



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01814773.9

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1231551C

[22] 申请日 2001.1.4 [21] 申请号 01814773.9

[30] 优先权

[32] 2000. 8. 31 [33] US [31] 09/652,472

[86] 国际申请 PCT/US2001/000479 2001.1.4

[87] 国际公布 WO2002/018507 英 2002.3.7

[85] 进入国家阶段日期 2003.2.27

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 R·加西亚-拉米雷斯

D·V·马奥尼 S·O·沃德

审查员 袁 帅

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 余 岚

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 无溶剂、耐增塑剂的聚氯乙烯电绝缘带

[57] 摘要

公开了一种用作乙烯基背基胶带的底涂层的组合物，该组合物包含至少一种环氧化的共轭二烯聚合物，该聚合物具有最小浓度至少为 3% 的环氧化单元。该组合物能增强粘合剂对增塑的聚氯乙烯背衬的固着。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

-
1. 一种胶带，它包含增塑的聚氯乙烯背衬，在该背衬的至少一个主表面上具有无溶剂底涂层，在该底涂层上具有粘合剂，所述无溶剂底涂层包含至少一种环氧化的共轭二烯聚合物，该聚合物中环氧化单元的最小含量至少为 3%。
- 5 2. 如权利要求 1 所述的胶带，其特征在于所述至少一种环氧化的共轭二烯聚合物是具有环氧化单元的聚丁二烯共聚物，所述聚丁二烯共聚物中环氧化单元的最小含量至少为 3%。
3. 如权利要求 1 所述的胶带，其特征在于该胶带通过同时热熔挤出所述背
- 10 衬、所述底涂层和所述粘合剂而制得。
4. 如权利要求 1 所述的胶带，其特征在于所述底涂层还包含至少一种紫外线辐照光引发剂，所述光引发剂占环氧化单元存在量的最多 10%。

无溶剂、耐增塑剂的聚氯乙烯电绝缘带

5 发明背景发明领域

本发明涉及用于需要乙烯基背衬电绝缘带场合的无溶剂粘合剂。这些粘合剂和胶带的粘合性保持性能优良，并能牢固地固定在增塑的乙烯基背衬上。

10 背景技术

电绝缘带和用于其它需要拉伸场合的胶带和粘合片通常使用聚氯乙烯基材(乙烯基背衬)，并在该基材上涂覆粘合剂。这一材料具有优良的机械性能，如伸长性。这类乙烯基背衬材料是高度塑化的，一部分材料含有高达 60%的增塑剂。典型的增塑剂包括较低分子量的油，例如环氧化豆油(ESO)、环氧化亚麻仁油(ELO)、邻苯二甲酸二异壬酯(DNP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DOP)等。

15 乙烯基背衬电绝缘带和片材传统的制法是先向乙烯基背衬施涂底涂层，例如水基胶乳(lattices)。该底涂层有助于将乙烯基背衬及其增塑剂与粘合剂隔离开来，同时为这两层(原则上)不相容的层提供所需的固着。在烘箱中干燥底涂层。然后用溶液涂覆粘合剂层并在烘箱中干燥。这一涂覆和干燥操作需要烘箱和溶剂回收系统(避免将溶剂释放到环境中)，成本较高。但该方法确实得到了高性能的产物。

要是能用无溶剂方法制得这一乙烯基背衬的胶带从而避免溶剂法的环境和经济问题，那就非常好了。然而，常规无溶剂法制得的胶带，其粘合剂与乙烯基背衬的固着性差。这些胶带总会在粘合剂-乙烯基背衬界面上脱层，其主要原因是增塑剂从乙烯基背衬迁移至粘合剂中。

25 美国专利 5,500,293 揭示适用于乙烯基背衬绝缘胶带的粘合剂，它包含聚异戊二烯均聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、增粘树脂和端基封闭增强树脂(end block reinforcing resin)的共混物。

日本专利公开公报 11-263947 揭示了增塑剂从乙烯基背衬迁移到粘合剂和所产生的脱层现象。该文献揭示了一种底涂料，它包含 10-150 重量份热固性化

合物和热固化引发剂。具体揭示了一种具有热聚合引发剂的三维网络，它完全硬化底涂料并阻碍增塑剂的移动。该网络含有丙烯酸类化合物、聚氨酯丙烯酸酯低聚物或单体、环氧丙烯酸酯和可能的聚酯丙烯酸酯聚氨酯。例举的热固化引发剂是有机过氧化物衍生物和偶氮型聚合引发剂，最好与胺聚合促进剂一起使用。该促进剂的使用表明，这些化合物是由溶液涂覆的。

日本公报 11-263946 揭示了一种粘合片，它具有乙烯基背衬和涂覆于其上的底涂层以及层合在底涂层上的粘合剂。该底涂层具有可紫外线固化的化合物和紫外线固化引发剂。例举的化合物包括丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯低聚物或者单体、环氧丙烯酸酯以及聚酯丙烯酸酯聚氨酯。

10 本发明提供了一种底涂料以及使用底涂料的乙烯基背衬胶带，该胶带的粘合剂和背衬之间不脱层而且粘合剂良好地固着在乙烯基背衬上，其中粘合剂基本上不受背衬中增塑剂的侵蚀。

发明概述

15 本发明提供一种用于具有增塑乙烯基背衬的胶带的无溶剂底涂层。具体而言，该底涂层包含至少一种环氧化的共轭二烯聚合物，例如聚丁二烯共聚物或苯乙烯-丁二烯共聚物，其环氧化单元的最小含量为 3%。

本发明还提供一种不用溶剂形成的胶带，该胶带包含增塑的聚氯乙烯背衬，在该背衬的至少一个主表面上具有一层无溶剂的底涂层，该底涂层包含至少一种环氧化的共轭二烯聚合物，例如丁二烯聚合物或者环氧化的苯乙烯-丁二烯共聚物，其环氧化单元的最小含量至少为 3%。

在本发明的一个实例中，底涂层包含至少一种化合物用作紫外线(UV)引发剂。

25 本发明优选的无溶剂胶带包含涂覆在底涂层上的粘合剂，该粘合剂包含聚异戊二烯均聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物和至少一种脂族增粘树脂的共混物。

本文中的这些术语具有以下含义。

1. 术语“乙烯基背衬(乙烯基背基)”是指含有聚氯乙烯的成膜用聚合物，作为基材用于粘合剂组合物。

30 2. 术语“底涂层”或“粘结层(tie-layer)”是指粘合剂胶带中涂覆在背衬和粘合剂层之间的组合物层。

本文的所有份数、百分数和比例均以重量计，除非另外说明。

发明的详细说明

本发明的粘胶带包含乙烯基背衬、底涂层和至少一层粘合剂层。

- 5 本发明的底涂层包含至少一种由共轭二烯形成的环氧化的聚合物，即丁二烯聚合物、苯乙烯-丁二烯聚合物、苯乙烯-异戊二烯聚合物和丙烯腈的丁二烯共聚物。这些聚合物和共聚物中保留的双键可以部分或几乎完全环氧化，环氧化可通过预先形成的过氧酸或者用过氧化氢和低级脂肪酸的现场方法获得。预先形成的过氧酸能更有效地转化为环氧乙烷基团而几乎没有不希望的副反应。
- 10 一般来说，所述不饱和聚合物必须是较低分子量的液体，或者易于溶解在适合进行环氧化反应的溶剂中。有用的环氧化的共轭二烯的环氧化单元最小含量为至少 3%。

有用的市售苯乙烯-丁二烯共聚物包括环氧化的非氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(例如 Epofriend™ A1020, A1010 和 A1005, Diacel Chemical Industries LTD, Osaka, Japan)以及环氧化的氢化苯乙烯-丁二烯(SB)嵌段共聚物。

15

使用 SB 共聚物时，苯乙烯嵌段可由以下化合物聚合形成，所述化合物例如是 α -甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对甲基苯乙烯、4-正丙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、3,5-二乙基苯乙烯、1,1-二苯基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、3-甲基-5-正己基苯乙烯等，以及它们的混合物。主链中的双键得自聚合丁二烯，如 2,3-丁二烯等。芳族乙烯基化合物与丁二烯的共聚合重量比通常为 5/95 至 70/30。

20

在本发明的一个实例中，底涂层还包含紫外线(UV)辐射光引发剂。该引发剂会将底涂料交联成三维网络，该网络可包含来自基材的链，因为基材中存在环氧化链(例如 ELO, ESO)。若存在引发剂的话，引发剂占环氧化单元存在量的最多 10%，优选是最多 5%。有用的 UV 引发剂包括磷酸铈盐和铈酸铈盐。优选的引发剂包括六氟磷酸三芳基铈、六氟铈酸三芳基铈等。在本发明的另一个实例中可使用一种或多种热引发剂。

25

本发明的优选胶带包含由聚异戊二烯均聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物和至少一种脂族增粘树脂的共混物形成的粘合剂。

30 该粘合剂组合物中所用的聚异戊二烯均聚物包括由用齐格勒或锂催化剂聚合制得的顺式-1,4 结构的均聚物。该均聚物中也可存在一些反式-1,4-聚异戊

二烯，但优选是主要为顺式-1,4-聚异戊二烯均聚物。

优选的粘合剂组合物含有 13-42%，优选是 20-35%聚异戊二烯均聚物。市售的例子包括得自 Shell Chemical Company 商品名为 Cariflex™ 的产品和得自 Goodyear Tire and Rubber Co.商品名为 Natsyn™ 的产品。

- 5 与聚异戊二烯均聚物共混的是 13-42%，较好是 20-35%的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯 A-B-A 嵌段共聚物。该共聚物的典型结构包括线型三嵌段、星型接枝 (radial branched)和递变型。"A"嵌段在使用温度时为刚性，而"B"嵌段在使用温度时通常为弹性体。有用的共聚物包括其中"A"嵌段是聚苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯或其它环烷基化的结构及其混合物，"B"是平均分子量约为
- 10 5,000-500,000 的弹性体共轭二烯的共聚物。可加入少量的其它二烯。市售的例子包括购自 Shell Chemical Company 商品名为 Kraton™ 的产品，包括 Kraton™ 1107；购自 Exxon Chemical Company 商品名为 Vector™ 的产品和购自 EniChem Elastomers 商品名为 Europrene™ 的产品。

- 优选的粘合剂组合物还包含 2-20%，较好是 5-15%端基封闭增强树脂。该
- 15 增强端基封闭树脂是芳族，主要是芳烃树脂，其玻璃化转变温度通常高于粘合剂的使用温度。该芳族树脂通常能与嵌段共聚物的乙烯基芳烃封端段相容和联接。有用的树脂包括苯乙烯和 α -甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯的低分子量的低聚物和聚合物，以及它们的共聚物。市售的例子包括 Endex™ 155 和 160，Kristalex™ 5140 和 1120，均购自 Hercules, Inc.。

- 20 有用的粘合剂还包括固态增粘剂，例如松香酯、氢化松香酯、多萜烯树脂、聚合的含 4-6 个碳原子的烃树脂、聚合的 C9 烃树脂等。市售的例子包括得自 Goodyear Tire and Rubber Company 的 Wingtack™ Plus，Exxon Chemical Company 的 Escorez™ 和 Hercules 的 Piccolyte™ A135。粘合剂中增粘树脂或其混合物的存在量为 25-55%，较好是 30-45%。

- 25 还可以包含交联剂，例如多官能的(甲基)丙烯酸酯，例如丁二醇二丙烯酸酯或己二醇二丙烯酸酯，或者其它多官能交联剂，例如二乙烯基苯。使用时，交联剂的加入量为可聚合组合物总量的最多 1%，优选是最多 0.5%。

 这些引发剂的例子包括偶氮化合物、氢过氧化物、过氧化物等，以及光引发剂，例如二苯甲酮、苯偶姻乙醚和 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮。

- 30 当少量使用助剂不至于影响粘合剂的粘合性时，本发明的粘合剂还可包含其它助剂。这些助剂包括其它交联剂、抗氧化剂、热稳定剂、颜料、着色剂等。

本发明的胶带可如下制得：挤出底涂层，再将其层合到基材上，然后对底涂层进行紫外线辐照。粘合剂层也可以挤出并层合到底涂层上面。或者，若粘合剂能透过紫外线辐射，则底涂层和粘合剂层可共挤出到背衬上，然后接受紫外线辐照。也可用其它无溶剂方法来形成本发明的粘胶带。

- 5 粘合剂应该用无溶剂方法沉积，较好是挤出，可以是单独挤出到易剥离表面以层合到背衬和底涂层上，也可以是如上所述的共挤出。然而，若粘合剂涂料能够热熔挤出，则涂覆可以用常规方法(例如刮涂、Meyer棒涂覆、滚花辊涂(knurled roll)和粘合剂涂覆领域已知的其它常规方法)进行。该方法通常涉及到载体，但该载体可以是非溶剂基的，如胶乳。该粘合剂可涂覆至 10-125 微米的
- 10 厚度。

膜可以制成卷状商品，也可以分割成段用于销售，例如冲切成几何形状。还可以在两块基材之间提供粘合剂，例如将粘合剂涂覆到膜基材上，它可以置于低粘合性背胶或其它易剥除的表面上以便单独使用。

- 通过以下实施例说明本发明的这些和其它方面，这些实施例不应看做是对
- 15 本发明范围的限制。

实施例

表 1
PVC 背衬的组合物

组分	浓度(份)
PVC 粉末树脂	100
增塑剂	40-60
热稳定剂	2-5
其它添加剂	2-5
总量	144-170

表 2

背衬共混物

共混物	环氧化的聚合物	分子量(Mw)	引发剂(重量%)
1	S-B-S	61,000	---
2	S-B-S	61,000	3
3	Bd	4,400	3

实施例 1 和 2

- 5 用本发明的底涂料和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯粘合剂制备乙烯基背衬胶带。用表 1 范围内的组合物形成 PVC 背衬。将共混物 1 和 2 用作底涂料。通过三层共挤出形成胶带，即同时共挤出背衬、底涂料和粘合剂。在共混物 2 的情况下，胶带样品随后用紫外线辐照。然后，立即测试以及在 65°C 老化 10 天后测试胶带对钢的粘合性和背衬粘合性。根据 ASTM-1000 对这些性能进行测量，
- 10 测得性能列于表 3。然而，由共混物 2 制得的胶带对从背衬上强制除去粘合剂/底涂层的抗性增加，这表明交联系统可能还包括了一些来自存在于背衬中的增塑剂环氧化链。

表 3 三层共挤出乙烯基背衬电绝缘带

性能	单位	值
对钢的粘合性	盎司/英寸 (oz/in)	36
对背衬的粘合性	盎司/英寸	29
老化后对钢的粘合性	盎司/英寸	26
老化后对背衬的粘合性	盎司/英寸	13
总厚度	英寸	0.0073
背衬厚度	英寸	0.0057
底涂层厚度	英寸	0.00023
粘合剂厚度	英寸	0.00137

- 15 *带卷于 65°C 老化 10 天

实施例 3-7

测试另外五个三层共挤出胶带实施例的拉伸强度和断裂伸长率。代理商合格证书(agency certification)对纵向和横向的性能要求是拉伸强度为 2000 psi (最小值), 断裂伸长率为 100% (最小值)。

5

实施例 8

将共混物 3 用作底涂料组合物制备胶带样品。这些样品的制法是：使用实验室“手工涂覆”型涂布机来涂覆底涂料，接着进行 UV 辐照，随后用热压机在约 80℃层合苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯粘合剂。底涂料受到 UV 辐照发生交联，表现为固化。还实现了良好地固着在背衬上。样品的两结合(two-bond)试验，即粘合剂剥离试验表明，底涂层的内粘结强度低于前面实施例中的该强度。由此证实了低分子量环氧化聚合物交联的观点。

10

实施例	断裂伸长率(%)	拉伸强度(psi)
2	275	2500
3	310	2700
4	330	2800
5	325	3015
6	340	3013