166,152 (Baker 等人); No. 4,636,432 (Shibano 等人); No. 4,656,218 (Kinoshita); 和 5,045,569 (Delgado)。

[0140] 可用于制备本发明的(甲基)丙烯酸酯共聚物的水溶性和油溶性引发剂为在暴露于热时可产生引发单体混合物(共)聚合的自由基。对于通过乳液聚合作用来制备(甲基)丙烯酸酯聚合物而言,水溶性引发剂是优选的。合适的水溶性引发剂包括但不限于选自以下化合物的那些:过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠以及它们的混合物;氧化-还原引发剂(例如上述过硫酸盐的反应产物)和还原剂(例如那些选自焦亚硫酸钠和亚硫酸氢钠的还原剂);和 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)及其可溶盐(例如钠盐、钾盐)。优选的水溶性引发剂为过硫酸钾。合适的油溶性引发剂包括但不限于选自偶氮化合物(例如,VAZO 64(2,2'-偶氮二(异丁腈)) 和 VAZO 52(2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈))),二者均可购自杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours Co.))、过氧化物(例如,过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰)以及它们的混合物的那些引发剂。优选的油溶性热引发剂是(2,2'-偶氮二(异丁腈))。当使用引发剂时,以 100 重量份的全部单体计,其含量可为最多 1 重量份、优选为 0.05 至 1 重量份、更优选为 0.1 至 0.5 重量份。

[0141] 可聚合的混合物还可任选地包含链转移剂以控制所得聚合物的分子量。可用的链转移剂的例子包括但不限于选自四溴化碳、醇、硫醇以及它们的混合物的那些。当存在链转移剂时,优选的链转移剂为巯基乙酸异辛酯和四溴化碳。如果使用可聚合的混合物时,以 100 重量份的全部单体计,其可包含最多 0.5 重量份链转移剂、通常为 0.01 至 0.5 重量份并

且优选为 0.05 重量份至 0.2 重量份的链转移剂。

[0142] 一种典型溶液聚合法的实施方式是,向反应容器中加入单体、合适的溶剂和可选的链转移剂,加入自由基引发剂,用氮气吹扫,并保持反应容器在升高的温度(通常在 40 至 100℃的范围内)下,直到反应完成,通常为约 1 至 20 小时,这取决于批量大小和温度高低。溶剂的例子为甲醇、四氢呋喃、乙醇、异丙醇、丙酮、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲苯、二甲苯和乙二醇烷基醚。这些溶剂可单独使用或用作它们的混合物。

[0143] 在典型的光聚合方法中,可在存在光聚合引发剂(即,光引发剂)的情况下用紫外(UV)线照射单体混合物。优选的光引发剂为可以商品名 IRGACURE 和 DAROCUR 购自纽约州塔里敦的汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemical Corp., Tarrytown, NY),并且包括 1-羟基环己基苯甲酮(IRGACURE 184)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙-1-酮(IRGACURE 651)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(IRGACURE 819)、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(IRGACURE 2959)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁酮(IRGACURE 369)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮(IRGACURE 907),和 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(DAROCUR 1173)。特别优选的光引发剂是 IRGACURE 819、651、184 和 2959。

[0144] 也可利用无溶剂聚合方法来制备聚合物,所述无溶剂聚合方法如美国专利 No. 4,619,979(Kotnour 等人)和 4,843,134(Kotnour 等人)中所述的连续自由基聚合方法、美国专利 No. 5,637,646(Ellis)中所述的使用间歇式反应器的基本绝热的聚合方法、以及美国专利 No. 5,804,610(Hamer 等人)中所述对于聚合经封装的预粘合剂组合物所述的方法。

[0145] 本发明的组合物(特别是压敏粘合剂)还可包含一种或多种常规添加剂。优选的添加剂包括增粘剂、增塑剂、染料、抗氧化剂和 UV 稳定剂。此类添加剂如果(例如)不影响压敏粘合剂的优异性能,则可以使用。

[0146] 常规的(甲基)丙烯酸基粘合剂对某些基底(如某些类型的汽车油漆和低能烯属表面)不良粘附。已努力改进(甲基)丙烯酸基粘合剂的粘附力,即开发对这些类型的表面更有力的粘性;通常采用对基料丙烯酸聚合物进行增粘的方法。一般选用的增粘剂能够与用于形成 PSA 的(甲基)丙烯酸酯聚合物相混溶。合适的增粘树脂包括松香以及它们的衍生物(例如松香酯);聚萜烯和芳族改性的聚萜烯树脂;苯并呋喃-茛树脂;和烃类树脂,例如 α -蒎烯基树脂、 β -蒎烯基树脂、柠檬烯基树脂、脂族烃基树脂、芳族改性的烃基树脂、芳族烃类树脂和二环戊二烯基树脂。在某些实施例中,增粘剂为萜烯树脂、烃类树脂、松香树脂、石油树脂或它们的组合。如果需要,可采用多种增粘剂的组合。如果需要,可将这些增粘树脂氢化以降低它们对压敏粘合剂层的颜色贡献。

[0147] 各种类型的增粘剂包括酚改性的萜烯和松香酯,如可以商品名 NUROZ、NUTAC(纽卜特贸易公司(Newport Industries))、PERMALYN、STAYBELITE、FORAL(伊士曼公司(Eastman))购得的松香的甘油酯和松香的季戊四醇酯。通常来自石油脑裂解的 C5 和 C9 单体副产物的烃类树脂增粘剂也可得到,并可以商品名 PICCOTAC、EASTOTAC、REGALREZ、REGALITE(伊士曼公司(Eastman))、ARKON(荒川化学工业株式会社(Arakawa))、NORSOLENE、WINGTACK(克雷威利公司(Cray Valley))、NEVTAC LX(内维尔化学公司(Neville Chemical Co.))、HIKOTACK、HIKOREZ(可隆化学公司(Kolon Chemical))、

NOVARES(吕特格斯公司((Ruetgers N.V.))、QUINTONE(瑞翁公司(Zeon))、ESCOREZ(埃克森美孚化工公司(Exxon Mobile Chemical))、NURES 和 H-REZ(纽卜特贸易公司(Newport Industries))购得。

[0148] 由于压敏粘合剂中所用的大多数常规(甲基)丙烯酸基聚合物具有高溶解度参数,并且这些聚合物材料与许多增粘剂之间存在特定的潜在相互作用,因此可供配制人员选择的增粘剂有限。作为一类,烃基增粘剂,特别是氢化烃类树脂由于其非极性特性而通常不适合用于极性(甲基)丙烯酸基粘合剂配方中。

[0149] 松香酸基增粘剂和所选的酚改性的萜烯和 α -蒎烯基树脂在多种常规的(甲基)丙烯酸基压敏粘合剂中表现良好。然而,一些问题仍然与在这种(甲基)丙烯酸基粘合剂中所述有限范围的增粘剂的使用相关。增粘的(甲基)丙烯酸基压敏粘合剂配方常常为脱色的或黄色的。这些增粘的(甲基)丙烯酸基压敏粘合剂的黄色外观为在许多这些增粘剂中固有的不同黄色色调的直接结果。当老化和暴露于光时,该脱色可变得甚至更显著,甚至具有更浅的树脂颜色等级。不含增粘剂的(甲基)丙烯酸基粘合剂通常具有优良的老化性质。

[0150] 常规的增粘(甲基)丙烯酸基压敏粘合剂也可显得浑浊,显示出存在于许多常规丙烯酸酯压敏粘合剂组合物中的特性透明性的损失。浑浊为增粘剂和(甲基)丙烯酸基聚合物的有限的相容性或不完全的相容性的指示。降低的相容性可导致老化时粘合剂性质的劣化,如粘性的损失或降低的剥离粘附力所证实。在一些情况中,将增粘剂加入至具有(甲基)丙烯酸基单体、聚合物、低聚物和它们的任何混合物的粘合剂组合物中可为澄清的,并显得可相容。然而,在去除溶剂、固化粘合剂之后,或在老化时,粘合剂可变得浑浊,说明在增粘剂和(甲基)丙烯酸基聚合物之间的一些不相容性。

[0151] 除了增粘的(甲基)丙烯酸基粘合剂的透明度和稳定性的这些损失之外,当在本体丙烯酸类聚合反应过程中存在增粘剂时,可观察到其他有害效果。取决于增粘剂的结构,添加增粘剂的不良效果包括聚合反应的抑制或延迟,和/或(如果增粘剂充当链转移剂或链终止剂)最终聚合物结构的改变。这种效果可不利影响在这些增粘剂的存在下聚合的丙烯酸酯的性能和稳定性。链终止也可导致不希望的高残余挥发性材料。

[0152] 在许多实施例中,本发明提供了克服本领域中所述的问题的经增粘的 PSA 组合物。所述增粘剂优选选自基本上不含任何烯键式不饱和键或炔键式不饱和键的材料。在某些实施例中,增粘剂选自:氢化萜烯树脂、氢化松香树脂、酯化松香树脂、脂肪族石油树脂、芳香族石油树脂、由芳香族石油树脂加氢获得的脂环族石油树脂以及它们的组合。优选的,所用的增粘剂选自氢化的 C9 石油树脂,例如但不限于 REGALREZ 增粘剂(伊士曼公司(Eastman))或 ARKON(荒川化学工业株式会社(Arakawa))增粘剂。相对于 100 份所述(甲基)丙烯酸酯聚合物,此类“疏水性增粘剂”可以最多 150 份、优选为 20 至 150 份、更优选为 50 至 100 份的所述增粘剂的量使用。

[0153] 本发明的聚合物组合物(特别是粘合剂)可使用(例如)常规的涂覆技术涂覆到各种柔性或非柔性背衬材料上制得被粘合剂涂覆的材料。柔性基底在本文中定义为通常用作条带背衬或可具有任何其他柔性材料的任何材料。例子包括但不限于塑料薄膜,例如聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、其他聚酯(例如聚萘二甲酸乙二醇酯)、聚碳酸酯、聚甲基(甲基)丙烯酸酯(PMMA)、醋酸纤维素、三乙酸纤维素和乙基纤维

素。可使用泡沫背衬。非柔性基底的例子包括（但不限于）金属、金属化聚合物薄膜、铟锡氧化物涂覆的玻璃和聚酯、PMMA 板、聚碳酸酯板、玻璃或陶瓷片状材料。粘合剂涂覆的片状材料可采用常规已知能够与粘合剂组合物一起使用的任何制品形式，例如标签、条带、指示牌、封面、标记标志、显示组件、触摸面板等等。也可设想具有微复制表面的柔性背衬材料。

[0154] 采用改进的适用于具体基底的常规的涂覆技术，将上述组合物涂覆在基底上。例如，可以通过诸如辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂和模具涂布的方法把这些组合物施加到多种固体基底上。这些多种多样的涂覆方法可以将这些组合物按照不同厚度涂覆在基底上，从而使得这些组合物得到更广泛的应用。涂层的厚度可以有差别，但是可设想 2 至 500 微米（干燥厚度）、优选 25 至 250 微米的涂层厚度。

[0155] 本发明的粘合剂可特别用于形成对低表面能（LSE）基底的强结合。如本文中所用，低表面能基底是表面能小于 45 达因 / 厘米、更典型地小于 40 达因 / 厘米且最典型地小于 35 达因 / 厘米的基底。聚丙烯、聚乙烯（例如高密度聚乙烯或 HDPE）、聚苯乙烯和聚（甲基丙烯酸甲酯）（PMMA）包括在这种材料中。其他基底也可由于在基底的表面上有残余物（如油状残余物）或薄膜（如涂料）的原因而具有低表面能性质。然而，尽管本发明的粘合剂对低表面能表面良好结合，但本发明不局限于结合至低表面能基底，已发现本发明的粘合剂也可对更高表面能的基底（例如其他塑料、陶瓷（如玻璃）、金属）良好结合。

[0156] 取决于基底待用于的特定应用而选择基底。例如，可将粘合剂施用至片材产品（例如装饰性图形和反射性产品）、标签纸（label stock）和条带背衬。另外，可将粘合剂直接施用至基底（如汽车面板或玻璃窗口）上，使得另一基底或物体可被附接至所述面板或窗口。

[0157] 粘合剂也可以以压敏粘合剂转移条带的形式提供，其中粘合剂的至少一层设置于剥离衬垫上以用于在以后施用至持久基底。粘合剂也可作为单一涂布或双涂布的条带提供，其中粘合剂设置于持久背衬上。背衬可由塑料（例如聚丙烯（包括双轴取向的聚丙烯）、乙烯基、聚乙烯、聚酯（如聚对苯二甲酸乙二醇酯））、非织造物（例如纸、布、非织造稀松布）、金属箔、泡沫（例如聚丙烯酸类、聚乙烯、聚氨酯、氯丁橡胶）等制成。泡沫可购自各种供应商，如 3M Co.、Voltek、Sekisui 和其他。泡沫可成型为共挤出的片材，所述片材在泡沫的一侧或两侧上具有粘合剂，或者粘合剂可被层合至所述片材。当粘合剂被层合至泡沫时，可能有利的是处理表面以改进粘合剂对泡沫或对任何其他类型的背衬的粘附力。这种处理通常基于粘合剂的材料性质和泡沫或背衬的性质进行选择，并包括底漆和表面改性（例如电晕处理、表面磨耗）。另外的条带构造包括美国专利 No. 5, 602, 221 (Bennett 等人) 中所述的那些。

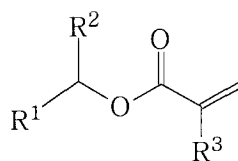
[0158] 对于单侧条带，与设置粘合剂之处相对的背衬表面的侧面通常涂布有合适的剥离材料。剥离材料是已知的，并包括例如有机硅、聚乙烯、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酸类等的材料。对于双涂布胶带，另一粘合剂层设置于与本发明的粘合剂设置之处相对的背衬表面上。另一粘合剂层可不同于本发明的粘合剂，例如，常规的（甲基）丙烯酸酯 PSA，或者其可为具有相同或不同配方的与本发明相同的粘合剂。双涂布的条带通常承载在剥离衬垫上。

[0159] 示例性实施例

[0160] 1. 一种压敏粘合剂组合物，其包含（甲基）丙烯酸酯聚合物，所述（甲基）丙烯酸酯聚合物包含相互聚合的单体，所述相互聚合的单体包括式 (I) 的仲烷基（甲基）丙烯酸

酯的至少三种结构异构体：

[0161]



(I)

[0162] 其中：

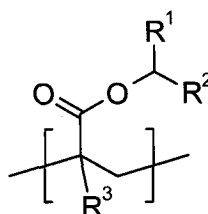
[0163] R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{30} 饱和直链烷基；

[0164] R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至31；和

[0165] R^3 为H或 CH_3 。

[0166] 2. 一种压敏粘合剂组合物，其包含（甲基）丙烯酸酯聚合物，所述（甲基）丙烯酸酯聚合物包含式（II）的基元的至少三种结构异构体：

[0167]



(II)

[0168] 其中：

[0169] R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{30} 饱和直链烷基；

[0170] R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至31；和

[0171] R^3 为H或 CH_3 。

[0172] 3. 实施例1或实施例2的压敏粘合剂，其中 R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{16} 饱和直链烷基，并且 R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至17。

[0173] 4. 实施例3的压敏粘合剂，其中 R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_6 饱和直链烷基，并且 R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至11。

[0174] 5. 实施例3的压敏粘合剂，其中 R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{16} 饱和直链烷基，并且 R^1 和 R^2 中的碳原子总数为9至17。

[0175] 6. 实施例1至5中任一项的压敏粘合剂，其中所述聚合物还包含相互聚合的单体，所述相互聚合的单体包括 C_1 - C_{32} 链烷醇的（甲基）丙烯酸酯。

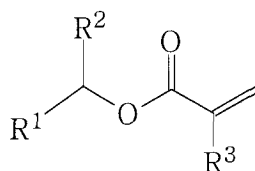
[0176] 7. 实施例1至6中任一项的压敏粘合剂，其中所述聚合物还包含相互聚合的单体，所述相互聚合的单体包括酸性官能化烯键式不饱和单体。

[0177] 8. 实施例1至7中任一项的压敏粘合剂，其中所述聚合物还包含相互聚合的单体，所述相互聚合的单体包括非酸性官能化的烯键式不饱和极性单体。

[0178] 9. 实施例1至8中任一项的压敏粘合剂，其中所述聚合物包含：

[0179] a) 20至99.5重量份的式（I）的仲烷基（甲基）丙烯酸酯或式（II）的基元的至少三种结构异构体；

- [0180] b) 0 至 80 重量份的 C_1-C_{32} 链烷醇的 (甲基) 丙烯酸酯 ;
- [0181] c) 0.5 至 20 重量份的酸性官能化烯键式不饱和单体 ;
- [0182] d) 0 至 10 重量份的非酸性官能化的烯键式不饱和极性单体 ;
- [0183] e) 0 至 5 重量份的乙烯基单体 ; 和
- [0184] f) 0 至 5 重量份的多官能化 (甲基) 丙烯酸酯 ;
- [0185] 以上均基于 100 重量份全部单体计。
- [0186] 10. 实施例 1 至 9 中任一项的压敏粘合剂, 其还包含增粘剂。
- [0187] 11. 实施例 10 的压敏粘合剂, 相对于 100 份 (甲基) 丙烯酸酯聚合物, 所述压敏粘合剂包含 20 至 150 份所述增粘剂。
- [0188] 12. 实施例 10 的压敏粘合剂, 其中所述增粘剂为萜烯树脂、烃类树脂、松香树脂、石油树脂或它们的组合。
- [0189] 13. 实施例 12 的压敏粘合剂, 其中所述增粘剂选自 : 氢化萜烯树脂、氢化松香树脂、酯化松香树脂、脂肪族石油树脂、脂环族石油树脂以及它们的组合。
- [0190] 14. 实施例 1 至 12 中任一项的压敏粘合剂, 依据实施例 1, 其中式 (I) 的烷基 (甲基) 丙烯酸酯的至少三种结构异构体通过 (甲基) 丙烯酸与具有单个不饱和基团的烯烃在氟化磺酸存在下反应制得。
- [0191] 15. 实施例 14 的压敏粘合剂, 其中式 (I) 的烷基 (甲基) 丙烯酸酯的至少三种结构异构体通过 (甲基) 丙烯酸与 α -烯烃在氟化磺酸存在下反应制得。
- [0192] 16. 实施例 1 至 15 中任一项的压敏粘合剂, 其 $T_c \leq 0^\circ\text{C}$ 。
- [0193] 17. 实施例 1 至 16 中任一项的压敏粘合剂, 依据实施例 1, 其中式 (I) 的烷基 (甲基) 丙烯酸酯的至少三种结构异构体通过 (甲基) 丙烯酸与具有单个不饱和基团的烯烃在连续工艺下反应制得。
- [0194] 18. 实施例 17 的压敏粘合剂, 其中所述连续工艺使用装有固体酸催化剂的堆积床反应器。
- [0195] 19. 实施例 1 至 18 中任一项的压敏粘合剂, 依据实施例 1, 其中式 (I) 的烷基 (甲基) 丙烯酸酯的至少三种结构异构体包括 :
- [0196] 15-85 摩尔% 的 2- 烷基 (甲基) 丙烯酸酯异构体 ;
- [0197] 5-50 摩尔% 的 3- 烷基 (甲基) 丙烯酸酯异构体 ;
- [0198] 0.5-40 摩尔% 的 4- 烷基 (甲基) 丙烯酸酯异构体 ; 和
- [0199] 0-50 摩尔% 的至少一种 5 至 15- 烷基 (甲基) 丙烯酸酯异构体 ;
- [0200] 其中摩尔百分比基于用于制备该聚合物的 (甲基) 丙烯酸酯异构体的总摩尔量计。
- [0201] 20. 一种压敏粘合剂制品, 其包括背衬上的实施例 1 至 19 中任一项的粘合剂的涂层。
- [0202] 21. 一种制备式 (I) 的仲烷基 (甲基) 丙烯酸酯的结构异构体的混合物的方法 :
- [0203]



(I)

[0204] 其中：

[0205] R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{30} 饱和直链烷基；

[0206] R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至31；和

[0207] R^3 为H或 CH_3 ；

[0208] 其中该方法包括（甲基）丙烯酸与具有单个不饱和基团的烯烃在氟化磺酸存在下反应。

[0209] 22. 实施例21的方法，其中所述氟化磺酸具有式： $\text{R}^4\text{---(CF}_2\text{---SO}_3\text{H)}_n$ ，其中n为1或2，并且 R^4 为氟、羧基、 $\text{C}_1\text{---C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{---C}_{12}$ 亚烷基、氟化 $\text{C}_1\text{---C}_{12}$ 烷基、氟化 $\text{C}_1\text{---C}_{12}$ 亚烷基、全氟醚 $\text{C}_1\text{---C}_{12}$ 杂烷基或全氟醚 $\text{C}_1\text{---C}_{12}$ 杂亚烷基。

[0210] 23. 实施例21或22的方法，其中所述氟化磺酸为三氟甲磺酸。

[0211] 24. 实施例21或22的方法，其中所述氟化磺酸为磺化四氟乙烯基含氟聚合物共聚物。

[0212] 25. 实施例21或22的方法，其中所述氟化磺酸为九氟丁磺酸。

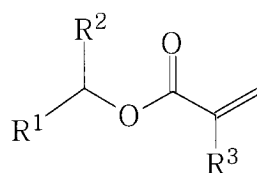
[0213] 26. 实施例21至25中任一项的方法，其中（甲基）丙烯酸与烯烃在氟化磺酸存在下的反应发生于 40°C 至 150°C 的温度下。

[0214] 27. 实施例21至26中任一项的方法，其中（甲基）丙烯酸与烯烃的反应发生在存在0.01摩尔%至10摩尔%酸的氟化磺酸的情况下。

[0215] 28. 实施例21至27中任一项的方法，其中（甲基）丙烯酸与烯烃在氟化磺酸存在下的反应在5分钟至48小时内达到平衡。

[0216] 29. 一种制备式(I)的仲烷基（甲基）丙烯酸酯的结构异构体的混合物的方法：

[0217]



(I)

[0218] 其中：

[0219] R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{30} 饱和直链烷基；

[0220] R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至31；并且

[0221] R^3 为H或 CH_3 ；

[0222] 其中，该方法涉及（甲基）丙烯酸与具有单个不饱和基团的烯烃反应，其中烯烃已经用酸进行预处理以得到烯烃异构体的混合物。

[0223] 30. 实施例29的方法，其中所述（甲基）丙烯酸与具有单个不饱和基团的烯烃的反应采用连续工艺。

[0224] 31. 实施例 30 的方法, 其中所述连续工艺使用装有固体酸催化剂的堆积床反应器。

[0225] 32. 实施例 21 至 31 中任一项的方法, 其中所述具有单个不饱和基团的烯烃为 α -烯烃。

[0226] 33. 实施例 21 至 31 中任一项的方法, 其中所述烯烃为 1-辛烯、2-辛烯、3-辛烯、4-辛烯、1-壬烯、2-壬烯、3-壬烯、4-壬烯、1-癸烯、5-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、7-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、9-二十一碳烯、1-二十二碳烯、9-二十三碳烯、1-二十四碳烯、1-二十八碳烯、1-三十碳烯或它们的混合物。

[0227] 34. 实施例 21 至 33 中任一项的方法, 其中 R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{16} 饱和烷基, 并且 R^1 和 R^2 中的碳原子总数为 7 至 17。

[0228] 35. 实施例 34 的方法, 其中 R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_6 饱和烷基, 并且 R^1 和 R^2 中的碳原子总数为 7 至 11。

[0229] 36. 实施例 34 中所述的方法, 其中 R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{16} 饱和直链烷基, 并且 R^1 和 R^2 中的碳原子总数为 9 至 17。

[0230] 37. 实施例 21 至 36 中任一项的方法, 其中式 (I) 所示的烷基(甲基)丙烯酸酯的结构异构体混合物中包含:

[0231] 15-85 摩尔%的 2-烷基(甲基)丙烯酸酯异构体;

[0232] 5-50 摩尔%的 3-烷基(甲基)丙烯酸酯异构体;

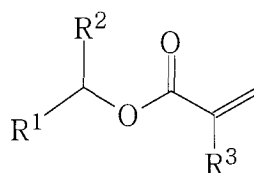
[0233] 0.5-40 摩尔%的 4-烷基(甲基)丙烯酸酯异构体; 和

[0234] 0-40 摩尔%的至少一种 5 至 15-烷基(甲基)丙烯酸酯异构体;

[0235] 其中摩尔百分比基于(甲基)丙烯酸酯异构体的总摩尔量计。

[0236] 38. 一种式 (I) 的仲烷基(甲基)丙烯酸酯的结构异构体混合物:

[0237]



(I)

[0238] 其中:

[0239] R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{30} 饱和直链烷基;

[0240] R^1 和 R^2 中的碳原子总数为 7 至 31; 和

[0241] R^3 为 H 或 CH_3 ;

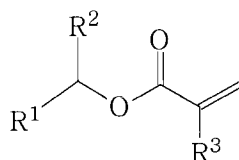
[0242] 其中 2-烷基(甲基)丙烯酸酯异构体占烷基(甲基)丙烯酸酯异构体全部混合物的 35 摩尔%以下。

[0243] 39. 一种由实例 38 的混合物制得的聚合物。

[0244] 40. 一种包含相互聚合的单体的(甲基)丙烯酸酯聚合物, 所述相互聚合的单体包括:

[0245] a) 式 (I) 的仲烷基(甲基)丙烯酸酯的至少三个结构异构体:

[0246]



(I)

[0247] 其中：

[0248] R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{30} 饱和直链烷基；[0249] R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至31；和[0250] R^3 为H或 CH_3 ；和

[0251] b) 至少一种单体,所述至少一种单体选自：

[0252] i) C_1 - C_{32} 链烷醇的(甲基)丙烯酸酯；

[0253] ii) 酸性官能化烯键式不饱和单体；

[0254] iii) 非酸性官能化的烯键式不饱和极性单体；

[0255] iv) 乙烯基单体；和

[0256] v) 多官能化(甲基)丙烯酸酯。

[0257] 41. 实施例40的聚合物,其中 R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{16} 饱和直链烷基,并且 R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至17。[0258] 42. 实施例41的聚合物,其中 R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_6 饱和直链烷基,并且 R^1 和 R^2 中的碳原子总数为7至11。[0259] 43. 实施例41的聚合物,其中 R^1 和 R^2 各自独立地为 C_1 至 C_{16} 饱和直链烷基,并且 R^1 和 R^2 中的碳原子总数为9至17。[0260] 44. 实施例40至43中任一项的(甲基)丙烯酸酯聚合物,其中所述相互聚合单体包括选自 C_1 - C_{32} 链烷醇的(甲基)丙烯酸酯、酸性官能化烯键式不饱和单体、非酸性官能化的烯键式不饱和极性单体以及它们的混合物的至少一种单体。

[0261] 45. 实施例44的(甲基)丙烯酸酯聚合物,其中所述相互聚合单体包括酸性官能化烯键式不饱和单体。

[0262] 46. 实施例45的(甲基)丙烯酸酯聚合物,其中所述相互聚合单体包括：

[0263] a) 20至99.5重量份的式(I)的仲烷基(甲基)丙烯酸酯的至少三种结构异构体；和

[0264] b) 0至80重量份的 C_1 - C_{32} 链烷醇的(甲基)丙烯酸酯；

[0265] c) 0.5至20重量份的酸性官能化烯键式不饱和单体；

[0266] d) 0至10重量份的非酸性官能化的烯键式不饱和极性单体；

[0267] e) 0至5重量份的乙烯基单体；和

[0268] f) 0至5重量份的多官能化(甲基)丙烯酸酯；

[0269] 以上均基于100重量份全部单体计。

[0270] 实例

[0271] 本发明的目的和优点通过下面的实例进一步说明,但是这些实例中所提到的具体材料及其量,以及其他条件和细节,均不应被解释为对本发明的不当限制。除非另有说明,

否则下列实例中所用的材料均购自马萨诸塞州沃德希尔阿法埃莎公司 (Alfa Aesar (Ward Hill, MA)) 或密苏里州圣路易斯西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich Company (St. Louis, MO))。

[0272] 测试方法 1: 单体和均聚物膜的差示扫描量热法 (DSC) 分析

[0273] 将大约 10mg 给定单体放置在单独的标准铝 DSC 盘 (热分析 T080715) 上, 然后将其放入差示扫描量热仪 (DSC, 特拉华州纽卡斯尔 TA 仪器公司 (TA Instruments, New Castle, DE)) 的自动采样器中。对于每个样品的分析, 将盘单独地置于 DSC 的封闭单元中的差示柱 (differential post) 之一上, 将空的参比盘置于相对的柱上。将温度升高至 55°C 并保持 10 分钟以将样品热退火, 然后以 3°C/min 将样品在 -95°C 和 55°C 之间循环两次。在热流相对于温度的扫描图中将转变确定为它们的各自峰值, 例如结晶温度 (T_c)、熔融温度 (T_m) 和玻璃化转变温度 (T_g)。通常, 结晶转变和熔融转变在样品冷却和加热时分别显示为正热流峰和负热流峰。相反, 玻璃化转变一般用加热时的图形偏移来表示, 因为超过玻璃化转变温度后, 样品的热容量会有所改变。在与热流曲线中的所述变化相关的曲线的拐点处记录玻璃化转变温度。

[0274] 对于各种单体的均聚物, 重复上述 DSC 分析过程。为了生成均聚物样品, 需将 1g 的各种丙烯酸类单体与 1 重量%的 IRGACURE 651 (新泽西州弗伦翰公园市的汽巴精化公司—巴斯夫集团下属分公司 (Ciba Spec. Chem. -a Division of BASF Corp., Florham Park, NJ)) 在棕色瓶中在磁力搅拌下混合 1 小时。然后使用注射器将 10-20mg 配制的单体加入 DSC 盘并记录其质量。然后将样品盘放入带有玻璃顶的小型充氮手套箱中, 用氮气吹扫 5 分钟, 然后将其在紫外辐射 (365nm, 大约 5mW/cm²) 下暴露 10 分钟。然后将含有均聚物的 DSC 盘装入 DSC 分析仪中, 并按照上述用于各种单体样品的相同步骤进行分析。

[0275] 测试方法 2: 对粘合剂配制的膜的目视分析

[0276] 通过将粘合剂膜分类为透明、半透明或不透明, 表征增粘和聚合的粘合剂膜的透明度。

[0277] 测试方法 3: 剥离粘合强度

[0278] 剥离粘附力是从测试面板上移除带涂层的柔韧片材料所需的力, 以一定的角度和去除速率测量。在本发明的实例中, 剥离粘附力以牛顿/经涂布的片材的宽度 (N/dm) 表示。对于每个测试, 切削 10-12 厘米 (mm) 长的大约 12.7 毫米 (mm) 宽的被粘合剂涂布的片状材料, 从所涂布的粘合剂剥离剥离层。然后将所述粘合剂带施用至测试面板的清洁面上。使用重的橡胶辊将条带施用至面板上。然后将不锈钢钢板固定到剥离测试仪 (3M90 型滑动/剥离测试仪, 俄亥俄州斯特朗斯维尔 Instrumentors 仪器公司 (Instrumentors Inc., Strongsville, OH)) 的平台上, 用机械装置推动不锈钢钢板以受控速率 (30.5cm/min) 远离测力传感器。经涂布的带的自由端回折, 使得移除角度为 180 度。将粘合剂涂布的片材的自由端附接到粘附力测试仪的水平臂上。在将粘合剂施用至基底之后立刻开始剥离测试, 而不允许构建粘附力的诱导时间。测试过程中, 负荷值读取为剥离过程中峰值最大力与最小力的平均值。每个样品进行三次剥离测试, 并进行平均以得到剥离粘附力值。

[0279] 在标准不锈钢和高密度聚乙烯 (HDPE, 明尼苏达州伊代纳国际塑料公司 (International Plastics-Edina, MN)) 的测试面板上测量每个样品的剥离粘附力。

[0280] 测试方法 4: 高温剪切强度

[0281] 粘合剂材料的剪切强度直接涉及该样品的内部强度或内聚性,并且通常通过从样品固定其上的标准平坦表面拉引粘合剂带所需要的力的量进行量化。特别地,测量就在平行于不锈钢测试面板的恒定载荷或静载荷的应力下,从测试面板拉引规定面积的粘合剂涂布的背衬材料所需的时间而言的剪切强度。

[0282] 使用涂布有大约 0.08mm 厚的粘合剂涂层的 PET 基底进行剪切测试。对于每次测试,经切削的粘合剂带施用至清洁的不锈钢面板,使得每个带的 25.4mm×12.7mm 的部分密切接触所述面板,且每个带的一个端部为自由的。将具有粘合剂带的面板保持在支架中,使得所述面板与伸展的自由端形成 180 度角,所述伸展的自由端随后通过施加一千克的悬挂砝码而被拉张。将所述支架封闭于 70℃ 的烘箱中,将试件从所述测试面板分离所消耗的时间记录为以分钟计的剪切强度。每个样品粘合剂进行两次剪切测试,并报告其平均值。

[0283] 测试方法 5:通过定量 C13 核磁共振 (NMR) 测定丙烯酸酯异构体的分布

[0284] 将 150mg 烷基丙烯酸酯、10-15mg 乙酰丙酮铬 (III) 溶于 1.2 克氘代氯仿中制得溶液,其经过滤进入 5mm NMR 管中。在带有标准的门控去偶碳参数的 500MHz 布鲁克 (Bruker) Avance 3 控制台系统上使用 10 秒延迟和 90 度碳脉冲获得定量的 C13NMR。对次甲基碳 (针对丙烯酸酯的附着点) 的吸收率进行积分,并与 2、3、4 和 5 及更高位的异构体进行比较。结果显示于下表 1 中。

[0285] 实例 1:由 1-辛烯制得的丙烯酸辛酯异构体共混物

[0286] 向 50℃ 下的 200.0 克 (g) (1.782 摩尔,1 个当量 (eq)) 1-辛烯中加入含有 145.1g (2.014 摩尔,1.13eq) 丙烯酸 (阿法埃莎公司 (AlfaAesar)) 和 5.349g (0.03564 摩尔,0.02eq) 三氟甲磺酸 (阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)) 的溶液。在 50℃ 下保持 10 分钟后,将混合物加热至 70℃ 并放热至 90℃。将混合物在一小时内冷却至 70℃,并使其在 70℃ 下保持 15 小时。向反应混合物中加入 411.3g 的 9.1 重量%的碳酸氢钠溶液 (饱和水溶液) (0.4456 摩尔,0.25eq)。将混合物搅拌 30 分钟,然后允许进行相分离。再向其中加入 411.3g 的 9.1 重量%的碳酸氢钠溶液 (饱和水溶液) (0.4456 摩尔,0.25eq) 并搅拌 30 分钟。向有机相中加入 300mg 吩噻嗪和 100mg (甲氧基对苯二酚) (MEHQ) (阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)),并对混合物进行蒸馏。第一馏分为辛烯。第二馏分 (沸点 104℃,折算压力 1-10 托) 为丙烯酸辛酯 (产率 57.6%)。向该产物中加入 100 份每一百万份 (ppm) 的对苯二酚单甲醚 (MEHQ)。

[0287] 实例 2:使用过量丙烯酸制得的丙烯酸辛酯

[0288] 向 10.0g (0.0891 摩尔,1eq) 1-辛烯和 0.00679g 二水氯化铜 (II) 中加入 19.2g (0.267 摩尔,3eq) 丙烯酸和 0.802g (0.00534 摩尔,0.06eq) 三氟甲磺酸的混合物。将混合物加热至 40℃ 保持 30 分钟,然后加热至 70℃ 并保持 15 小时。反应得到所需丙烯酸酯基于消耗的 1-辛烯计为 83% 的转化率。

[0289] 实例 3:由预先异构化的辛烯制得的丙烯酸辛酯

[0290] 在室温下向 40.0g (356 毫摩尔 (mmol)、4eq) 1-辛烯中加入 0.535g (3.56mmol, 0.04eq) 三氟甲磺酸,然后将该混合物加热至 70℃ 并保持 20 小时。向该反应混合物中加入丙烯酸 (6.42g, 89.1mmol, 1eq), 其在 80℃ 下保持 18 小时以得到所需丙烯酸酯基于消耗的丙烯酸计为 88% 的转化率。

[0291] 实例 4:由预先异构化的辛烯制得的丙烯酸辛酯

[0292] 将 30.0g (267mmol, 3eq) 1-辛烯与 0.802g (5.35mmol, 0.06eq) 三氟甲磺酸的混合物加热至 90℃ 并保持 150 分钟。NMR 分析表明, 反应混合物中含有小于 1.0% 的 1-辛烯。向该反应混合物中加入 6.42g (89.1mmol, 1eq) 丙烯酸, 并将该混合物加热至 90℃ 并保持 5 小时。待混合物冷却至室温后, 向其中加入 36.2g 的碳酸氢钠饱和水溶液 (8.28 重量%, 35.6mmol, 0.4eq)。将反应混合物搅拌 30 分钟, 然后允许其进行相分离。移除底部的水相。对残留物进行蒸馏以分离辛烯。对反应釜残留物进行蒸馏 (0.75 托, 73-76℃), 得到 4.61 克丙烯酸辛酯产物。基于消耗的丙烯酸计的产率为 75%。

[0293] 实例 5: 使用磺化四氟乙烯基含氟聚合物共聚物制得的丙烯酸辛酯

[0294] 向 3.00g (26.7mmol, 3eq) 1-辛烯与 0.6421g (8.91mmol, 1eq) 丙烯酸的混合物中搅拌加入 0.2220g (0.202mmol, 0.023eq) 的 NAFION[®] NR50 (一种得自阿法埃莎公司 (Alfa Aesar) 的磺化四氟乙烯基含氟聚合物共聚物), 将其加热至 115℃ 并保持 18 小时。NMR 分析表明, 基于消耗的丙烯酸计的丙烯酸辛酯的转化率为 66%。

[0295] 实例 6: 使用九氟丁磺酸制得的丙烯酸辛酯

[0296] 将 15.0g (134mmol, 3eq) 1-辛烯、3.21g (44.6mmol, 1eq) 丙烯酸、0.401g (1.34mmol, 0.03eq) 九氟丁烷-1-磺酸 (俄勒冈州波特兰梯希爱 (美国) 有限公司 (TCI America, Portland, OR))、0.00277g MEHQ 与 0.0034g 二水氯化铜 (II) 的混合物加热至 90℃ 并保持 2 小时。NMR 分析表明, 基于消耗的丙烯酸计的丙烯酸辛酯的转化率为 86%。

[0297] 实例 7: 使用 0.006eq 的三氟甲磺酸制得的丙烯酸辛酯

[0298] 将 15.0g (134mmol, 3eq) 1-辛烯、3.21g (44.6mmol, 1eq) 丙烯酸、0.0401g (0.267mmol, 0.006eq) 三氟甲磺酸、0.0277g MEHQ 与 0.0034g 二水氯化铜 (II) 的混合物加热至 105℃ 并保持 20 小时。NMR 分析表明, 基于消耗的丙烯酸计的丙烯酸辛酯的转化率为 83%。

[0299] 实例 8: 甲基丙烯酸辛酯

[0300] 依次向 30.0g (267mmol, 3eq) 1-辛烯中加入 0.802g (5.35mmol, 0.06eq) 三氟甲磺酸和 7.67g (89.1mmol, 1eq) 甲基丙烯酸。将混合物加热至 90℃ 并保持 6 小时。通过 NMR 分析表明, 基于消耗的丙烯酸计的产率为 81%。向反应混合物中加入 36.16g 碳酸氢钠的饱和水溶液 (8.28 重量%, 35.6mmol, 0.4eq), 并将该混合物在室温下搅拌 1 小时。移除水相, 并在 25℃ / 10-20 托的条件下对残留物进行蒸馏。使用干冰对接受器进行冷却以捕集辛烯。这可得到 14 克回收的辛烯。在 103℃ / 1.0 托的条件下对产物进行蒸馏, 得到 14.7g 甲基丙烯酸辛酯 (基于消耗的丙烯酸计的产率为 83.2%)。

[0301] 实例 9: 由 1-十二碳烯制得的丙烯酸十二烷基酯异构体共混物

[0302] 向 20.00g (0.1188 摩尔, 1eq) 处于 50℃ 的 1-十二碳烯 (阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)) 中加入含有 9.675g (0.1343 摩尔, 1.13eq) 丙烯酸和 0.3567g (0.002376 摩尔, 0.02eq) 三氟甲磺酸的溶液。须缓慢加入, 以防反应温度升高至 52℃ 以上。然后将混合物加热到 70℃ 并保持 18 小时。将反应混合物冷却至室温, 用饱和碳酸氢钠清洗并用乙酸乙酯提取。对有机层进行浓缩和蒸馏。第一馏分为 2-、3-、4-、5- 和 6- 十二碳烯的混合物。第二馏分 (沸点为 112-120℃, 减压条件下) 为十二烷基丙烯酸酯的混合物, 其总重量为 11.60g (产率 41%)。向该产物中加入 100ppm 的 MEHQ。

[0303] 实例 10: 由 1-十四碳烯制得的丙烯酸十四烷基酯异构体共混物

[0304] 向 100.0g(0.5092 摩尔,1eq) 处于 50℃ 的 1-十四碳烯(阿法埃莎公司(Alfa Aesar)) 中加入含有 41.46g(0.5754 摩尔,1.13eq) 丙烯酸和 1.528g(0.01018 摩尔,0.02eq) 三氟甲磺酸的溶液。须缓慢加入,以防反应温度升高至 70℃ 以上。然后将混合物在 70℃ 下加热并保持 16 小时。待混合物冷却至室温后,将其倾倒入水中,并用乙酸乙酯提取。使用碳酸氢钠的饱和水溶液充分清洗乙酸乙酯层,用 MgSO_4 干燥,再经过真空浓缩后得到 116 克粗产物。对粗制反应混合物样品(100.00g) 进行减压蒸馏。收集微黄色油状丙烯酸十四烷基酯馏分(51.98g),其在 40 毫托下的沸点为 70-85℃。

[0305] 实例 11:由 1-十六碳烯制得的丙烯酸十六烷基酯异构体共混物

[0306] 向 50.00g(0.2228 摩尔,1eq) 处于 50℃ 的 1-十六碳烯(阿法埃莎公司(Alfa Aesar)) 中加入含有 18.14g(0.2517 摩尔,1.13eq) 丙烯酸和 0.6687g(0.004456 摩尔,0.02eq) 三氟甲磺酸的溶液。须缓慢加入,以防反应温度升高至 70℃ 以上。然后将混合物加热到 70℃ 并保持 18 小时。将所述混合物倾倒入水中,并用乙酸乙酯提取。使用碳酸氢钠的饱和水溶液充分清洗乙酸乙酯层,用 MgSO_4 干燥,再经过真空浓缩后得到 54 克粗产物。向部分混合物(45g) 中加入吩噻嗪(0.3g),并对该混合物进行减压蒸馏。在 50℃ 和 0.2 毫托的条件下蒸馏得到烯烃的液体混合物(20.30g)。用己烷(30mL) 对无法蒸馏出的残余油状物进行稀释,并通过中性氧化铝床进行过滤,然后用己烷(250mL) 进行洗脱。然后在真空下对混合物进行浓缩,得到黄色油状丙烯酸十六烷基酯产物(21.50g)。

[0307] 实例 12:由 1-十八碳烯制得的丙烯酸十八烷基酯异构体共混物

[0308] 向 15.00g(0.05941 摩尔,1eq) 处于 50℃ 的 1-十八碳烯(阿法埃莎公司(Alfa Aesar)) 中加入含有 4.838g(0.06713 摩尔,1.13eq) 丙烯酸和 0.1783g(0.001188 摩尔,0.02eq) 三氟甲磺酸的溶液。将混合物加热至 90℃ 并保持 18 小时。将所述混合物倾倒入水中,并用乙酸乙酯提取。使用碳酸氢钠的饱和水溶液充分清洗乙酸乙酯层,用 MgSO_4 干燥,再经过真空浓缩后得到 11.86 克粗产物。使用 10 体积%溶于己烷的乙酸乙酯溶剂混合物在硅胶上柱层析对粗制反应混合物的一部分(6.00g) 进行纯化。分离得到无色油状丙烯酸十八烷基酯产物(3.16g)。

[0309] 实例 13:由经过预先异构化的 1-十二碳烯制得的丙烯酸十二烷基酯异构体共混物

[0310] 向 40.0g(0.238 摩尔,1eq) 1-十二碳烯中加入 2.675g(0.0178 摩尔,0.075eq) 三氟甲磺酸。将混合物加热至 50℃ 并保持 3 小时。向该混合物中加入 19.35g(0.2685 摩尔,1.13eq) 丙烯酸,并将该混合物加热至 50℃ 并保持 3 小时。用乙酸乙酯(100mL) 对反应混合物进行稀释,并用 54.85g 的 9.1 重量%的碳酸氢钠溶液(饱和水溶液) 对其清洗两次。加入吩噻嗪(0.04g),并在真空下对混合物进行浓缩。对混合物进行真空(大约 300 毫托) 蒸馏。在 40℃ 下收集到第一馏分,其大部分为十二碳烯异构体。在 98-100℃ (300 毫托) 下收集到第二馏分,其包含丙烯酸十二烷基酯异构体的混合物。

[0311] 实例 14:由 1-辛烯制得的丙烯酸辛酯异构体共混物

[0312] 在 0.5 英寸(in) 内径(I.D.)×18 英寸长的不锈钢反应管中加入 57gAMBERLYST 36 干催化剂材料(磺化苯乙烯二乙烯基苯共聚物)。以 1 毫升每分钟(mL min^{-1}) 的总流速(0.00443 摩尔每分钟(mol min^{-1}) 或 0.49765 克每分钟(g min^{-1}) 的 1-辛烯,0.00443 mol min^{-1} 或 0.31950 g min^{-1} 的丙烯酸) 的速度将摩尔比为 1 : 1 经过预先混合的 1-辛烯:丙

烯酸（丙烯酸包含按重量计 200ppm 的 MEHQ）送入反应器中，对应于大约 25 分钟（min）的反应物停留时间。反应器温度和压力均保持恒定，两者分别为 60℃和 0.35MPa。待三个保留时间达到稳态后，收集产物对其分析，结果发现产物中主要包含丙烯酸、辛烯异构体和丙烯酸辛酯异构体。

[0313] 将粗制反应混合物溶解于乙酸乙酯，并用碳酸氢钠的饱和溶液对其清洗，然后在减压条件下（大约 10 托）进行浓缩。在大约 1 托下对残留物进行蒸馏以得到丙烯酸辛酯（沸点（bp）为 80–84℃）。

[0314] 实例 15–16：由 1-癸烯制得的丙烯酸癸酯异构体共混物

[0315] 在 0.5 英寸内径 ×18 英寸长的不锈钢反应管中加入 57gAMBERLYST 36 干催化剂材料（磺化苯乙烯二乙烯基苯共聚物）。以 1 mL min^{-1} 的总流速（ $0.00387\text{ mol min}^{-1}$ 或 $0.54397\text{ g min}^{-1}$ 的 1-癸烯， $0.00387\text{ mol min}^{-1}$ 或 $0.27945\text{ g min}^{-1}$ 的丙烯酸）将摩尔比为 1 : 1 经过预先混合的 1-癸烯：丙烯酸（丙烯酸包含按重量计 200ppm 的 MEHQ）送入反应器中，对应于大约 25 分钟的反应物停留时间。反应器温度始终保持为 70℃（实例 15 中）或 90℃（实例 16 中）。待三个保留时间达到稳态后，收集产物对其分析，结果发现产物中主要包含丙烯酸、癸烯异构体和丙烯酸癸酯异构体的混合物。

[0316] 将粗制反应混合物（实例 15 中为 342.31g，实例 16 中为 350.39g）用乙酸乙酯（300mL）进行稀释。用碳酸氢钠饱和水溶液对混合物进行清洗，直至水层为碱性。将有机层进行真空浓缩，得到粗产物。加入双（1-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基）间苯二甲酸酯（0.1g，可按照美国专利 No. 5,574,163 实例 14 中所述制备），并在减压条件下对该混合物进行蒸馏。主要包含烯烃的第一馏分在 38–40℃、1mmHg 下收集得到（实例 15 中为 65.00g，实例 16 中为 75.00g）。包含丙烯酸酯产物的第二馏分在 75–85℃、0.3mmHg 下作为无色油状物收集得到（实例 15 中为 177.16g，实例 16 中为 157.31g）。

[0317] 实例 17–18：由 1-十二碳烯制得的丙烯酸十二烷基酯异构体共混物

[0318] 在 0.5 英寸内径 ×18 英寸长的不锈钢反应管中加入 57gAMBERLYST 36 干催化剂材料（磺化苯乙烯二乙烯基苯共聚物）。以 1 mL min^{-1} 的总流速（ $0.00345\text{ mol min}^{-1}$ 或 $0.58151\text{ g min}^{-1}$ 的 1-十二碳烯， $0.00345\text{ mol min}^{-1}$ 或 $0.24895\text{ g min}^{-1}$ 丙烯酸）将摩尔比为 1 : 1 经过预先混合的 1-十二碳烯：丙烯酸（丙烯酸包含按重量计 200ppm 的 MEHQ）送入反应器中，对应于大约 25 分钟的反应物停留时间。反应器温度始终保持为 70℃（实例 17 中）或 90℃（实例 18 中）。待三个保留时间达到稳态后，收集产物对其分析，结果发现产物中主要包含丙烯酸、十二碳烯异构体和丙烯酸十二烷基酯异构体的混合物。

[0319] 将粗制反应混合物（实例 17 中为 334.85g，实例 18 中为 339.38g）用乙酸乙酯（300mL）进行稀释。用碳酸氢钠饱和水溶液对混合物进行清洗，直至水层为碱性。将有机层进行真空浓缩，得到粗产物。加入双（1-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基）间苯二甲酸酯（0.1g），并在减压条件下对该混合物进行蒸馏。主要包含烯烃的第一馏分在 60–70℃、0.5mmHg 下收集得到（实例 17 中为 166.88g，实例 18 中为 135.44g）。包含丙烯酸酯产物的第二馏分在 95–105℃、0.3mmHg 下作为无色油状物收集得到（实例 17 中为 105.32g，实例 18 中为 125.35g）。

[0320] 实例 19–20：由 1-十四碳烯制得的丙烯酸十四烷基酯异构体共混物

[0321] 在 0.5 英寸内径 ×18 英寸长的不锈钢反应管中加入 57gAMBERLYST 36 干催化

剂材料（磺化苯乙烯二乙烯基苯共聚物）。以 1 mL min^{-1} 的总流速（ $0.00311\text{ mol min}^{-1}$ 或 $0.60996\text{ g min}^{-1}$ 的 1-十四碳烯， $0.00311\text{ mol min}^{-1}$ 或 $0.22382\text{ g min}^{-1}$ 的丙烯酸）将摩尔比为 1 : 1 经过预先混合的 1-十四碳烯：丙烯酸（丙烯酸包含按重量计 200ppm 的 MEHQ）送入反应器中，对应于大约 25 分钟的反应物停留时间。反应器温度始终保持为 70°C （实例 19 中）或 90°C （实例 20 中）。待三个保留时间达到稳态后，收集产物对其分析，结果发现产物中主要包含丙烯酸、十四碳烯异构体和丙烯酸十四烷基酯异构体的混合物。

[0322] 将粗制反应混合物（实例 19 中为 339.88g，实例 20 中为 369.58g）用乙酸乙酯（300mL）进行稀释。用碳酸氢钠饱和水溶液对混合物进行清洗，直至水层为碱性。将有机层进行真空浓缩，得到粗产物。加入双（1-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基）间苯二甲酸酯（0.1g），并在减压条件下对该混合物进行蒸馏。主要包含烯烃的第一馏分在 $80\text{--}90^{\circ}\text{C}$ 、 0.2 mmHg 下收集得到（实例 19 中为 191.00g，实例 20 中为 167.04g）。包含丙烯酸酯产物的第二馏分在 $120\text{--}127^{\circ}\text{C}$ 、 0.2 mmHg 下作为无色油状物收集得到（实例 19 中为 50.55g，实例 20 中为 98.66g）。

[0323] 实例 21-22：由 1-十六碳烯制得的丙烯酸十六烷基酯异构体共混物

[0324] 在 0.5 英寸内径 $\times$ 18 英寸长的不锈钢反应管中加入 57g AMBERLYST 36 干催化剂材料（磺化苯乙烯二乙烯基苯共聚物）。以 1 mL min^{-1} 的总流速（ $0.00282\text{ mol min}^{-1}$ 或 $0.63316\text{ g min}^{-1}$ 的 1-十六碳烯， $0.00282\text{ mol min}^{-1}$ 或 $0.20329\text{ g min}^{-1}$ 的丙烯酸）将摩尔比为 1 : 1 经过预先混合的 1-十六碳烯：丙烯酸（丙烯酸包含按重量计 200ppm 的 MEHQ）送入反应器中，对应于大约 25 分钟的反应物停留时间。反应器温度始终保持为 70°C （实例 21 中）或 90°C （实例 22 中）。待三个保留时间达到稳态后，收集产物对其分析，结果发现产物中主要包含丙烯酸、十六碳烯异构体和丙烯酸十六烷基酯异构体的混合物。

[0325] 将粗制反应混合物（实例 21 中为 371.63g，实例 22 中为 345.72g）用乙酸乙酯（300mL）进行稀释。用碳酸氢钠饱和水溶液对混合物进行清洗，直至水层为碱性。将有机层进行真空浓缩，得到粗产物。加入双（1-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基）间苯二甲酸酯（0.1g），并在减压条件下对该混合物进行蒸馏。主要包含烯烃的馏分在 $95\text{--}105^{\circ}\text{C}$ 、 0.2 mmHg 下收集得到（实例 21 中为 237.55g，实例 22 中为 180.00g）。对无法蒸馏出的残余油状物采用己烷（50mL）进行稀释，并用中性氧化铝床对其过滤，然后用己烷（300mL）进行洗脱。然后在真空下对混合物进行浓缩，得到无色油状产物（实例 21 中为 16.26g，实例 22 中为 54.43g）。

[0326] 实例 23：由十二碳烯异构体共混物制得的丙烯酸十二烷基酯异构体共混物

[0327] 在 0.5 英寸内径 $\times$ 18 英寸长的不锈钢反应管中加入 42g AMBERLYST 15 干催化剂材料（磺化苯乙烯二乙烯基苯共聚物）。在步骤 1 中，以 1 mL min^{-1} 的总流速将 1-十二碳烯送入反应器中进行异构化，对应于大约 25 分钟的反应物停留时间。反应器温度和压力均保持恒定，两者分别为 100°C 和 0.35 MPa 。待三个停留时间达到稳态后，开始收集产物。在步骤 2 中，将步骤 1 中得到的异构体化烯烃产物以 1 : 1 的摩尔比与丙烯酸（丙烯酸包含按重量计 200ppm 的 MEHQ）混合并以 1 mL min^{-1} 的总流速（ $0.00345\text{ mol min}^{-1}$ 或 $0.58151\text{ g min}^{-1}$ 的十二碳烯异构体， $0.00345\text{ mol min}^{-1}$ 或 $0.24895\text{ g min}^{-1}$ 的丙烯酸）送入相同的反应器构造和催化剂（新鲜催化剂床）中，对应于大约 25 分钟的反应物停留时间。反应器温度和压力均保持恒定，两者分别为 80°C 和 0.35 MPa 。待三个保留时间达到稳态后，收集产物对其分

析,结果发现产物中主要包含丙烯酸、十二碳烯异构体和丙烯酸十二烷基酯异构体的混合物。

[0328] 粗制反应混合物 (243.40g) 用乙酸乙酯 (300mL) 进行稀释。用碳酸氢钠饱和水溶液对混合物进行清洗,直至水层为碱性。将有机层进行真空浓缩,得到粗产物。加入双(1-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)间苯二甲酸酯 (0.02g),并在减压条件下对该混合物进行蒸馏。主要包含烯烃的第一馏分在 60-70℃、0.5mmHg 下收集得到 (118.80g)。包含丙烯酸酯产物的第二馏分在 95-105℃、0.3mmHg 下作为无色油状物收集得到 (44.55g)。

[0329] 实例 24:由十四碳烯异构体共混物制得的十四烷基丙烯酸酯异构体共混物

[0330] 在 0.5 英寸内径 × 18 英寸长的不锈钢反应管中加入 42gAMBERLYST 15 干催化剂材料(磺化苯乙烯二乙烯基苯共聚物)。在步骤 1 中,以 1mL min⁻¹的总流速将 1-十四碳烯送入反应器中实现异构化,对应于大约 25min 的反应物停留时间。反应器温度和压力均保持恒定,两者分别为 100℃和 0.35MPa。待三个停留时间达到稳态后,开始收集产物。在步骤 2 中,将步骤 1 中得到的异构体化烯烃产物以 1 : 1 的摩尔比与丙烯酸(丙烯酸包含 200ppm 的 MEHQ)混合,然后以 1mL min⁻¹的总流速 (0.00311mol min⁻¹或 0.60996g min⁻¹的十四碳烯异构体,0.00311mol min⁻¹或 0.22382g min⁻¹的丙烯酸)将该混合物加入相同的反应器构造和催化剂(新鲜催化剂床)中,对应于大约 25 分钟的反应物停留时间。反应器温度和压力均保持恒定,两者分别为 80℃和 0.35MPa。待三个保留时间达到稳态后,收集产物对其分析,结果发现产物中主要包含丙烯酸、十四碳烯异构体和丙烯酸十四烷基酯异构体的混合物。

[0331] 粗制反应混合物 (241.38g) 用乙酸乙酯 (300mL) 进行稀释。用碳酸氢钠饱和水溶液对混合物进行清洗,直至水层为碱性。将有机层进行真空浓缩,得到粗产物。加入双(1-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)间苯二甲酸酯 (0.05g),并在减压条件下对该混合物进行蒸馏。主要包含烯烃的第一馏分在 80-90℃、0.4mmHg 下收集得到 (131.28g)。包含丙烯酸酯产物和烯烃的混合物的第二馏分在 95-110℃、0.4mmHg 下收集得到 (16.63g)。包含丙烯酸酯产物的第三馏分在 120-130℃、0.4mmHg 下作为无色油状物收集得到 (13.51g)。

[0332] 表 1. 仲丙烯酸酯产物实例中所存在的异构体的比率(使用测试方法 5 测得)。

[0333]

实例	2- 异构体	3- 异构体	4- 异构体	5+- 异构体
----	--------	--------	--------	---------

[0334]

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

[0335] 比较例 1 :使用 96% H₂SO₄间歇式制备丙烯酸辛酯

[0336] 向 1.00g (0.00891 摩尔, 1eq) 加热至 50℃ 的 1-辛烯中加入含有 0.706g (0.00980 摩尔, 1.1eq) 丙烯酸和 2.00g 的 96 重量%的磺酸溶液 (18M, 0.0196 摩尔, 2.2eq) 的溶液。在 70℃ 下保持 15 分钟后, 烯烃全部被消耗完, 但仅有 30% 的产物为所需的丙烯酸酯。

[0337] 比较例 2 :使用甲磺酸间歇式制备丙烯酸辛酯

[0338] 将 15.0g (134mmol, 3eq) 1-辛烯、3.21g (44.6mmol, 1eq) 丙烯酸、0.257g (2.67mmol, 0.06eq) 甲磺酸、0.0277g MEHQ 和 0.0034g 二水氯化铜 (II) 的混合物在 105℃ 下加热并保持 22 小时, 得到丙烯酸辛酯基于消耗的丙烯酸计为 2.5% 的转化率。

[0339] 比较例 3 :使用对甲苯磺酸间歇式制备丙烯酸辛酯

[0340] 将 15.0g (134mmol, 3eq) 1-辛烯、3.21g (44.6mmol, 1eq) 丙烯酸、1.00g (5.26mmol, 0.118eq) 对甲苯磺酸 (一水合物)、0.00277g MEHQ 与 0.0034g 二水氯化铜 (II) 的混合物在 105℃ 下搅拌加热。该混合物在 30 分钟后变得均匀。混合物在 105℃ 下加热 20 小时。NMR 分析表明, 基于消耗的丙烯酸计的丙烯酸辛酯的转化率为 38%。反应混合物产生大量固体。

[0341] 比较例 4 :由 2-十二烷醇间歇式制备 2-丙烯酸十二烷基酯

[0342] 将 2-十二烷醇 (4.50g, 24mmol, 阿法埃莎公司 (Alfa Aesar))、三乙胺 (2.81g, 28mmol) 和二氯甲烷 (25mL) 的混合物在冰浴中冷却。在 30 分钟内逐滴加入丙烯酰氯 (2.52g, 28mmol, 阿法埃莎公司 (Alfa Aesar))。然后在室温下对混合物搅拌 17 小时, 再对其过滤。用乙酸乙酯 (100mL) 对混合物进行稀释, 再依次用水和饱和碳酸氢钠溶液对其清洗。对有机层进行浓缩得到粗产物, 然后使用溶于己烷的 20 体积%的乙酸乙酯通过柱层析在硅胶上对该粗产物进行进一步纯化。所获得的最终产物为微黄色油状物 (3.41g)。

[0343] 比较例 5 :由 2-十六烷醇间歇式制备丙烯酸 2-己基癸酯

[0344] 将 2-十六烷醇 (4.50g, 19mmol, 阿法埃莎公司 (Alfa Aesar))、三乙胺 (2.21g, 22mmol) 和二氯甲烷 (60mL) 的混合物在冰浴中冷却。在 30 分钟内逐滴加入丙烯酰氯 (2.02g, 22mmol, 阿法埃莎公司 (Alfa Aesar))。然后在室温下对混合物搅拌 17 小时,再对其过滤。用乙酸乙酯 (200mL) 对混合物进行稀释,再依次用氢氧化钠水溶液 (1.0M) 和盐水溶液对其清洗。对有机层进行浓缩得到粗产物,然后使用溶于己烷的 10 体积%的乙酸乙酯通过柱层析在硅胶上对该粗产物进行进一步纯化。所获得的最终产物为微黄色油状物 (3.04g)。

[0345] 后续实例中所用的其他对比单体

[0346] 丙烯酸 2-乙基己基酯 (2-EHA, 西格玛奥德里奇公司 (Aldrich)); 丙烯酸异辛酯 (IOA, 3M 公司 (3M Company)); 丙烯酸正丁酯 (nBA, 西格玛奥德里奇公司 (Aldrich)); 丙烯酸月桂酯 (LA, 西格玛奥德里奇公司 (Aldrich)); 丙烯酸十八烷基酯 (ODA, 西格玛奥德里奇公司 (Aldrich)); 和 2-丙烯酸辛酯 (2-OA, 按照美国专利 No. 7, 385, 020 的制备实例 1 中所述制得)。

[0347] 实例 25-37 和比较例 6-12 丙烯酸类单体的热性质

[0348] 使用 DSC 按照测试方法 1 中所述的步骤对丙烯酸类单体进行分析。观察并记录各种单体的结晶温度 (T_c) 和熔融温度 (T_m)。表现出 T_c 或 T_m 低于仪器检测能力 -100°C 的样品记录为 (< -100)。

[0349] 表 2 :生成的丙烯酸类单体的热性质

[0350]

实例	单体	烷基链中的 碳原子数目	异构体类 型	Tc (°C)	Tm (°C)
CE6	nBA	4	伯位	< -100	< -100
E25	E1	8	仲位共混 物	< -100	< -100
CE7	2-EHA	8	伯位	< -100	< -100
CE8	IOA	8	伯位	< -100	< -100
E26	E9	12	仲位共混 物	-66	-31
E27	E13	12	仲位共混 物	< -100	-59
E28	E17	12	仲位共混 物	-70	-72
E29	E18	12	仲位共混 物	-79	-48
E30	E23	12	仲位共混 物	-90	-54
CE9	CE4	12	仲位	-52.8	-22

[0351]

CE10	LA	12	伯位	-23.8	0.3
E31	E10	14	仲位共混物	-40.0	-17
E32	E19	14	仲位共混物	-37	-16
E33	E20	14	仲位共混物	-45	-21
E34	E24	14	仲位共混物	-60	-36
E35	E11	16	仲位共混物	-19	-6
E36	E21	16	仲位共混物	-18	-6
	E22	16	仲位共混物	-16	-7
CE11	CE5	16	仲位	-7.0	6.7
E37	E12	18	仲位共混物	-7.6	-1.8
CE12	ODA	18	伯位	24.8	30.1

[0352] 从表 2 中可以看到,与单一异构体单体体系相比,仲位丙烯酸酯共混物一般具有更低的结晶温度。此外,随着各种仲位丙烯酸酯共混物中 2- 异构体的百分比下降,这些单体的结晶温度亦随之降低。

[0353] 实例 38-52 和比较例 13-19 丙烯酸类均聚物的热性质

[0354] 实例 1 和 9-24 与比较例 4 和 5 中生成的丙烯酸类单体与若干其他市售单体被转化为均聚物,并使用 DSC 按照测试方法 1 所述的步骤对这些均聚物进行分析。观察并记录各种单体的结晶温度 (T_c) 和熔融温度 (T_m)。表现出 T_c 或 T_m 低于仪器检测能力 -100℃ 的样品记录为 (< -100)。

[0355] 表 3 :使用 DSC 生成的丙烯酸类均聚物的热性质

[0356]

实例	单体	烷基链中的 碳原子数目	异构体类 型	T _c (℃)	T _m (℃)	T _g (℃)
CE13	nBA	4	伯位	< -100	< -100	-55
CE14	2-EHA	8	伯位	< -100	< -100	-68
CE15	IOA	8	伯位	< -100	< -100	-65
E38	E1	8	仲位共混 物	< -100	< -100	-51
E39	E14	8	仲位共混 物	< -100	< -100	-50
CE16	LA	12	伯位	-7.9	3.9	否
CE17	CE4	12	仲位	-48.8	-46.1	否
E40	E9	12	仲位共混 物	-76.0	-76	-60
E41	E13	12	仲位共混 物	< -100	< -100	-61
E42	E17	12	仲位共混 物	< -100	< -100	-57
E43	E18	12	仲位共混 物	< -100	< -100	-57
E44	E23	12	仲位共混 物	< -100	< -100	-62
E45	E10	14	仲位共混 物	-40.0	-27.5	否

[0357]

E46	E19	14	仲位共混物	-40	-32	否
E47	E20	14	仲位共混物	-48	-39	否
E48	E24	14	仲位共混物	-58	-55	-59
CE18	CE5	16	仲位	1.7	5	否
E49	E11	16	仲位共混物	-18.5	-5.5	否
E50	E21	16	仲位共混物	-19	-3	否
E51	E22	16	仲位共混物	-25	-17	否
CE19	ODA	18	伯位	44	47	否
E52	E12	18	仲位共混物	-5.0	3	否

[0358] -(否)表明未观察到

[0359] 与表2所列的单体结晶温度行为类似,可以看到所形成的聚合物的T_c受到单体结构以及单体混合物中结构异构体数目的显著影响。并且,随着2-异构体在各种仲位丙烯酸酯共混物中百分比的下降,所得的聚合物的T_c和T_m亦随之降低。

[0360] 实例53-54和比较例20-21 丙烯酸辛酯基压敏粘合剂的粘合剂性质

[0361] 实例1和10-12所生成的丙烯酸类单体、2-OA、2-EHA以及LA均使用下列步骤被制成粘合剂膜。在清洁玻璃瓶中使用磁力搅拌棒混合烷基丙烯酸酯(28.5g)、0.02g IRGACURE 651(汽巴公司(Ciba))、0.3g 丙烯酸(AA,阿法埃莎公司(Alfa Aesar))与1.2g 丙烯酸羟乙酯(HEA,西格玛奥德里奇公司(Aldrich))。然后使用氮气吹扫所述玻璃瓶5分钟以去除溶解的氧气,然后用紫外光(365nm,大约5mW/cm²)对所述玻璃瓶进行处理,直至获得可涂布粘度。该步骤的目标是在室温下大约3000cP的粘度和大约10%的丙烯酸类转化率。

[0362] 然后将各种粘性样品与另外的IRGACURE 651以及光交联剂、2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧苯基)-三嗪(按照Wakabayashi等人发表于1969年Bull.Chem.Soc.Jap.(日本化学会志)第42卷第2924-2930页的论文中表4所列的第12个实例的制备方法制得)进行配制。另外,加入增粘树脂(例如松香酯基增粘剂(FORAL 85E,伊士曼公司(Eastman))或氢化脂肪族增粘剂(REGALREZ 1094,伊士曼公司(Eastman))。在一个典型的步骤中,将5g粘性单体制剂以及2.5gREGALREZ 1094增粘剂(50pph)、0.0045g(0.09pph)

IRGACURE 651 和 0.004g (0.08pph) 光交联剂 2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧苯基)-三嗪加入到棕色瓶中。然后在黑暗中旋转所述棕色瓶直至固体成分完全溶解。将所得的粘合剂制剂以 0.08mm 的涂层厚度涂布至涂底漆的 PET 膜上,并用经有机硅处理的剥离衬垫覆盖。然后将该构造物置于一排紫外灯下并使用大约 600mJ/cm² 的紫外线辐照进行固化。对于每个另外的粘合剂制剂重复该步骤。按照上述测试方法 2、3 和 4 所述,对被粘合剂涂覆的片材的透明度、剥离强度和剪切强度进行测试。

[0363] 表 4:由丙烯酸辛酯生成的 PSA 的粘合剂性质

[0364]

实例	单体	增粘剂 FORAL 85E (pph)	固化后的 外观	180°不锈 钢上的剥 离(N/dm.)	70℃下不 锈钢上的 剪切(min)
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

[0365]

CE21	2-OA	15	透明	94	N.T.
------	------	----	----	----	------

[0366] 如表 4 所示,基于实例 1 或 2-OA 的制剂的粘合剂性质无明显差异。然而,正如本文开始处所说,1-辛烯比 2-辛醇廉价得多,利用 1-辛烯可能得到一条比较廉价的制备丙烯酸类单体并最终得到性能相当但成本更低的 PSA 的制备路线。

[0367] 实例 55-60 和比较例 22-27 丙烯酸酯的粘合剂性质

[0368] 表 5:由长链丙烯酸酯实例生成的 PSA 的粘合剂性质

[0369]

实例	单体	烷基链 中的碳 原子数 目	增粘剂 REGALREZ™ 1094 (pph)	固化后 的外观	180°不锈 钢上的剥 离 (N/dm.)	180°HDP E 上的剥 离 (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

[0370] 表 5 说明, 使用本发明的单体所生成的 PSA 膜能够与高负载的非极性 REGALREZ 1094 增粘剂相容 (视觉上澄清的涂层)。此外, 这些实例在不锈钢和高密度聚乙烯 (HDPE) 上均表现出优异的剥离强度, 所述 HDPE 是一种表面能极低的基底, (甲基) 丙烯酸酯 PSA 通常很难粘附到 HDPE 上。

[0371] 将本文所引用的专利、专利文献以及出版物中的完全公开内容以引用方式全文并入本文, 就如同将它们各自单独并入本文一样。在不脱离本发明的范围和精神的前提下, 本发明的各种修改和更改对本领域的技术人员而言将是显而易见的。应该理解, 本发明不限于本文示出的示例性实施例和实例, 上述实例和实施例仅以举例的方式提出, 而且本发明的范围仅受以下所附的权利要求书的限制。