(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1914238 B
(45)授权公告日 2010.04.28

(21)申请号 200480041601.1

(22)申请日 2004.12.08

(30)优先权数据
0314505 2003.12.11 FR

(85)PCT申请进入国家阶段日
2006.08.11

(86)PCT申请的申请数据
PCT/FR2004/003153 2004.12.08

(87)PCT申请的公布数据
WO2005/066232 FR 2005.07.21

(73)专利权人 阿克马法国公司
地址 法国皮托

(72)发明人 斯蒂法妮·马格尼特
奥利维尔·格雷特
尼古拉斯·帕萨德博派特
克里斯琴·劳里切斯
诺·E·埃尔博尼亚

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 宋莉 贾静环

(51)Int.Cl.
C08F 293/00(2006.01)
C09J 153/00(2006.01)

(56)对比文件
WO 0071501 A1,2000.11.30, 权利要求 33-37、实施例 10.
WO 99/03894 A1,1999.01.28, 说明书第 16-17 页,实施例 B13-17,B27,B28,B30、权利要求 15-17.
WO 03/046032 A2,2003.06.05, 权利要求、实施例 2.

审查员 安娜

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 3 页

(54)发明名称

制备嵌段共聚物的方法和其在粘合剂组合物中的应用

(57)摘要

本发明涉及线型或星形嵌段共聚物、它们的制备方法和它们在粘合剂组合物中的应用,例如是用作压敏粘合剂。本发明的共聚物是用硝基氧通过受控自由基聚合制备的;它们具有至少一个Tg小于0℃的软嵌段和至少一个Tg大于室温的硬嵌段。

CN 1914238 B

1. 粘合剂组合物，包括：

- 占组合物总重 15 ～ 50wt％的至少一种对应于下式的嵌段共聚物：

$I-(B)_n-(A)_m$

其中

n 为大于或等于 1 的整数，

m 为小于或等于 n 的整数，

B 为通过共价键直接键合于核心 I 的聚合物嵌段，其通过单体混合物 B_0 的聚合来获得，该单体混合物 B_0 包含：

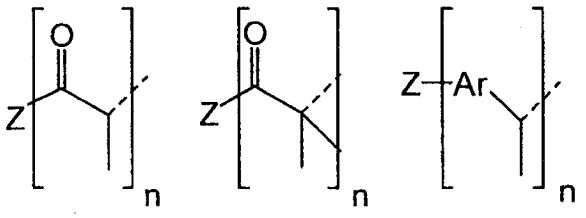
-92 ～ 98wt％的至少一种单体 B_1，选自线型或支化的丙烯酸 C_1 ～ C_{12} 烷基酯，

-2 ～ 8wt％的至少一种单体 B_2，选自酸和它们的衍生物，所述酸和它们的衍生物选自丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的盐，

A 为通过共价键直接结合于 B 嵌段的聚合物嵌段，其通过单体混合物 A_0 的聚合来获得，该单体混合物 A_0 包含：

-95 ～ 100wt％的至少一种单体 A_1，选自甲基丙烯酸类单体、苯乙烯单体和它们的衍生物，

-0 ～ 5wt％的至少一种单体 A_2，选自酸和它们的衍生物，所述酸和它们的衍生物选自丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的钠盐或钾盐，核心 I 为对应于下式之一的有机基团：



Ia　　Ib　　Ic

其中，Ar 表示取代的芳族基团，并且 Z 为摩尔质量大于或等于 14 的多官能有机或无机基团，

- 占组合物总重 35 ～ 50wt％的至少一种增粘树脂，

- 占组合物总重 10 ～ 30wt％的至少一种增塑剂。

2. 粘合剂组合物，包括：

- 占组合物总重 15 ～ 50wt％的至少一种对应于下式的嵌段共聚物：

$I-(B)_n-(A)_m$

其中

n 为大于或等于 1 的整数，

m 为小于或等于 n 的整数，

B 为通过共价键直接键合于核心 I 的聚合物嵌段，其通过单体混合物 B_0 的聚合来获得，该单体混合物 B_0 包含：

-90 ～ 100wt％的至少一种单体 B_1，选自线型或支化的丙烯酸 C_1 ～ C_{12} 烷基酯，

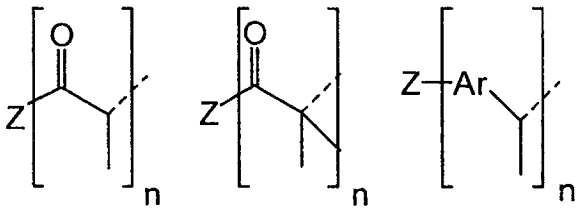
-0 ～ 10wt％的至少一种单体 B_2，选自酸和它们的衍生物，所述酸和它们的衍生物选自丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的盐，

A 为通过共价键直接结合于 B 嵌段的聚合物嵌段，其通过单体混合物 A_0 的聚合来获得，

该单体混合物 A_0 包含：

-95 ～ 98wt％的至少一种单体 A_1，选自甲基丙烯酸类单体、苯乙烯单体和它们的衍生物，

-2 ～ 5wt％的至少一种单体 A_2，选自酸和它们的衍生物，所述酸和它们的衍生物选自丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的钠盐或钾盐，核心 I 为对应于下式之一的有机基团：



Ia Ib Ic

其中，Ar 表示取代的芳族基团，并且 Z 为摩尔质量大于或等于 14 的多官能有机或无机基团，

- 占组合物总重 35 ～ 50wt％的至少一种增粘树脂，

- 占组合物总重 10 ～ 30wt％的至少一种增塑剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于所述多官能有机基团选自下列基团：1，2- 乙二氧基、1，3- 丙二氧基、1，4- 丁二氧基、1，6- 己二氧基、1，3，5- 三（2- 乙氧基）三聚氰酸、多氨基胺基团、多硫代氧基、膦酸酯基团或多膦酸酯基团。

4. 根据权利要求 3 的组合物，其中所述多氨基胺基团为 1，3，5- 三（2- 乙基氨基）三聚氰酸。

5. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于所述多官能无机基团选自式 $M^{n+}O^{-}_{n}$ 的络合物，其中 M 为镁、钙、铝、钛、锆、铬、钼、钨、锰、铁、钴、镍、钯、铂、铜、银、金、锌、或锡原子。

6. 根据权利要求 1 的组合物，特征在于 B_2 为丙烯酸。

7. 根据权利要求 2 的组合物，特征在于 A_2 为甲基丙烯酸。

8. 根据述权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于 B 嵌段占所述共聚物总重的 50 ～ 95wt％。

9. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于 B 嵌段的 Tg 小于 0℃。

10. 根据权利要求 9 的组合物，其中 B 嵌段的 Tg 小于 -30℃。

11. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于 B 嵌段的重均质量为 2000 ～ 300000g/mol，并且多分散指数为 1 ～ 3。

12. 根据权利要求 11 的组合物，其中 B 嵌段的重均质量为 10000 ～ 200000g/mol。

13. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于 A 嵌段的 Tg 大于室温。

14. 根据权利要求 13 的组合物，其中 A 嵌段的 Tg 大于 90℃。

15. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于该增塑剂选自偏苯三酸酯类型的油，或者环烷烃油。

16. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于该增粘树脂选自基于松香、松香酯、多萜烯、羟基化聚酯、萜烯苯乙烯、季戊四醇萜烯或萜烯苯酚的树脂。

17. 根据权利要求 1 ～ 16 中任一项的组合物在制备胶带或标签上的用途。

18. 包含根据权利要求 1 ～ 16 中任一项的粘合剂组合物的胶带和标签。

19. 一种制备权利要求 1-14 中任一项限定的共聚物 $I-(B)_n-(A)_m$ 的方法，通过下列线路的受控自由基聚合来制备：

在烷氧基胺和用于控制聚合的试剂的存在下，在 60 ～ 150℃的温度下，聚合混合物 B_0 直到转化率达到 90%，

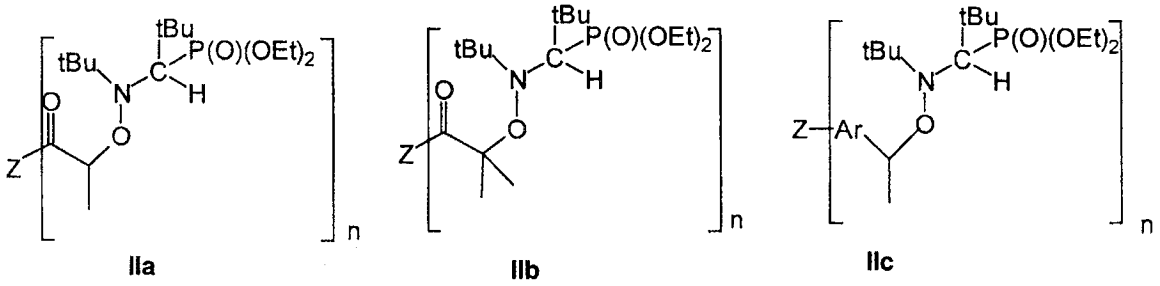
去除一部分或全部未反应的单体 B_0，

添加并聚合混合物 A_0，

去除全部未反应的单体，并回收所形成的共聚物，

在压力小于 60 毫巴、产物温度大于 150℃并且混合器出口流速为 1 ～ 15kg/h 下，通过混合器 - 干燥器来进行所述回收。

20. 根据权利要求 19 的方法，特征在于烷氧基胺选自对应于下式之一的化合物：



IIa　　IIb　　IIc

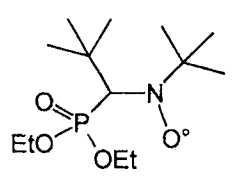
其中，Z 为摩尔质量大于或等于 14 的多官能有机或无机基团。

21. 根据权利要求 20 的方法，特征在于所述多官能有机基团选自下列基团：1,2- 乙二氧基、1,3- 丙二氧基、1,4- 丁二氧基、1,6- 己二氧基、1,3,5- 三 (2- 乙氧基）三聚氰酸、多氨基胺基团、多硫代氧基、膦酸酯基团或多膦酸酯基团。

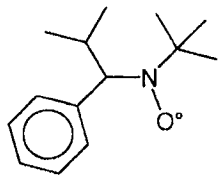
22. 根据权利要求 21 的方法，其中所述多氨基胺基团为 1,3,5- 三 (2- 乙基氨基）三聚氰酸。

23. 根据权利要求 20 的方法，特征在于所述多官能无机基团选自式 $M^{n+}O^-_n$ 的络合物，其中 M 为镁、钙、铝、钛、锆、铬、钼、钨、锰、铁、钴、镍、钯、铂、铜、银、金、锌、或锡原子。

24. 根据权利要求 19 ～ 23 中任一项的方法，特征在于该用于控制聚合的试剂选自硝基氧 X1 和 X2：



X1



X2。

制备嵌段共聚物的方法和其在粘合剂组合物中的应用

[0001] 本发明涉及粘合剂配方领域，特别地涉及热熔压敏粘合剂配方领域，并且更特别地涉及基于嵌段共聚物的粘合剂配方领域。

[0002] 本发明公开了嵌段共聚物，它们的通过烷氧基胺控制的自由基聚合制备方法，和它们在粘合剂配方中的应用。

[0003] 通常，热熔压敏粘合剂配方（通常表示为HMPSA配方），例如在胶带和标签中用的，在它们的应用（热稳定性、粘度等）和它们的物理性能（附着力、粘着、耐温性等）之间必须具有兼顾的性能。使用HMSPA粘合剂的胶带目前已经制备了超过50年之久。

[0004] HMSPA粘合剂配方通常由聚合物、增粘树脂和油组成。通过调节整个配方（组份种类和百分含量）使得符合给定应用的规定。在这些配方中，增粘树脂和油的使用可以同时调整性能，同时也降低了配方的总成本，因为聚合物通常是最昂贵的化合物。

[0005] 依据现有技术，例如参见Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry，第五版(1995)，卷A26，第659-660页，HMPSA优选基于SIS（苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯）和SBS（苯乙烯-丁二烯-苯乙烯）嵌段共聚物。

[0006] 在通式结构为A-B-A的这些聚合物中，A嵌段通常为玻璃化转变温度(Tg)大于0℃且优选大于60℃的热塑性类型，并且B嵌段为Tg小于0℃、优选小于-30℃的弹性体类型。

[0007] 成功制备HMPSA的一个关键参数是，一方面控制增粘树脂和/或油与另一方面嵌段共聚物之间的相容性，使得这些添加剂能够被混合，并且这样能选择性地改性每个嵌段。实际上，市面上存在的多数产品正是出于能够改进苯乙烯嵌段或异戊二烯或丁二烯嵌段的目的而开发出来的。

[0008] 通常，HMPSA配方包括15%～40%的聚合物、余量由增粘树脂和增塑剂组成。

[0009] 如专利US 6313041中所述，其涉及HMPSA、SBS和SIS，存在的缺点是对于热和紫外线(UV)辐射不稳定。

[0010] 因此已开发出新型的ABA嵌段共聚物，其中B嵌段由丙烯酸烷基酯组成。作为弹性体相的这种类型单体的优点在于，由于没有双键而具有更好的热稳定性和更好抗UV辐射性能，并且由于更大的极性而具有更好的附着力。

[0011] 这样的共聚物的例子公开在专利EP 0 349 270 B1中。所述聚合物通过在引发-转移-终止剂(iniferter)存在下的自由基聚合来制备。应指出的是，在该文献中给出的所有实施例均涉及包含最小为75%的B相的产物。

[0012] 在苯乙烯和丙烯酸烷基酯单体，特别是丙烯酸丁酯单体，的溶解度参数相似的条件下，特别难以配制出A-B-A嵌段共聚物，其中A嵌段基本上基于聚苯乙烯并且B嵌段基于聚（丙烯酸丁酯）。这是因为，为了避免嵌段之间的混溶并且由此丧失HMPSA的特征性能，特别重要的是全面控制制备共聚物的方法，使之能够实现最佳的相分离。也特别重要的是，适当选择加到配方中的添加剂，例如增粘树脂和增塑剂，以达于选择地改性A嵌段或B嵌段的目的。草率地选择添加剂会导致其与A和B嵌段的不混溶，或者反而与B嵌段和/或A嵌段的高混溶性，结果将失去相分离并且由此导致粘合剂配方较差的最终效果。

[0013] Nitto Denko Corp. 的文献 JP2001288442 公开了 ABA 共聚物的合成方法，其中 A 嵌段由苯乙烯组成，且 B 嵌段由在溶解系数上具有足够大差别以在合成期间实现良好相分离的丙烯酸酯组成。在该文献中采用的自由基聚合方法是一种 ATRP（原子转移自由基聚合）类型的方法。该方法包含使用金属衍生物作为需要加入到制备所述聚合物的方法中的控制剂，并且在聚合结束时使用了另外的纯化步骤以除去存在于反应介质中的痕量金属。也应指出的是，该文献与为了获得粘合剂类型 HMPSA 的聚合物的配制无关。

[0014] 本申请公司在寻找解决上述问题的同时，已经发现了一种粘合剂组合物具有相对有益的应用性能组合并构成了一种良好的解决方案，该粘合剂组合物是基于具有清楚定义的构造和清楚定义的化学结构的嵌段共聚物（如后述那些共聚物）、和特别良好匹配的增粘树脂与特别良好匹配的油。

[0015] 因此，本发明的第一个主题是对应于下列通式的嵌段共聚物：

[0016] $I-(B)_n-(A)_m$

[0017] 其中，n 为大于或等于 1 的整数，m 为小于或等于 n 的整数，B 为通过共价键直接键合于核心 I 的聚合物嵌段，并且 A 为通过共价键直接结合于 B 嵌段的聚合物嵌段。这样，n 个 B 嵌段通过它们的一个端基连接核心 I，并且 n 个 B 嵌段中的 m 个嵌段通过它们的其它端基连接 A 嵌段。

[0018] B 嵌段可通过单体混合物 (B_0) 的聚合来获得，该单体混合物包含：

[0019] -90 ～ 100wt％的至少一种选自线型或支化的丙烯酸 $_C1$ ～ C_{12} 烷基酯的单体 (B_1)，

[0020] -0 ～ 10wt％的至少一种选自酸和它们的衍生物的单体 (B_2)，例如丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的盐，

[0021] A 通过单体混合物 (A_0) 的聚合来获得，该单体混合物包含：

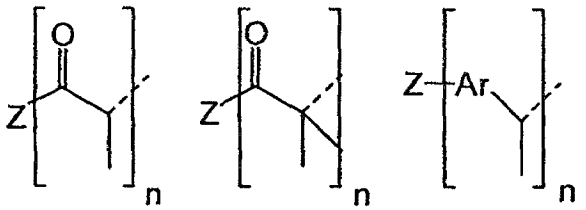
[0022] -95 ～ 100wt％的至少一种选自甲基丙烯酸类单体、苯乙烯单体和它们的衍生物的单体 (A_1)，

[0023] -0 ～ 5wt％的至少一种选自酸和它们的衍生物的单体 (A_2)，例如丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的钠盐或钾盐，

[0024] 核心 (I) 为具有 n（大于或等于 1）个碳原子的有机基团，B 嵌段通过这些碳原子的一个化合价与该碳原子相连。

[0025] I 对应于下列分子式 Ia、Ib 和 Ic 中的任一项：

[0026]



Ia Ib Ic

[0027] Ia、Ib 和 Ic 由后面描述的相应烷氧基胺（分子式 II）的热分解获得，其中 Ar 表示取代的芳族基团，并且 Z 为摩尔质量大于或等于 14 的多官能有机或无机基团。Z 与分子式 Ia 中丙烯酰基类的 n 个官能团、与分子式 Ib 中甲基丙烯酰基类的 n 个官能团和与分子式 Ic 中苯乙烯类的 n 个官能团相连。作为本发明范围的非限定性实例，Z 可以为多烷氧基，

特别是二烷氧基基团，如 1,2- 乙二氧基、1,3- 丙二氧基、1,4- 丁二氧基、1,6- 己二氧基、或 1,3,5- 三 (2- 乙氧基) 三聚氰酸 ；多氨基胺基团，如聚乙烯胺或 1,3,5- 三 (2- 乙基氨基) 三聚氰酸 ；多硫代氧基 (polythioxy) ；或膦酸酯或多膦酸酯基团。Z 也可以为无机基团，例如有机金属络合物，如 $M^{n+}O^{-}_{n}$ ；氧原子的第二化合价对应于出现在 Z 和丙烯酰基、甲基丙烯酰基和苯乙烯基之间的化学键。M 可以为镁、钙、铝、钛、锆、铬、钼、钨、锰、铁、钴、镍、钯、铂、铜、银、金、锌、或锡原子。

[0028] 根据本发明的优选方式，B_0 包含 ：92 ～ 98wt％的单体 B_1 和 2 ～ 8wt％的单体 B_2。

[0029] B_2 优选为丙烯酸。

[0030] 依据另一种实施方式，A_0 包含 ：95 ～ 98wt％的单体 A_1 和 2 ～ 5wt％的单体 A_2。

[0031] A_2 优选为甲基丙烯酸。

[0032] 单体酸和 / 或酸的盐的存在，对于改进本发明粘合剂组合物的某些性能、特别是改进附着力来说是必不可少的，而且也用于增加包含这种单体的嵌段的 Tg，并且由此增加嵌段共聚物的多种嵌段之间在溶解系数上差别。

[0033] 所结合的嵌段 B 占所述共聚物总重的 50 ～ 95wt％。

[0034] B 嵌段为具有弹性体特性的聚合物嵌段，也就是说其具有小于室温并且优选小于 -30℃的玻璃化转变温度 (Tg) ；此外 B 嵌段重均质量 (weight-average mass) 为 2000 ～ 300000g/mol，优选为 10000 ～ 200000g/mol，并且多分散指数为 1 ～ 3。

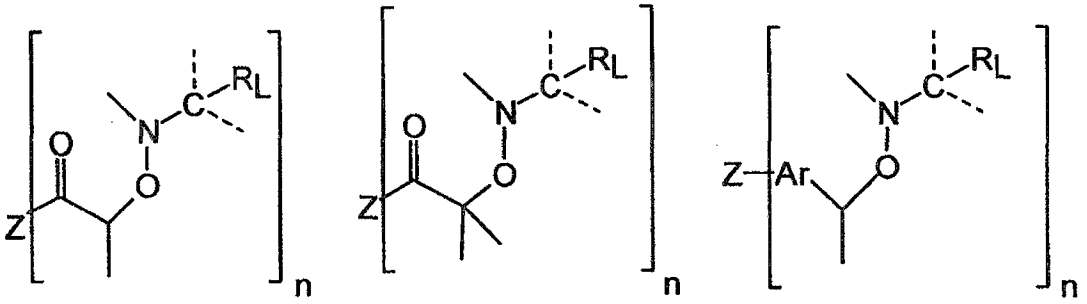
[0035] A 嵌段为具有热塑性特性的聚合物嵌段，也就是说其具有高于室温并且优选高于 90℃的 Tg。

[0036] 嵌段共聚物 $(A)_m$-$(B)_n$-I 的重均分子量 (Mw) 为 80000g/mol ～ 300000g/mol。

[0037] 可以依据后面描述的受控自由基聚合方法来制备本发明的共聚物。该方法是一种公知的方法 ；但是，由于共聚物的弹性体特性，仍然非常难以、甚至不可能在制备周期之后以适用于后续应用的方式来将其回收。为了解决这个问题，本申请公司通过在制备管线上引入“混合器 - 干燥器”类型的装置优化了该合成方法 ；这种装置在阴离子聚合技术中是众所周知的，但是由于一些偏见、特别是“混合物 - 干燥器”必定不能或者在任何情形中不能用于处理具有强弹性体特性和高粘度 (后者是由于在循环结束时有少量的挥发物但也由于本发明嵌段共聚物的成分和构造) 的产物的偏见，因而其从未被提议或建议用于如本发明这样的方法中。

[0038] 由此，制备方法包括 ：通过烷氧基胺型引发剂引发 B 嵌段所必须的单体或多个单体的聚合，可选地混入硝基氧。本发明引发剂的选择是成功制备材料必不可少的 ；这是因为，这些引发剂可以控制嵌段共聚物臂 (arms) 的数目和其满意的先后顺序。后一种特性取决于通过引发的烷氧基胺的分解而制备的硝基氧控制剂的选择。依据本发明而选择的烷氧基胺引发剂的通式如下 ：

[0039]



IIa IIb IIc

[0040] 其中，

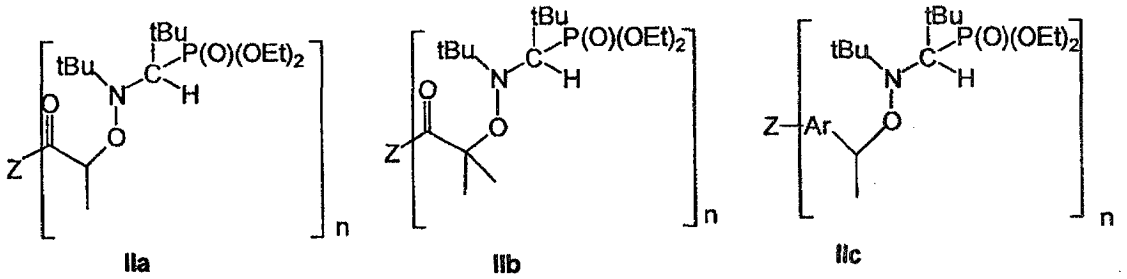
[0041] Z 具有上述相同的含义，并且在相对于 NO 键的 α 位置上的碳原子带有至少一个摩尔质量大于或等于 14g/mol 的有机基团 R_L。α 位置上氮原子或碳原子的其它化合价带有有机基团，如线型或支化烷基基团，如叔丁基或异丙基，其可选地被取代，如 1,1- 二甲基 -2- 羟基乙基、氢原子或芳环，如可选地被取代的苯基。

[0042] 基团 R_L 摩尔质量大于 14，其可以包含磷酰基和 / 或芳环。

[0043] 通常，依据本发明的烷氧基胺为描述于专利申请 EP 1 178 955 中所公开的那些。

[0044] 本发明的优选烷氧基胺为对应于下列分子式的那些：

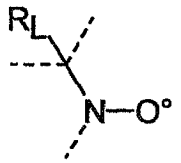
[0045]



IIa IIb IIc

[0046] 这些分子 II 与对应于通式的硝基氧相连：

[0047]



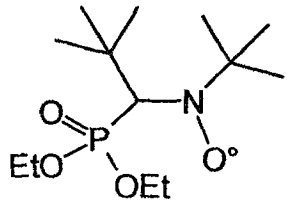
X

[0048] R_L 和连接于氮原子和相对于氮原子的 α 位置上碳原子的基团具有如上所述相同含义。

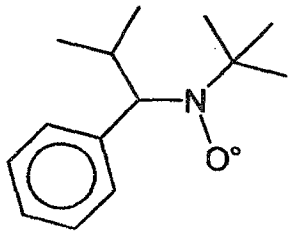
[0049] 大于或等于 1 的整数 n 的选择，特别能够在最终材料中提供非常高含量的嵌段共聚物，在形成 A 之后未反应的 B 嵌段的存在是有限的。

[0050] R_L 的选择特别重要，以使得在形成 B 期间提供良好的聚合控制，其可以在再次引发 A 期间保持 B 的高反应性。优选的是提出下列两种硝基氧 X1 和 X2：

[0051]



X1



X2

[0052] X1 在以下用 SG1 来表示。

[0053] 这样制备方法包括：首先在分子式 II 引发剂和任选地添加量的化合物 X 的存在下，在 60 ～ 150℃、优选为 80 ～ 120℃的温度下，在 1 ～ 10 巴、优选为 1.5 ～ 5 巴的压力下，聚合 B 嵌段。聚合可以在存在或不存在溶剂或者在分散的介质中进行。在 90％转化率之前停止聚合。依据与合成方法相关的设备，选择蒸发或不蒸发 B 嵌段的残余单体。随后添加一定量用于 A 嵌段的单体。在类似于 B 嵌段的条件下进行 A 嵌段的聚合。将 A 嵌段的聚合物继续到目标转化率。在脱挥发掉残余单体和 / 或残余溶剂之后，在混合器 - 干燥器类型的回收装置中，于压力小于 60 毫巴、产物温度大于 150℃并且混合器出口流速为 1 ～ 15kg/h 下，回收该产物。在最优的温度、压力和流速条件下，干燥聚合物的残余挥发物含量小于 1000ppm。

[0054] 上述本发明的共聚物用于粘合剂配方，特别是用于压敏粘合剂配方。

[0055] 本发明的一个主题是一种粘合剂组合物，其包含：

[0056] - 占组合物总重 15 ～ 50wt％的至少一种上述嵌段共聚物，

[0057] - 占组合物总重 35 ～ 50wt％的至少一种增粘树脂，

[0058] - 占组合物总重 10 ～ 30wt％的至少一种增塑剂。

[0059] 依据本发明的粘合剂组合物可以通过任意合适的设备共混各种化合物和任选的添加剂来获得，例如通过在熔化器中在温度为 150℃～ 170℃下简单地混合。

[0060] 依据本发明，所使用的油优选为偏苯三酸酯类型的油如偏苯三酸三辛酯，或者主要为环烷烃油 (predominantly naphthenic oils) 如来自 Shell 的 CatenexN956。在某些条件下，并不建议使用石蜡型 (典型地为来自 Exxon-Mobil 的 Primol 352) 或液态聚丁烯型 (典型地为 Napvis 10) 的油，因为它们与共聚物不相容并且会从二元共混物中渗出。

[0061] 依据本发明，所使用的增粘树脂为基于松香的树脂如 Foral AX 树脂，或基于松香酯的树脂如 Foral F85，以纯单体名称而公知的树脂如 Krystallex F85，多萜烯树脂如来自 DRT 的 Dercolyte A 115，羟基化聚酯树脂 (典型地为来自 DRT 的 Reagem 5110)，萜烯苯乙烯树脂 (典型地为来自 DRT 的 Dercolyte TS 105)，季戊四醇萜烯树脂 (典型地为 Dertoline P2L)，或基于萜烯苯酚的树脂 (典型地为来自 DRT 的 Dertophene T105)。

[0062] 本发明的组合物可以用作卫生、木材、捆扎、包装、带和标签领域中和乳香 (mastic) 中的压敏或非压敏粘合剂。

[0063] 下列实施例阐述了本发明，但是其并不限定本发明的范围。

[0064] 下表中给出了通过权利要求的方法获得的一些共聚物品种的实例：

[0065]

	烷氧基胺的种类	共聚物的结构	共聚物中 B/A 的重量组成	共聚物的 Mn
OB9	IIb，n = 2	A-B-A B = p(BuA) A = p(S)	62/38	158600
1A26	IIc，n = 3	A-B-A A B = p(BuA-r-AA) A = p(S)	73/27	90700
1A01	IIb，n = 2	A-B-A B = p(BuA) A = p(S)	70/30	97850
1A06	IIb，n = 2	A-B-A B = p(BuA) A = p(S)	68/32	99780
2A13	IIb，n = 2	A-B-A B = p(BuA) A = p(S-r-AA)	66/44	69580
2A25	IIb，n = 2	A-B-A B = p(BuA) A = p(S-r-AA)	76/24	56490
2A08	IIb，n = 2	A-B-A B = p(BuA-r-AA) A = p(S)	64/36	96240
2A09	IIb，n = 2	A-B-A B = p(BuA-r-AA) A = p(S)	59/41	56100

[0066] p(BuA) 聚（丙烯酸丁酯）

[0067] p(S) 聚（苯乙烯）

[0068] p(BuA-r-AA) 聚（丙烯酸丁酯－无规共聚－丙烯酸）

[0069] p(S-r-AA) 聚（苯乙烯－无规共聚物－甲基丙烯酸）

实施例

[0070] 1.OB9 的制备方法：BuA/S 线型嵌段共聚物的合成和回收：在本体条件下进行热塑性嵌段的合成。

[0071] 在 40℃下将 118kg 丙烯酸丁酯引入 500L 装有夹套（含水乙二醇溶液）的反应器中并加热。在 80℃下，引入 463g 烷氧基胺 nb 在乙苯中的 50％溶液和 125g 对应于分子式 X1 的硝基氧 SG1 在乙苯中的 10％溶液。随后保持温度在 115℃下 4.5 小时，直到丙烯酸丁酯转化率达到 50％。随后在 75℃和 200 ～ 300 毫巴下去除残余单体。在脱挥发物并回到 60℃之后，将 100kg 苯乙烯引入反应器中。随后将温度调节到 110℃并控制 2 小时，直到 25％的单体已经被聚合。一旦达到所期望的转化率，就在 114℃下将阻聚剂 (OH-Tempo) 的溶液添加到反应介质中，并且随后将反应器冷却到 60℃。随后通过齿轮泵将溶液转移到 270L 的储存罐中。借助齿轮泵将溶液从储存罐中通过被加热到 60℃的转移管线连续地送到混合器－干燥器中，以避免由于在低温下聚合物溶液的高粘度而导致的任何积垢问题。使用混合器－干燥器时的最佳操作条件是，出口流速为 5 ～ 10kg/ 小时，温度为 180℃，压力为 10 毫巴（绝对值）。随后，在造粒之前，以在冷却糟中被冷却的束带形式回收干燥的聚合物。

[0072] 2.1A26 的制备方法：BuA/S 星形嵌段共聚物的合成和回收：在本体条件下进行热塑性嵌段的合成。

[0073] 在 40℃下将 153kg 丙烯酸丁酯引入 500L 装有夹套（含水乙二醇溶液）的反应器中并加热。在 80℃下，引入 902g 烷氧基胺 IIc 在乙苯中的 50％溶液和 150g 硝基氧 SG1 在乙苯中的 10％溶液。随后保持温度在 114℃下 3.5 小时，直到丙烯酸丁酯转化率达到 45％。随后在 75℃和 200 ～ 300 毫巴下去除残余单体。在脱挥发物并回到 60℃之后，将 120kg 苯乙烯引入反应器中。随后将温度调节到 110℃并控制 1 小时，直到 25％的单体已经被聚合。一旦达到所期望的转化率，就在 114℃下将阻聚剂 (OH-Tempo) 的溶液添加到反应介质中，并且随后将反应器冷却到 60℃。随后通过齿轮泵将溶液转移到 270L 的储存罐中。以与 OB9 制备实施例中所描述的方式相同的方式来回收干燥形态（颗粒）的共聚物。

[0074] 3 和 4.1A01 和 1A06 的制备方法：BuA/S 线型嵌段共聚物的合成和回收：在本体条件下进行热塑性嵌段的合成。

[0075] 在 40℃下将 149kg 丙烯酸丁酯引入 500L 装有夹套（含水乙二醇溶液）的反应器中并加热。在 80℃下，引入 760g 烷氧基胺 IIb 在乙苯中的 50％溶液和 206g 硝基氧 SG1 在乙苯中的 10％溶液。随后保持温度在 114℃下 4.5 小时，直到丙烯酸丁酯转化率达到 50％。随后在 75℃和 200 ～ 300 毫巴下去除残余单体。在脱挥发物并回到 60℃之后，将 120kg 苯乙烯引入反应器中。随后将温度调节到 110℃并控制 2 小时，直到 25％的单体已经被聚合。一旦达到所期望的转化率，就在 114℃下将阻聚剂 (OH-Tempo) 的溶液添加到反应介质中，并且随后将反应器冷却到 60℃。随后通过齿轮泵将溶液转移到 270L 的储存罐中。以与 OB9 制备实施例中所描述的方式相同的方式来回收干燥形态（颗粒）的共聚物。

[0076] 5.2A13 的制备方法：BuA/S-AA 线型嵌段共聚物的合成和回收：在本体条件下进行热塑性嵌段的合成。

[0077] 在 40℃下将 150kg 丙烯酸丁酯引入 500L 装有夹套（含水乙二醇溶液）的反应器

中并加热。在80℃下，引入766g烷氧基胺II b在乙苯中的50％溶液和206g硝基氧SG1在乙苯中的10％溶液。随后保持温度在114℃下4.5小时，直到丙烯酸丁酯转化率达到50％。随后在75℃和200～300毫巴下去除残余单体。在脱挥发物并回到60℃之后，将125kg苯乙烯和3kg丙烯酸引入反应器中。随后将温度调节到110℃并控制1.5小时，直到25％的单体已经被聚合。一旦达到所期望的转化率，就在114℃下将阻聚剂(OH-Tempo)的溶液添加到反应介质中，并且随后将反应器冷却到60℃。随后通过齿轮泵将溶液转移到270L的储存罐中。以与OB9制备实施例中所描述的方式相同的方式来回收干燥形态（颗粒）的共聚物。

[0078] 6.2A25的制备方法：BuA/S-MAA线型嵌段共聚物的合成和回收：在溶液条件下进行热塑性嵌段的合成。

[0079] 在40℃下将189kg丙烯酸丁酯引入500L装有夹套（含水乙二醇溶液）的反应器中并加热。在80℃下，引入870g烷氧基胺IIb在乙苯中的50％溶液和208g硝基氧SG1在乙苯中的10％溶液。随后保持温度在114℃下4.5小时，直到丙烯酸丁酯转化率达到45％。随后在75℃和200～300毫巴下去除残余单体。在脱挥发物并回到60℃之后，将47kg苯乙烯、5kg甲基丙烯酸和94kg乙苯引入反应器中。随后将温度调节到120℃并控制2.0小时，直到50％的单体已经被聚合。一旦达到所期望的转化率，就在114℃下将阻聚剂(OH-Tempo)的溶液添加到反应介质中，并且随后将反应器冷却到60℃。随后通过齿轮泵将溶液转移到270L的储存罐中。以与OB9制备实施例中所描述的方式相同的方式来回收干燥形态（颗粒）的共聚物。

[0080] 7和8.2A08和2A09的制备方法：BuA-AA/S共聚物的合成和回收：在本体条件下进行热塑性嵌段的合成。

[0081] 在40℃下将147kg丙烯酸丁酯和3kg丙烯酸引入500L装有夹套（含水乙二醇溶液）的反应器中并加热。在80℃下，引入766g烷氧基胺IIb在乙苯中的50％溶液和206g硝基氧SG1在乙苯中的10％溶液。随后保持温度在114℃下4.5小时，直到丙烯酸丁酯转化率达到50％。随后在75℃和200～300毫巴下去除残余单体。在脱挥发物并回到60℃之后，将128kg苯乙烯引入反应器中。随后将温度调节到110℃并控制2小时，直到25％的单体已经被聚合。一旦达到所期望的转化率，就在114℃下将阻聚剂(OH-Tempo)的溶液添加到反应介质中，并且随后将反应器冷却到60℃。随后通过齿轮泵将溶液转移到270L的储存罐中。以与OB9制备实施例中所描述的方式相同的方式来回收干燥形态（颗粒）的共聚物。

[0082] II. 测试方法

[0083] 聚合物/（树脂或油）的相容性

[0084] 为了评价油或树脂与聚合物之间的相容性，通过熔融路线在150℃下制备了一种二元共混物，该二元共混物是由待表征的树脂（或油）与参考的S-BuA-S共聚物OB9组成。

[0085] 对于在室温下为固体的树脂来说，该共混物包含35wt％的共聚物。

[0086] 对于在室温下为液体的树脂来说，该共混物包含65wt％的共聚物。

[0087] 对于油，该共混物包含85wt％的共聚物。

[0088] 随后通过在应力频率为1Hz下测量粘弹性(G'、G"、tan δ）随温度的变化函数来表征该共混物。

[0089] 确定该共混物的 BuA 和苯乙烯相的玻璃化转变温度 (Tg)。

[0090] 如果在油或树脂与聚合物之间存在完全的或部分的不相容性时，可以观察到这种化合物的玻璃化转变温度。

[0091] 如果油或树脂与聚合物相容时，BuA 相和苯乙烯相的玻璃化转变温度相对于纯 BuA 和苯乙烯相的玻璃化转变温度发生偏移。这是因为，Tg 与在观察到分子运动的出现的温度相对应：该温度取决于产物的组成。

[0092] 通过下列关系可以估算每个嵌段中树脂的比例：

[0093] $$\frac{w_{soft}}{Tg_{soft}}=\frac{w_{res\ soft}}{Tg_{res}}+\frac{w_{BuA}}{Tg_{BuA}}$$ 其中 $w_{soft} = w_{res\ soft}+w_{BuA}$

[0094] $$\frac{w_{hard}}{Tg_{hard}}=\frac{w_{res\ hard}}{Tg_{res}}+\frac{w_{PS}}{Tg_{PS}}$$ 其中 $w_{hard} = w_{res\ hard}+w_{PS}$

[0095] 和 $w_{res\ soft}+w_{res\ hard}+w_{PS}+w_{BuA} = 1$

[0096] 其中：

[0097] W_{res} 为二元共混物中树脂（或油）的总重量份数，

[0098] W_{PS} 为二元共混物中聚苯乙烯嵌段的重量份数（也就是 85% × 所选聚合物中聚苯乙烯嵌段的重量份数 -35%），

[0099] W_{BuA} 为二元共混物中聚（丙烯酸丁酯）嵌段的重量份数（也就是 85% × 所选聚合物中聚（丙烯酸丁酯）嵌段的重量份数 -65%），

[0100] $W_{res\ soft}$ 为结合到低 Tg（小于 20℃）相中树脂的重量份数，

[0101] $W_{res\ hard}$ 为结合到高 Tg（大于 20℃）相中树脂的重量份数，

[0102] Tg_{res} 为在应力频率为 1Hz 下测量的树脂玻璃化转变温度，

[0103] Tg_{PS} 为在应力频率为 1Hz 下测量纯的共聚物 (pure model copolymer) 中聚苯乙烯嵌段的玻璃化转变温度，

[0104] Tg_{BuA} 为在应力频率为 1Hz 下测量纯的共聚物中聚（丙烯酸丁酯）嵌段的玻璃化转变温度，

[0105] Tg_{hand} 为在应力频率为 1Hz 下测量二元共混物中高 Tg（大于 20℃）相的玻璃化转变温度，

[0106] Tg_{soft} 为在应力频率为 1Hz 下测量二元共混物中低 Tg（小于 20℃）相的玻璃化转变温度。

[0107] SAFT/PAFT

[0108] SAFT（或 PAFT）试验测量在温度以 0.4℃ /min 稳定上升下热熔粘合剂承受 500g（或 100g0 剪切（或剥离）静力的能力。

[0109] SAFT 通过在可以通过平板不锈钢片材的涂覆有 HMPSA 的 25×25mm^2 区域的平行垂直滑动而观察到分离时的温度来定义。

[0110] 在 140℃～ 180℃下将 HMPSA 涂覆在面积为 25×400mm^2 的 PET（聚对苯二甲酸乙二醇酯）之上。由于厚度恒定，每个单位面积上的重量为 22 ～ 32g/m^2。试验前测试带必须在气候受控的箱（在 23±2℃且 50±5%相对湿度下）中保持至少 4 小时。使用通用的 2kg 滚筒来施加自粘带。

[0111] SAFT 的结果以℃给出。必须记载破坏 (failure) 的类型。

[0112] 线圈粘着性 (Loop tack)

[0113] 线圈粘着性试验为描述于 FINAT 技术手册，Laan Copes Van Cattenbubsh79，EWLAHAYE(1995)(HMPSA) 中的 FINATFTM 9 试验。

[0114] 该试验表征了瞬时附着力或粘着性。该粘着性定义为将涂覆有 HMPSA 的 PET 线圈分开所需的力，HMPSA 的预定表面积已经与不锈钢片材相接触。

[0115] 在 140℃～ 180℃下将 HMPSA 涂覆在面积为 25×400mm^2 的 PET 之上。由于厚度恒定，每个单位面积上的重量为 22 ～ 32g/m^2。试验前测试带必须在气候受控的箱（在 23±2℃且 50±5％相对湿度下）中保持至少 4 小时。使用通用的 2kg 滚筒来施加自粘带。

[0116] 使用牵引速率为 300mm/min 的测力计，在 23±2℃且 50±5％相对湿度下的气候受控箱中进行该试验。

[0117] 线圈粘着性通过最大力值来量化。线圈粘着性测量试验的结果以 N/25mm 给出。也必须记载破坏的类型。各种破坏类型定义如下：

[0118] 附着破坏：HMPSA 不能附着于两个基体中的任意一个。

[0119] 粘结破坏：在粘合接头中观察到破坏。在这种情形中，两个涂覆粘合剂的基体在拉伸试验期间带走一部分接头。

[0120] 混合破坏：破坏是不确定的，并且上述两种类型的破坏都可以在相同试验样品中观察到。

[0121] 抗蠕变性

[0122] 抗蠕变性通过 FTM8 试验（已提到的 FINAT 手册）来测量。该试验测量 HMPSA 在给定温度（在所给出的实施例中为室温下）下承受 1kgf 静力的能力。

[0123] 抗静态剪切性定义为通过平行垂直滑动 (parallel vertical slippage) 来分离涂覆有 HMPSA 的 25×25mm^2 区域的平板不锈钢片材所必须的时间。

[0124] 在 140℃～ 180℃下将 HMPSA 涂覆在面积为 25×400mm^2 的 PET 之上。由于厚度恒定，每个单位面积上的重量为 22 ～ 32g/m^2。试验前测试带必须在气候受控的箱（在 23±2℃且 50±5％相对湿度下）中保持至少 4 小时。使用通用的 2kg 滚筒来施加自粘带。

[0125] 蠕变试验的结果以分钟给出。也必须记载破坏的类型。

[0126] 180° 剥离

[0127] 通过 FTM1 试验（已提到的 FINAT 手册）来测量对钢材的附着力。该试验将粘附性量化。粘附性定义为将涂覆有 HMPSA 的 PET 带从不锈钢片材上移开所需的力。

[0128] 在 140℃～ 180℃下将 HMPSA 涂覆在面积为 25×400mm^2 的 PET 之上。由于厚度恒定，每个单位面积上的重量为 22 ～ 32g/m^2。试验前测试带必须在气候受控的箱（在 23±2℃且 50±5％相对湿度下）中保持至少 4 小时。使用通用的 2kg 滚筒来施加自粘带。

[0129] 附着力在施用后 20 分钟和施用后 24 小时进行测量。使用拉伸试验设备，在剥离角为 180°，速率为 300mm/min，在 23±2℃且 50±5％相对湿度下的气候受控箱中进行该试验。

[0130] 剥离试验结果以 N/25mm 给出。如对线圈粘着性试验所描述的那样，必须记载破坏的类型。

[0131] 合成共聚物的条件在获得聚苯乙烯嵌段和中间聚（丙烯酸丁酯）嵌段之间的分离上是非常重要的：该材料的这种结构是良好性能和为了制备 HMPSA 而以受控方式配制共聚

物的可能性的一种重要基础。

[0132] 图 1 显示了 tan δ (tangent delta) 的变化，其为在粘弹性中测量的粘性模量与弹性模量的比值随温度的变化。每个嵌段的玻璃化转变温度对应于 tan δ 峰的最大值。容易看出的是，以上述方式优化合成条件后的产物，相对于未优化合成条件且具有相同化学结构的产物来说，具有更好的相分离。合成条件的优化作用通过两个嵌段的玻璃化转变温度之间的更大差距和这些转变之间的温度范围内则低的 tan δ 值来反映。

[0133] 通过不同类型油制备二元共混物能够表明，使得在为了获得 HMPSA 而配制共聚物时，合理有益地使用偏苯三酸酯类型的油或者主要为环烷烃类型的油。

[0134] 通过不同类型树脂制备二元共混物能够表明，使得在为了获得 HMPSA 而配制共聚物时，合理有益地使用基于松香或松香酯的树脂、多萜烯、羟基化聚酯、萜烯苯乙烯、树脂的季戊四酯、或萜烯苯酚树脂。

[0135] 图 2 表示纯的共聚物、适用于配制这种共聚物的树脂（例如，在这种情形中为 Reagem 5110）和不适用于配制这种聚合物的树脂（例如，在这种情形中为 Adtac LV）的 DMA 测量结果。

[0136] 对于本领域技术人员来说，清楚的是，对于这种测量，Adtac LV 与共聚物互溶性弱（在约 -11℃出现峰值），并且这种树脂的混溶部分相对于丙烯酸丁酯部分（随温度的偏移小）与苯乙烯嵌段更相容（在高温度 Tg 下显著的偏移）。相反地，树脂 Reagem 5110 与共聚物全部混溶（未出现第三峰），并且相对于聚苯乙烯嵌段（在高 Tg 下偏移小）与丙烯酸丁酯部分更相容（在低 Tg 下显著的偏移）。

[0137] 从组份的这种选择出发，可以配制 HMPSA 粘合剂。

[0138] 实施例 9

[0139] 通过具有表 1 中所给出性能的共聚物来制备 HMPSA 配方。

[0140] 共聚物 1A26 的区别特征是，具有星形的中间丙烯酸酯嵌段。

[0141] 在图 3 中给出了这三种共聚物的 DMA。

[0142] 使用 Foral AX 树脂和 TOTM 油来制备该共混物。

[0143] 第一个数值表示配方中聚合物的百分含量。括号内的数值表示剩余部分中树脂与油的比例。

[0144] 在约 180℃使用涡轮类型的机械搅拌来制备该共混物。

[0145] 对这些产物进行粘着力试验的结果在表 2 中给出。

[0146] 这种类型的配方可以获得高增粘的 HMPSA。

[0147] 实施例 10

[0148] 由表 1 中的上述聚合物，并通过不适用于这些共聚物的树脂 Norsolene W90 代替适用于这些共聚物的树脂 Foral AX，来制备共混物。

[0149] 粘着力试验的结果在表 3 中给出。这些共混物的性能显然是不适当的：它们不能被认为是令人满意的 HMPSA。

[0150] 实施例 11

[0151] 对于这些配方，通过树脂 Dercolyte A115 来代替树脂 Foral AX。粘着力试验的结果在表 4 中给出。

[0152] 这种类型的配方可以使得粘合剂具有更高的剥离强度和更高的 SAFT，同时代价是

线圈粘着性受到损害。这些配方另外具有的优点是，具有非常良好的瞬时剥离性。

[0153] 实施例 12

[0154] 通过将丙烯酸或者甲基丙烯酸与苯乙烯共聚来制备其中共聚物的苯乙烯嵌段被官能化的配方。关于这些共聚物的数据在表 5 中给出。

[0155] 使用油、TOTM 或者 Catenex N956、和树脂也就是 Foral AX 来配制这些聚合物。

[0156] 粘着力试验的结果在表 6 中给出。这种类型的配方可以获得具有高线圈粘着性的产物，同时产物具有高剥离强度。

[0157] 实施例 13

[0158] 对于在表 7 中描述的共聚物来说，制备可以使用适用于这种共聚物配方的增塑剂如 TOTM 或 Catenex N956、或者不适用于这些产物配方的增塑剂如油 Primol 352 而获得的 HMPSA 配方。

[0159] 这些结果清楚地表明，虽然用本发明所要求保护的共聚物能获得非常好的 HMPSA，但是务必小心谨慎地选择该配方的组份。

[0160]

表 1

参照号	A 嵌段	%A 嵌段	B 嵌段	总 Mw	Mw/Mn
OB9	P(BuA)	62	P(S)	329 600	2.1
1A01	P(BuA)	70	P(S)	218 800	1.98
1A06	P(BuA)	68	P(S)	221 540	2.35
1A26	P(BuA)	73	P(S)	283 630	2.3

表 2

	标准粘合剂	1A26 FORAL AXE 20-(70-30)	1A26 FORAL AXE 30-(70-30)	1A01FORAL AXE 20-(70-30)	1A01 FORAL AXE 30-(70-30)	1A06 FORAL AXE 20-(70-30)	1A06 FORAL AXE 30-(70-30)	OB09 FORAL AXE 20-(70-30)	OB09 FORAL AXE 30-(70-30)
单位面积的平均重量(g/m²)	30.00	25.60	24.50	24.95	25.20	24.64	24.95	25	24
	13.00	1.45	1.89	2.00	1.79	1.84	2.00	1.93	2
SAFT, 不锈钢 (°C)	53	52	57	47	55	46	55	43	59
	1.8	1.8	0.0	0.6	1.2	0.0	0.0	1.9	0.6
蠕变性, 不锈钢, (min)	10 000	88	403	260	298	226	588	162	329
180° 剥离 20min, (N/25mm)	0.40	9.95	10.53	16.77	16.33	16.43	15.07	13.47	15.87
	0.00	0.91	0.74	1.37	3.63	1.50	0.64	0.76	1.36
破坏类型	粘滑	粘结	粘结	混合的粘结 附着	附着	粘结	附着	粘结	粘结
180° 剥离, 24h, (N/25mm)	26.85	4.77	8.60	9.35	15.90	10.40	14.40	7.55	17.70
	1.25	0.15	0.85	0.92	1.84	1.56	0.42	0.07	0.28
破坏类型	粘结	粘结	粘结	附着	附着	附着	附着	附着	附着
线圈粘着性 (N/25mm)	6.42	22.81	14.40	26.25	19.70	30.30	19.88	26.67	24.60
	1.25	4.89	1.91	3.68	2.82	1.04	1.35	0.06	1.74
粘度,T = 0,在 163℃下,(mPas)	2100	525	1920	375	1220	475	1300	820	6500

[0161]

表 3

	HV 252101 UN	1A26 NORSOLENE W90 20-70-30	1A26 NORSOLENE W90 30-70-30	1A01 NORSOLENE W90 20-70-30	1A01 NORSOLENE W90 30-70-30	1A-6 NORSOLENE W90 20-70-30	1A06 NORSOLENE W90 30-70-30	OB09 NORSOLENE W90 30-70-30
单位面积的平均重量(g/m²)	30.00 13.00		25.86 1.45	23.91 0.153	23.50 1.46	24.98 1.58	26.10 1.59	26 1
SAFT, 不锈钢 (°C)	53 1.8		50 0.6	42 0.6	46 1	46 0.0	50 0.0	53 2.3
蠕变性,不锈钢, (min)	1000		565	240	1043	256	929	15 258
180° 剥离 20min, (N/25mm) 破坏类型	0.40 0.00 粘滑		1.50 0.20 粘滑	1.00 0.00 粘滑	0.83 0.06 粘滑	0.27 0.25 粘滑	0.50 0.12 粘滑	0.40 0.10 粘滑
180° 剥离, 24h, (N/25mm) 破坏类型	26.85 1.25 粘结		1.10 0.42 粘滑	1.00 0.14 粘滑	0.80 0.00 粘滑	0.50 0.14 粘滑	0.85 0.07 粘滑	0.60 0.28
线圈粘着性 (N/25mm)	6.42 1.25		3.23 1.50	2.88 0.70	3.53 1.08	4.20 2.93	2.40 1.04	2.28 1.02
粘度,T = 0,在 163°C 下,(mPas)	2100		3500	1100	3000	1050	2500	16 250

表 4

	HV 252101 UN	1A26 DERCOLYTE A115 20-70-30	1A26 DERCOLYTE A115 30-70-30	1A01 DERCOLYTE A115 20-70-30	1A01 DERCOLYTE A115 30-70-30	1A-6 DERCOLYTE A115 20-70-30	1A06 DERCOLYTE A115 30-70-30
单位面积的平均重量(g/m²)	30.00 13.00	25 1.30	24.11	25.01 2.00	24.80 1.80	26.71 0.79	24.56 1.57
SAFT, 不锈钢 (°C)	53 1.8	55 1.73	66 0.50	61 0.6	69 1.4	57 1.4	68 1.2
蠕变性,不锈钢, (min)	1000	2151	10 000	10 000	10 000	2255	10 000
180° 剥离 20min, (N/25mm) 破坏类型	0.40 0.00 粘滑	7.83 3.89 附着/粘结	0.67 0.25 粘滑附着不锈钢	6.13 1.9 混合粘滑粘结	20.63 6.4 混合粘滑粘结	0.13 0.06 粘滑	3.20 0.7 粘滑
180° 剥离, 24h, (N/25mm) 破坏类型	26.85 1.25 粘结	9 1.98 附着/粘结	3.05 0.21 粘滑附着不锈钢	11.20 11.46 混合粘滑粘结	22.00 12.30 混合粘滑粘结	0.25 0.07 粘滑	5.00 1.84 粘滑
线圈粘着性 (N/25mm)	6.42 1.25	3 1.75	2.23 1.18	5.13 2.00	7.13 3.85	2.68 0.25	4.80 1.37
粘度,T = 0,在 163°C 下,(mPas)	2100	1100	3100	887	3200	850	1500

[0162]

表 5

参照号	第一嵌段组成	第一嵌段%	第二嵌段组成	第二嵌段%	Mw
2A13	BuA	66	S，AA	34 (S/AA 98/2)	206 530
2A25	BuA	76	S，MAA	24 (S/MAA 93/7)	185 580

[0163]

表 6

	HV 252101 UN	2A13 FORAL AX TOTM 20/(70/30)	2A13 FORAL AX TOTM 30/(70/30)	2A13 FORAL AX Catenex N956 20/(70/30)	2A13 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)	2A25 FORAL AX TOTM 20/(70/30)	2A25 FORAL AX TOTM 30/(70/30)	2A09 FORAL AX Catenex N956 0/(70/30)	2A25 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)
单位面积的平均重量(g/m²) 标准偏差	25.15 13.00	26 0.9	25.4 1.8	25.4 1.6	25.1 1.9	25.16 1.83	25.64 1.11	25.28 1.53	26.55 0.89
SAFT,不锈钢 (℃) 标准偏差	53 1.8	38 1.3	48 0.6	42 0.0	51 0.6	31 1.00	33 0.50	43 1.15	51 0.58
蠕变性, 不锈钢, (min)	1000	14	152	214	833	4	15	91	943
180° 剥离 20min, (N/25mm) 标准偏差 破坏类型	0.40 0.00 粘滑	13.80 0.95 粘结	18.87 2.59 粘结	18.17 0.32 粘结	15.35 4.31 粘滑 粘着	15.87 1.31 粘结	18.67 1.70 粘结	16.80 1.81 粘结轻微粘滑	21.40 1.56 粘结 粘滑
180° 剥离, 24h, (N/25mm) 标准偏差 破坏类型	26.85 1.25 粘结	4.00 0.14 粘结不锈钢	14.65 6.15 粘结附着不锈钢	18.70 0.14 粘结	14.50 0.00 粘结	14.65 0.35 粘结	19.5 1.41 粘结 粘滑	17.9 2.26 粘结轻微粘滑	24.60 0.28 粘结
线圈粘着性 (N/25mm) 标准偏差	6.42 1.25	24.73 7.57	23.93 6.00	34.10 7.92	13.58 3.86	31.23 4.04	30.88 3.74	29.90 12.29	17.38 6.55
粘度,T = 0,在 163 ℃下,(mPa.s)	2100	400	750	623	874	1000	1000	698	1105

表 7

参照号	第一嵌段组成	第一嵌段%	第二嵌段组成	第二嵌段%	Mw
1A01	BuA	70	S	30	219 800
2A08	BuA, AA	64(BuA/AA 99/1)	S	36	247 210
2A09	BuA, AA	59(BuA/AA 99/1)	S	41	216 390

表 8

	1A01 FORAL AXE Catenex N956 20/(70/30)	1A01 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)	1A01 FORAL AX Primol 352 20/(70/30)	1A01 FORAL AX Primol 352 30/(70/30)	2A08 FORAL AX Catenex N956 20/(70/30)	2A08 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)	2A08 FORAL AX Primol 352 20/(70/30)	2A08 FORAL AX Primol 352 30/(70/30)	2A09 FORAL AX Catenex N956 20/(70/30)	2A09 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)	2A09 FORAL AX Primol 352 20/(70/30)	2A09 FORAL AX Primol 352 30/(70/30)
单位面积的平均重量(g/m^2)	23.99	24.2	24.18	24.2	26.44	25.45	25.33	25.54	23.9	24.57	25.22	26.23
标准偏差	1.41	1.15	1.35	1.15	1.12	1.09	1.55	1.91	1.78	1.12	1.97	1.13
SAFT,不锈钢 (℃)	48	52	26	36	52	49	25	27	54	50	34	25
标准偏差	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5	1.7	0.0	1.5	1.00	0.58	0.82	1.91
蠕变性, 不锈钢, (min)	613	1052	6	30	1740	672	11	17	892	884	39	84
180° 剥离 20min, (N/25mm)	10.57	21.40	7.23	0.80	15.10	14.43	1.93	2.37	13.27	1.73*	8.20	2.43
标准偏差	6.93	2.33	3.33	0.69	2.95	0.67	1.96	1.19	0.15	0.15	2.05	0.85
破坏类型	粘结/粘滑	粘结	粘结	附着不锈钢	粘结粘滑	混合附着不锈钢粘滑	附着不锈钢	附着不锈钢	粘结粘滑	粘滑	粘结	附着不锈钢
180° 剥离, 24h, (N/25mm)	17.10	14.45	4.95	2.10	17.50	10.05	1.45	0.20	17.55	3.95	5.1	1.2
标准偏差	1.41	5.73	6.15	2.26	0.85	4.60	1.63	0.14	0.64	1.20	0.42	0.28
破坏类型	附着不锈钢	粘结/粘滑	附着不锈钢	附着不锈钢	粘结	附着不锈钢粘滑	粘结附着不锈钢	粘结	粘结	粘滑	粘结	粘结
线圈粘着性 (N/25mm)	28.93	32.38	20.62	15.57	38.53	20.85	15.03	15.80	33.50	10.95	19.28	19.40
标准偏差	6.51	3.28	2.21	0.59	1.76	8.06	1.70	4.45	1.49	3.66	2.96	6.23
粘度,T = 0,在 163℃ 下,(mPa.s)	525	1150	7000	8150	3500	2350	2560	4500	613	2480	1760	8560

具有明显相分离的共聚物(□)与没有明显相分离的共聚物(Δ)之间由 DMA 在 1Hz 下测量的 tanδ

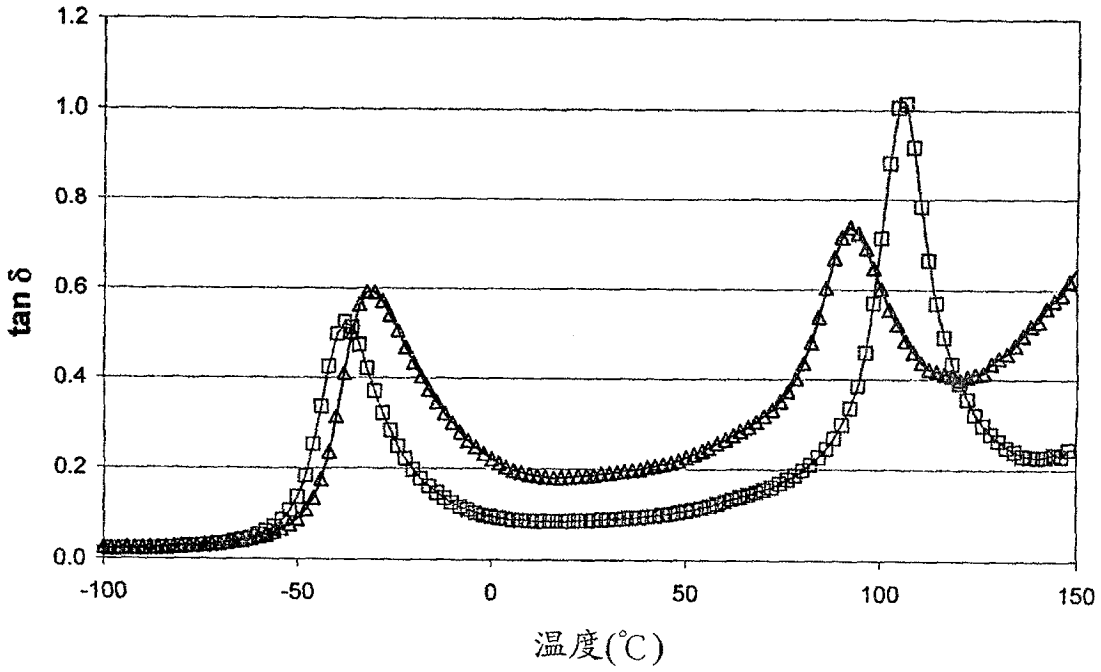


图 1

x 蓝色 纯的 SBuAS, * 黑色 SBuAS+Reagem 5110, o 红色 Adtac LV

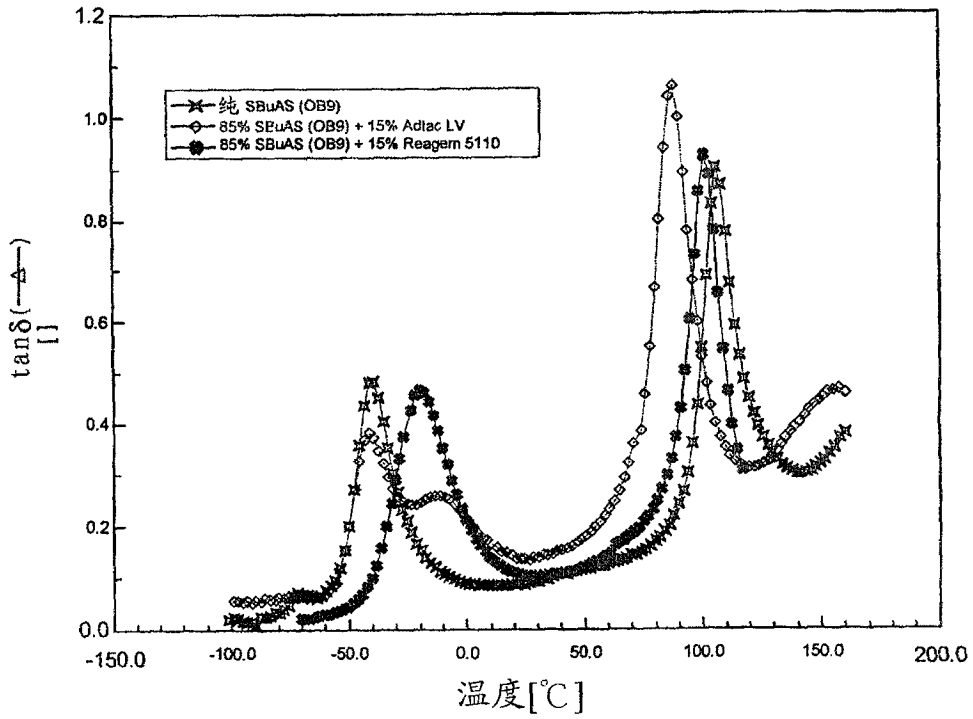


图 2

实施例 1 共聚物的 DMA

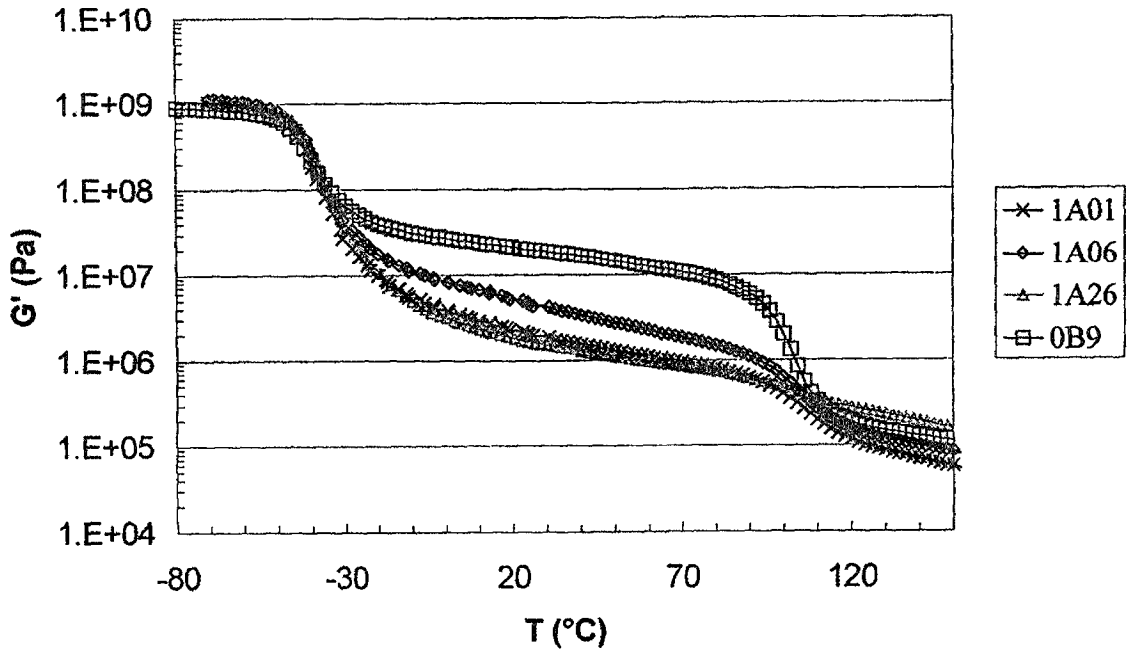


图 3