



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I596183 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：101119629

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 31 日

(51)Int. Cl. : C09J7/02 (2006.01)

C09J107/00 (2006.01)

C09D109/02 (2006.01)

C09D151/04 (2006.01)

(30)優先權：2011/05/31 日本

2011-121515

(71)申請人：電化股份有限公司 (日本) DENKA COMPANY LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：久保幸治 KUBO, KOHJI (JP) ; 蓮見水貴 HASUMI, MIZUKI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP H5-186745A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：2 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

黏著帶

(57)摘要

本發明提供一種可提昇黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之密著性，且介於黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之間之底漆組合物，以及使用該底漆組合物之黏著帶。本發明之底漆組合物含有於天然橡膠中接枝聚合甲基丙烯酸甲酯 15~65 質量%而成之接枝聚合物 100 質量份(以固形物成分換算)、及羧基改性丙烯腈丁二烯橡膠 25~300 質量份。

發明專利說明書

中文說明書替換頁(105年4月6日)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101119629

※ 申請日：101年5月31日

CO9J 7/02, 107/00
※IPC 分類：C09D 109/02, 151/04

一、發明名稱：(中文/英文)

黏著帶

二、中文發明摘要：

本發明提供一種可提昇黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之密著性，且介於黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之間之底漆組合物，以及使用該底漆組合物之黏著帶。本發明之底漆組合物含有於天然橡膠中接枝聚合甲基丙烯酸甲酯15~65質量%而成之接枝聚合物100質量份(以固形物成分換算)、及羧基改性丙烯腈丁二烯橡膠25~300質量份。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種介於黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之間之底漆組合物，以及使用該底漆組合物之黏著帶。

【先前技術】

作為黏著帶用之底漆組合物，已知有於天然橡膠中接枝聚合甲基丙烯酸甲酯所獲得之接枝聚合物本身者，或於其中添加丙烯腈丁二烯橡膠而成者(例如，參照專利文獻1及專利文獻2)。

進而，期待可提昇黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之密著性，且介於黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之間之底漆組合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2001-302965號公報

[專利文獻2]日本專利特開2002-146274號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之課題在於提供一種提昇黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之密著性，且介於黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之間之底漆組合物，以及使用該底漆組合物之黏著帶。

[解決問題之技術手段]

本發明係為了解決上述問題而提供者，且係與以下[1]~[6]相關之發明。

[1]一種底漆組合物，其特徵在於：其含有於天然橡膠中接枝聚合甲基丙烯酸甲酯15~65質量%而成之接枝聚合物100質量份(以固形物成分換算)、及羧基改性丙烯腈丁二烯橡膠25~300質量份。

[2]如上述[1]之底漆組合物，其中上述底漆組合物係含有於MS₁₊₄、100℃之慕尼黑黏度為70~160之接枝聚合物者，或者，係相對於接枝聚合物100質量份(以固形物成分換算)進而含有界面活性劑0.1~10質量份(以固形物成分換算)者。

[3]如上述[1]或[2]之底漆組合物，其中上述底漆組合物中之羧基改性丙烯腈丁二烯橡膠係羧基改性量0.3~7質量%者。

[4]如上述[1]至[3]中任一項之底漆組合物，其中上述底漆組合物中之接枝聚合物係使天然橡膠與甲基丙烯酸甲酯30~50質量%接枝聚合所獲得者。

[5]一種黏著帶，其特徵在於：其係使上述[1]至[4]中任一項之底漆組合物介於以軟質聚氯乙烯作為主要材料之薄膜基材與積層於薄膜基材之至少一面之以天然橡膠作為主要材料之黏著劑層之間所獲得。

[6]如上述[5]之黏著帶，其中上述黏著帶係電氣絕緣用。

[發明之效果]

本發明之底漆組合物可提昇黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之密著性。

【實施方式】

本發明之底漆組合物係含有於天然橡膠中接枝聚合甲基丙烯酸甲酯 15~65 質量% 而成之接枝聚合物(以下亦稱作「接枝聚合物」)、及羧基改性丙烯腈丁二烯橡膠(以下亦稱作「改性 NBR(nitrile butadiene rubber)」)者。

於本發明之底漆組合物中使用之接枝聚合物係於天然橡膠中接枝聚合甲基丙烯酸甲酯 15~65 質量% 而成者。藉由使如此特定量之甲基丙烯酸甲酯含有於接枝聚合物中，即便於溶劑系基底及水分散型(乳液系)基底之任一者中製備含有改性 NBR 之底漆組合物，亦可良好地提昇黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之密著性(參照比較例 5~6 及實施例 1~13 等)。

進而，本發明之底漆組合物係分別以特定量含有上述接枝聚合物 100 質量份與改性 NBR 25~300 質量份者。

通常使用底漆組合物之黏著帶中，底漆位於接著劑層與基材層之中間層，且為了將黏著劑自被接著體剝離，必需滿足「黏著劑<黏著劑與底漆之接點<底漆<底漆與基材之接點<基材」之力關係。

而且，藉由如此分別以特定量含有上述接枝聚合物與改性 NBR，本發明之底漆組合物對基材及對黏著劑均具有親和性，因此可將基材與黏著劑兩者間牢固地連結。

由此，本發明之底漆組合物由於底漆之結合力變強而使密著性提昇，故可獲得滿足上述力關係之良好之黏著帶。

本發明中所使用之改性 NBR 係為了提昇底漆組合物與黏

著帶之薄膜基材及黏著劑層之密著性而調配者。又，包含於薄膜基材之塑化劑亦具有防止移行至黏著劑層之效果。

其原因在於，改性NBR含有對薄膜基材之親和性較大之丁二烯成分、及對黏著劑層之親和性較大之丙烯腈成分，且含有對薄膜基材及黏著劑層具有親和性之羧基。

而且，本發明之底漆組合物中，相對於接枝聚合物100質量份(以固形物成分換算)調配改性NBR 25~300質量份對達成本發明之目的至關重要(例如，參照實施例4及實施例6等)。該數值範圍之技術意義可由以下情況闡明：於改性NBR為20質量份時，尤其基材與底漆組合物之密著性及水浸漬後之密著性並不充分(參照比較例2)，又於改性NBR為350質量份時，尤其與底漆組合物之黏著劑之密著性及水浸漬後之密著性並不充分(參照比較例3)。

即，相對於接枝聚合物100質量份(以固形物成分換算)，底漆組合物中之改性NBR之調配量(以固形物成分換算)較佳為25~300質量份，更佳為50~200質量份，進而較佳為100~200質量份。若改性NBR之調配量過少，則有底漆組合物與薄膜基材之密著性減弱之情況。又，若改性NBR之調配量過多，則有底漆組合物本身變得過於柔軟，所得之黏著帶層間剝離之情況。藉由設為上述改性NBR之特定之數值範圍，可獲得使黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之密著性提昇，且耐水性、耐熱性、及耐乾性優異之黏著帶。

上述羧基改性丙烯腈丁二烯橡膠中之羧基改性量並無特

別限定，但藉由調整至0.3~7質量%，進而0.5~7質量%之範圍，上述效果，尤其是底漆組合物與薄膜基材之密著性提昇效果及底漆組合物本身之適度硬度引起之黏著帶之層間剝離的抑制效果變大，故而較佳。藉此可提昇黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之密著性。

再者，「羧基改性量」可藉由NMR等而算出。更具體而言，可對由K-N法求出之AN(acetonitrile，乙腈)量取絕對值，使用藉由NMR算出之MMA(Methyl methacrylate，甲基丙烯酸甲酯)/Bd比而算出。

作為羧基改性之丙烯腈丁二烯橡膠，並無特別限定，可列舉低腈型(腈含量為24%以下)、中腈型(腈含量為25~30%)、中高腈型(腈含量為31~35%)、高腈型(腈含量為36~43%)、及極高腈型(腈含量為43%以上)等。其中，較佳為中腈型、中高腈型、及高腈型等，進而較佳為腈含量為27~40%左右之中~高腈型者。該等可單獨使用，亦可併用2種以上。

再者，「腈含量」可藉由NMR(K-N法)等而算出。

本發明中所使用之接枝聚合物係為了提昇黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之密著力而調配者。

通常所謂接枝聚合物，係指無規嵌段共聚物之一種，於成為主幹之高分子鏈中結合異種之枝高分子鏈而成之具有分枝結構者。

本發明之接枝聚合物係於其結構中含有天然橡膠(聚合物)單元與甲基丙烯酸甲酯(單體·聚合物)單元者。例如，

可列舉自天然橡膠聚合物(主幹)枝狀(梳狀)地結合甲基丙烯酸甲酯聚合物之狀態；自甲基丙烯酸甲酯之聚合物(主幹)枝狀(梳狀)地結合天然橡膠聚合物之狀態；及甲基丙烯酸甲酯聚合物介於天然橡膠聚合物與天然橡膠聚合物之間之狀態等。再者，天然橡膠亦可片段化，且甲基丙烯酸甲酯亦可為單體。

天然橡膠單元(成分)與黏著劑層之密著性較高，且甲基丙烯酸甲酯單元(成分)與薄膜基材之密著性高。因此，藉由調配作為底漆組合物之一組分之接枝聚合物，可提昇黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之密著力。

接枝聚合物之甲基丙烯酸甲酯之比率適當為於天然橡膠中含有甲基丙烯酸甲酯15~65質量%，較佳為15~70質量%，更佳為30~50質量%之範圍。此時，天然橡膠之比率適當為較佳設為85~30質量%，更佳設為70~50質量%。藉由不使接枝聚合物中之甲基丙烯酸甲酯之比率過少，可抑制甲基丙烯酸甲酯與薄膜基材之密著性變差而引起黏著帶之層間剝離。又，藉由不使甲基丙烯酸甲酯之比率變得過多，可抑制底漆組合物本身硬化從而無法追隨薄膜基材之變形而引起黏著帶之層間剝離。

上述接枝聚合物可適當地選擇並採用於天然橡膠中接枝聚合甲基丙烯酸甲酯而成之接枝聚合物，例如，可藉由懸浮聚合法、乳化聚合法等公知之接枝聚合法而獲得。又，可使用甲基丙烯酸甲酯含量為30~50%之市售品。

進而，藉由將接枝聚合物之慕尼黏度如下所示進行調

整，可將上述底漆組合物製成優異之溶劑系底漆組合物。

接枝聚合物之慕尼黏度並無特別限定，例如，將接枝聚合物本身藉由開口輥、班伯里混練機、捏合機等進行混練(素煉)，藉此可降低接枝聚合物之慕尼黏度(MS_{1+4})。

此時，接枝聚合物之慕尼黏度較佳為於 MS_{1+4} 及 100°C 之條件下設為70~160，進而較佳設為80~150。

藉由不過於降低接枝聚合物之慕尼黏度，可抑制由於所得之底漆組合物本身凝聚破壞而於薄膜基材與黏著劑層之間產生層間剝離。藉由不使慕尼黏度維持在較高，可抑制無法追隨薄膜基材之變形而引起黏著帶之層間剝離。

即，藉由將上述接枝聚合物之慕尼黏度調整至上述特定範圍，可進而提昇黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之密著性，並進而獲得可獲得耐水性、耐熱性、及耐乾性優異之黏著帶之優異溶劑系基底之底漆組合物。

再者，慕尼黏度只要以JIS K 6300為基準進行測定即可。於本發明中進行3次試驗並採用其平均值。

又，可不藉由調整接枝聚合物之慕尼黏度，而藉由於接枝聚合物及改性NBR中進而調配以下之界面活性劑，將上述底漆組合物製成優異之乳液系底漆組合物。再者，於調配界面活性劑之前，較理想的是為了提昇穩定性而使接枝聚合物及/或改性NBR成為乳液狀態。

本發明所使用之界面活性劑係為了提昇底漆組合物對黏著帶之薄膜基材及黏著劑層之潤濕性而於含有接枝聚合物之底漆組合物中進而調配者。

即，藉由包含界面活性劑，可獲得可提高薄膜基材與底漆組合物、及底漆組合物與黏著劑層之密著性的優異之乳液系基底之底漆組合物。

上述界面活性劑之種類並無特別限定，可使用通常之陰離子型界面活性劑、陽離子型界面活性劑、非離子型界面活性劑、兩性界面活性劑、高分子界面活性劑、氟系界面活性劑、反應性界面活性劑等各種活性劑。該等界面活性劑亦可不單獨使用，而併用複數者。

該等界面活性劑中，若使用陰離子型界面活性劑或非離子型界面活性劑，則黏著劑層與酸鹼基不引起反應，故而較佳。

作為上述陰離子型界面活性劑，有脂肪酸型、烷基苯型、硫酸酯型、高級醇型等，例如，有高級脂肪酸鈉、烷基磺酸鈉、烷基苯磺酸鈉、烷基二苯醚二磺酸鈉等。

又，該等界面活性劑中，若使用非離子型界面活性劑，則於黏著帶之製造時，於將黏著劑層於高溫進行乾燥之情形、或黏著帶之使用環境為高溫之情形時，於高溫下不易分解，故而較佳。

作為上述非離子型界面活性劑，有聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯十四烷基醚、聚氧乙烯仲烷基烷基醚、聚氧乙烯衍生物、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物、山梨醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨醇脂肪酸酯、丙三醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯油酸酯、聚氧乙烯烷基胺、烷基醇醯胺、聚氧乙烯壬基苯醚

等。

將上述界面活性劑如上所述進行調配時之添加量，相對於接枝聚合物100質量份(以固形物成分換算)，較佳為0.1~10質量份，更佳為0.5~5質量份。

藉由將界面活性劑之添加量設為0.1質量份以上，可降低因該添加量較少而使潤濕性不提昇且無法於黏著劑層均勻地塗佈底漆組合物之情形。另一方面，藉由將界面活性劑之添加量設為10質量份以下，可降低因該添加量較多而賦予底漆組合物以塑化效果於展開所得之黏著帶時，有底漆組合物凝聚破壞而產生黏著帶之層間剝離之情形。

於本發明之底漆組合物中，可進而根據需要添加選自穩定劑、軟化劑、抗老化劑、交聯劑及改質劑等之1種以上者。再者，於無損本發明之效果之範圍內，亦可適當添加上述界面活性劑。

繼而，上述底漆組合物可藉由調配上述者並利用水及/或有機溶劑之溶劑混合溶解，且適當調整固形物成分濃度及溶液黏度而獲得。

將上述底漆組合物藉由水及/或有機溶劑之溶劑稀釋而成之固形物成分濃度就塗佈性及塗佈量之關係而言，較佳為1~20質量%，進而較佳為3~10質量%。

將上述底漆組合物藉由水及/或有機溶劑之溶劑稀釋而成之溶液黏度就塗佈性及塗佈量之關係而言，較佳為1~500 MPa·s(BM型黏度計 轉子NO.1 6 RPM)，更佳為10~230 MPa·s，進而較佳為10~100 MPa·s。

上述溶液黏度係將稀釋底漆組合物而成之溶液於溫度 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、濕度 $50\pm 5\%$ RH(Relative Humidity, 相對濕度)恆溫恆濕室中放置24小時並調整狀態後, 使用BM型黏度計, 轉子NO.1, 轉數設為6 rpm, 採取旋轉開始一分鐘後之溶液黏度, 進行3次試驗並採用其平均值。

於藉由有機溶劑稀釋上述底漆組合物之情形時, 作為該溶劑有甲苯、己烷、正己烷、乙酸乙酯、甲基乙基酮等。該等溶劑可單獨使用, 亦可將2種以上混合使用。

本發明之黏著帶可藉由使上述底漆組合物介於薄膜基材與積層於薄膜基材之至少一面之黏著劑層之間而獲得。

上述薄膜基材並無特別限定, 例如, 使用相對於聚合度700~1300之聚氯乙烯100質量份調配軟化劑30~60質量份與Ca-Zn系複合穩定劑0.1~5質量份而成者, 於使用上述底漆組合物時較為理想。又, 於上述薄膜基材中, 可根據需要於無損本發明之效果之範圍內, 調配著色劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、潤滑劑、填充劑、及其他添加劑。

使上述薄膜基材成形之方法並無特別限定, 可使用慣用之熔融混練等或各種混合裝置(單軸或雙軸擠出機、輥、班伯里混合機、及各種捏合機等)混合各種材料以使各成分均勻分散, 並藉由壓光成形機使該混合物成形為薄膜, 切割成所需之薄膜寬度, 藉此獲得上述薄膜基材。壓光成形中之輥排列方式例如可採用L型、倒L型、及Z型等公知之方式, 又, 輥溫度通常為 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$, 較佳為設定至 $160\sim 190^{\circ}\text{C}$ 之範圍。薄膜基材之厚度並無特別限制, 較佳

為40~300 μm ，進而較佳為60~200 μm 。

用於上述黏著劑層之黏著劑只要為通常之黏著帶用黏著劑即可，例如可使用溶劑型黏著劑、乳液型黏著劑。進而，可根據需要於其中調配黏著賦予劑、抗老化劑、紫外線吸收劑、交聯劑、及軟化劑等。

上述黏著劑之基底聚合物為天然橡膠。此外亦可添加選自再生橡膠、聚矽氧橡膠、異戊二烯橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、聚異戊二烯、NBR(低、中、中高、高、極高型)、苯乙烯-異戊二烯共聚物、苯乙烯-異戊二烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、及亦調配於底漆組合物中之公知之接枝聚合物(例如專利文獻1~2等)或上述接枝聚合物等接枝聚合物等之1種或2種以上者。

又，作為黏著賦予劑並無特別限定，例如，可列舉選自萜烯樹脂、松香樹脂、氫化松香樹脂、苯并呋喃-茛樹脂、苯乙烯系樹脂、脂肪族系及脂環族系等石油樹脂、萜烯-苯酚樹脂、二甲苯系樹脂、及其他脂肪族烴樹脂或芳香族烴樹脂等之1種或2種以上者。

又，作為抗老化劑，例如，可列舉選自苯酚系抗老化劑、胺系抗老化劑、苯并咪唑系抗老化劑、二硫代胺基酸鹽系抗老化劑、及磷系抗老化劑等之1種或2種以上者。

又，作為交聯劑，例如，可列舉選自異氰酸酯系、環氧系、及胺系等之1種或2種以上者。

上述黏著劑中之各成分之調配比率並無特別限定，例如，可列舉天然橡膠100質量份、接枝聚合物10~50質量份

(較佳為20~40質量份)、黏著賦予劑85~135質量份(較佳為100~120質量份)等，只要適當調配抗老化劑、紫外線吸收劑即可。

上述黏著劑之固形物成分濃度為15~55%左右即可，又，黏著劑之黏度較佳為1~50000 MPa·s(BM型黏度計轉子NO.4 6 RPM)，進而較佳為5000~40000 MPa·s。

對使用上述底漆組合物之黏著帶之製造步驟進行說明。

藉由水及/或有機溶劑之溶劑將上述底漆組合物稀釋並分散後，於將軟質聚氯乙烯作為主劑之薄膜基材之單面，使用凹版塗佈機、噴塗機、接觸輥、棒式塗佈機、或刀片塗佈機等進行塗佈並進行乾燥。再者，此時，乾燥後之底漆之厚度可於無損本發明之效果之範圍內適當進行選擇，適當為以較佳為1~50 μm 、更佳為5~30 μm 之方式進行塗佈。

其後，可於已乾燥之底漆組合物上塗佈黏著劑並使其乾燥，從而形成黏著劑層並製作黏著帶。

塗佈黏著劑之方法並無特別限定，可使用慣用之塗佈機，例如輥式塗佈機、凹版塗佈機、反向輥塗機、接觸輥塗機、浸漬輥塗機、棒式塗佈機、刀片塗佈機、或噴塗機等而進行。乾燥後之黏著劑層之厚度可於無損黏著性或操作性之範圍內適當進行選擇，黏著劑層之厚度例如為5~50 μm ，較佳為10~30 μm 。若薄於此厚度，則會有黏著力及倒捲力降低之情況。另一方面，若厚於此厚度，則會有塗敷性能變差之情況。

於捲繞完成之黏著帶之情形時，可根據需要於基材之背面積層剝離劑，或者亦可於黏著劑上積層剝離片材。又，於將作為黏著帶之黏著劑塗敷於基材之兩面之情形時，亦可於其背面進行底漆組合物與黏著劑之塗敷步驟。

可以如此方式獲得本發明之黏著帶。由於本發明之黏著帶使用上述底漆組合物，故而可提昇黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之密著性，而且為耐水性、耐熱性、及耐寒性亦優異者。因此，本發明之黏著帶可期待用作電氣·電子領域、及汽車領域等之電線套結。

[實施例]

以下基於實施例更詳細地對本發明進行說明，但本發明並不限定於該等實施例。

將使用下述實施例1~13及比較例1~6之各底漆組合物之黏著帶的評價結果示於表1及2。

表1及表2之「基材與底漆組合物之密著性」係指於積層底漆之長度為100 mm、橫向為50 mm之薄膜基材上，放置作為磨耗材之無塵擦拭布M-1(素材：銅氨)，並於其上裝上荷重500 g之鉛錘並往返1次使底漆與磨耗材相互摩擦，之後目視確認塗佈於薄膜基材上之底漆之脫落狀態者。

試驗環境為於設定為溫度 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、濕度 $50 \pm 5\%$ RH之評價試驗室內、設定為溫度 $-5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 之低溫室及設定為溫度 $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、濕度 $80 \pm 5\%$ RH之環境試驗機內進行24 HR狀態調整後進行試驗。顯示 $n=3$ 以上之測定值之平均值，將反覆進行3次以上試驗而底漆仍未脫落者設為合格。

表1及表2之「底漆組合物與黏著劑之密著性」係指將所得之黏著帶之糊面彼此附著並剝離，並觀察至黏著劑自底漆組合物脫落為止之次數者。於設定為溫度 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、濕度 $50 \pm 5\%$ RH之評價試驗室內、設定為溫度 $-5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 之低溫室及設定為溫度 $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、濕度 $80 \pm 5\%$ RH之環境試驗機內進行24 HR狀態調整後進行試驗。顯示 $n=3$ 以上之測定值之平均值，將反覆進行3次以上試驗而黏著劑仍未脫落者設為合格。

表1及表2之「水浸漬後之密著性」係指將積層底漆之基材薄膜及於其上積層黏著劑所獲得之黏著帶於 23°C 之純水中浸漬24 HR後，拭去附著於底漆組合物及黏著面之面上之水分，並於30秒後進行上述「基材與底漆組合物之密著性」以及「底漆組合物與黏著劑之密著性」之試驗者。顯示 $n=3$ 以上之測定值之平均值，將分別反覆進行3次以上試驗而底漆或黏著劑仍未脫落者設為合格。

表1及表2之「帶展開性」係指利用JIS B 7721所規定之拉伸試驗機將黏著帶以拉伸速度50 m/min展開時，對薄膜基材背面黏著劑殘留狀態進行確認者。對進行試驗之黏著帶之 $n=3$ 以上之帶狀態進行確認，將薄膜基材與底漆組合物及底漆組合物與黏著劑未剝離者設為合格。

再者，於表2中，所謂材料破壞係指薄膜基材與底漆組合物、或底漆組合物與黏著劑脫落之情形，所謂凝聚破壞係指黏著劑層本身於積層有底漆組合物之薄膜基材、及捲縮之薄膜基材之背面分別分離而殘留之情形。

[表 1]

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
底漆組合物 調配(質量份)							
接枝聚合物	MEGAPOLY50(MMA49%)	100	100	100	100		
	慕尼黏度 MS ₁₊₄ 150						
	慕尼黏度 MS ₁₊₄ 80						
	MEGAPOLY30(MMA30%)						
	慕尼黏度 MS ₁₊₄ 80						
改性NBR	MG-40(MMA40%)						
	Em						
	MG-67(MMA67%)					100	
	Em						
	MG-10(MMA10%)						100
界面活性劑	Nipol 1072J			20	350		
	Nipol DN631						
	Nipol 1571					100	100
	Nipol 1072		100				
	Pelex SS-H					1	1
組合物	Pelex OT-P						
	固形物成分濃度	4	4	4	4	10	10
	溶液黏度	550	90	150	20	20	7
特性值							
基材與底漆組合物之密著性	溫度 23°C×24 HR、濕度50%	2	8	1	>10	>10	<1
	溫度 -5°C×24 HR	1	7	2	>10	>10	<1
	溫度 50°C×24 HR、濕度80%	2	6	1	>10	>10	<1
	溫度 23°C×24 HR、濕度50%	2	1	>10	1	1	7
底漆組合物與黏著劑之密著性	溫度 -5°C×24 HR	1	2	>10	2	>1	8
	溫度 50°C×24 HR、濕度80%	1	<1	>10	1	>1	6
	基材與底漆組合物之密著性	1	6	1	>10	>10	<1
水浸漬後之密著性	底漆組合物與黏著劑之密著性	1	<1	>10	1	>1	5
	材料破壞或凝聚破壞	材料破壞	材料破壞	未剝離	材料破壞	材料破壞	材料破壞
帶展開性							
Em：乳液。MMA：甲基丙烯酸甲酯。An：乙晴							

[表 2]

實施例														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
底漆組合物 調配(質量份)														
	接枝聚合物	MEGAPOLY50(MMA49%)												
		慕尼黏度 MS ₁₊₄ 150												
		慕尼黏度 MS ₁₊₄ 80												
		慕尼黏度 MS ₁₊₄ 80												
		Em												
	MG-40(MMA40%)													
	MG-67(MMA67%)													
	MG-10(MMA10%)													
	AN 27 wt%、羧基7.0 wt%													
	AN 33 wt%、羧基0.5 wt%													
改性NBR	Nipol 1072J	100	100		25	200	300	50	100					
	Nipol DN631			100			50			100	100	100	100	
界面活性劑	Nipol 1571													
	Nipol 1072													
	Pelex SS-H													
	Pelex OT-P													
	烷基二苯醚二磺酸鈉													
組合物	烷基磺基琥珀酸鈉													
	%	4	6	4	4	4	4	4	4	10	10	10	10	
	固形物成分濃度	70	230	65	100	40	25	65	35	40	10	10	15	20
溶液黏度	MPa·s													
特性														
基材與底漆組合物之密著性	溫度 23℃×24 HR、濕度50%	>10	>10	>10	5	>10	>10	>10	6	>10	>10	>10	>10	
	溫度 -5℃×24 HR	>10	>10	>10	6	>10	>10	>10	5	>10	>10	>10	>10	
	溫度 50℃×24 HR、濕度80%	>10	>10	>10	4	>10	>10	>10	8	>10	>10	>10	>10	
	溫度 23℃×24 HR、濕度50%	>10	>10	>10	6	>10	5	>10	>10	>10	>10	>10	>10	
	溫度 -5℃×24 HR	>10	>10	>10	6	>10	5	>10	>10	>10	>10	>10	>10	
底漆組合物與黏著劑之密著性	溫度 50℃×24 HR、濕度80%	>10	>10	>10	5	>10	4	>10	>10	>10	>10	>10	>10	
	基材與底漆組合物之密著性	>10	>10	>10	4	>10	>10	>10	7	>10	>10	>10	>10	
	底漆組合物與黏著劑之密著性	>10	>10	>10	5	>10	5	>10	6	>10	>10	>10	>10	
	材料破壞或凝聚破壞	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	
	帶展開性	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	未剝離	
Em：乳液。MMA：甲基丙烯酸甲酯。An：乙腈														

5

(實施例1)

(a)薄膜基材係如下方式所獲得者：使用班伯里混練機，相對於聚合度1000之聚氯乙烯100質量份，混合軟化劑45質量份、Ca-Zn系複合穩定劑1.5質量份與著色劑、紫外線吸收劑、潤滑劑、及填充劑以使各成分均勻分散，並藉由L型壓光成形機將該混合物成形為厚度150 μm 之薄膜狀。

(b)底漆組合物係以「GREEN HPSP公司製造之MEGAPOLY50(慕尼黏度為150，甲基丙烯酸甲酯含量為49質量%)」100質量份作為接枝聚合物，以「日本ZEON公司製造之Nipol 1072J(羧基改性量為7.0質量%)」100質量份作為改性NBR，並利用甲苯加以混合溶解，且調整至固形物成分濃度為4%、溶液黏度為40 MPa·s所獲得。於薄膜基材之一面使用凹版印刷塗佈機，將所得之底漆組合物以乾燥後之厚度成為0.7 μm 之方式進行塗佈，並使其乾燥而積層。

(c)黏著劑係將天然橡膠100質量份(慕尼黏度為45)、於天然橡膠70質量%中接枝共聚甲基丙烯酸甲酯30質量%而成之接枝聚合物20質量份「GREEN HPSP公司製造之MEGAPOLY30(慕尼黏度為80，甲基丙烯酸甲酯含量為30質量%)」、黏著賦予劑100質量份「Yasuhara公司製造之YS樹脂PX-1000」、及抗老化劑2質量份「川口化學工業製造之Antage W-500」利用甲苯加以混合溶解，且調整至固形物成分濃度為35%、黏度為30000 MPa·s。於底漆組合物上使用輥式塗佈機，將所得之黏著劑以乾燥後之厚度成為20 μm 之方式進行塗佈，並使其乾燥而製作黏著帶。

再者，以下所說明之其他實施例及比較例若無特別說明，則為與本實施例相同者。

(實施例2)

實施例2係對實施例1中所使用之底漆組合物之甲苯量進行調整，並使用底漆組合物之固形物成分濃度設為6%、溶液黏度設為230 MPa·s之底漆組合物者。

(實施例3)

實施例3係將實施例1中所使用之作為底漆組合物成分之改性NBR「日本ZEON公司製造之Nipol 1072J(羧基改性量為7.0質量%)」變更為「日本ZEON公司製造之Nipol DN631(羧基改性量為0.5質量%)」，並利用甲苯加以混合溶解，並使用底漆組合物之固形物成分濃度設為4%、溶液黏度設為65 MPa·s之底漆組合物者。

(實施例4)

實施例4係將實施例1中所使用之作為底漆組合物成分之改性NBR的調配量「100質量份」變更為「25質量份」，並利用甲苯加以混合溶解，並使用底漆組合物之固形物成分濃度設為4%、溶液黏度設為100 MPa·s之底漆組合物者。

(實施例5)

實施例5係將實施例1中所使用之作為底漆組合物成分之改性NBR的調配量「100質量份」變更為「200質量份」，並利用甲苯加以混合溶解，並使用底漆組合物之固形物成分濃度設為4%、溶液黏度設為40 MPa·s之底漆組合物者。

(實施例6)

實施例6係將實施例1中所使用之作為底漆組合物成分之改性NBR的調配量「100質量份」變更為「300質量份」，並利用甲苯加以混合溶解，並使用底漆組合物之固形物成分濃度設為4%、溶液黏度設為25 MPa·s之底漆組合物者。
(實施例7)

實施例7係將實施例1中所使用之作為底漆組合物成分之改性NBR變更為實施例1中所使用之改性NBR[日本ZEON公司製造之Nipol 1072J(羧基改性量為7.0質量%)]50質量份與實施例3中所使用之改性NBR[日本ZEON公司製造之DN631(羧基改性量為0.5質量%)]「50質量份」之混合物，並利用甲苯加以混合溶解，並使用底漆組合物之固形物成分濃度設為4%、溶液黏度設為65 MPa·s之底漆組合物者。
(實施例8)

實施例8係將實施例1中所使用之作為底漆組合物成分之接枝聚合物「GREEN HPSP公司製造之MEGAPOLY50(慕尼黑黏度為150，甲基丙烯酸甲酯含量為49質量%)」變更為「GREEN HPSP公司製造之MEGAPOLY30(慕尼黑黏度為80，甲基丙烯酸甲酯含量為30質量%)」，並利用甲苯加以混合溶解，並使用底漆組合物之固形物成分濃度設為4%、溶液黏度設為35 MPa·s之底漆組合物者。
(實施例9)

實施例9係將實施例1中所使用之作為底漆組合物成分之接枝聚合物[GREEN HPSP公司製造之MEGAPOLY50(慕尼黑黏度為150，甲基丙烯酸甲酯含量為49質量%)]之慕尼黑黏度

藉由素煉調整為「80」，並利用甲苯加以混合溶解，並使用底漆組合物之固形物成分濃度設為4%、溶液黏度設為40 MPa·s之底漆組合物者。

(實施例10)

實施例10係將實施例1中所使用之底漆組合物之接枝聚合物「GREEN HPSP公司製造之MEGAPOLY50(慕尼黑黏度為150，甲基丙烯酸甲酯含量為49質量%)」100質量份及改性NBR「日本ZEON公司製造之Nipol 1072J(羧基改性量為7.0質量%)」100質量份，變更為接枝聚合物「Legitex公司製造之MG-40(甲基丙烯酸甲酯含量為40質量%)」100質量份與改性NBR「日本ZEON公司製造之Nipol 1571(羧基改性量為3.0質量%)」100質量份，並於該等接枝聚合物及改性NBR中進而調配「花王公司製造之Pelex SS-H(烷基二苯醚二磺酸鈉)」1質量份作為界面活性劑，將該調配物利用水混合稀釋，並使用底漆組合物之固形物成分濃度設為10%、溶液黏度設為10 MPa·s之底漆組合物者。

(實施例11)

實施例11係將實施例10中所使用之底漆組合物中之界面活性劑「花王公司製造之Pelex SS-H(烷基二苯醚二磺酸鈉)」1質量份變更為「花王公司製造之烷基磺基琥珀酸鈉」1質量份，並利用水加以混合稀釋，並使用底漆組合物之固形物成分濃度設為10%、溶液黏度設為10 MPa·s之底漆組合物者。

(實施例12)

實施例12係將實施例10中所使用之作為底漆組合物成分之界面活性劑的調配量「1質量份」變更為「5質量份」，並利用水加以混合稀釋，並使用底漆組合物之固形物成分濃度設為10%、溶液黏度設為15 MPa·s之底漆組合物者。

(實施例13)

實施例13係將實施例10中所使用之作為底漆組合物成分之界面活性劑的調配量「1質量份」變更為「10質量份」，並利用水加以混合稀釋，並使用底漆組合物之固形物成分濃度設為10%、溶液黏度設為20 MPa·s之底漆組合物者。

[實施例1~13之結果]

如表1所示，可獲得所有特性值均評價為良好之目標底漆組合物及黏著帶。

(比較例1)

比較例1係不向底漆組合物中添加改性NBR，並利用甲苯將各化合物混合溶解，並將底漆組合物之固形物成分濃度設為4%、溶液黏度設為550 MPa·s者。於比較例1中，於「基材與底漆組合物之密著性」、「底漆組合物與黏著劑之密著性」、「水浸漬時之密著性」及「帶展開性」未獲得良好之評價。

(比較例2)

比較例2係將實施例1中所使用之作為底漆組合物成分之改性NBR變更為「日本ZEON公司製造之NBR Nipol 1072 (羧基改性量為0.0質量%)」，並利用甲苯加以混合溶解，並使用底漆組合物之固形物成分濃度設為4%、溶液黏度

設為 90 MPa·s 之底漆組合物者。

於比較例 2 中，於「底漆組合物與黏著劑之密著性」、「水浸漬時之密著性」及「帶展開性」未獲得良好之評價。

(比較例 3)

比較例 3 係將實施例 1 中所使用之作為底漆組合物成分之改性 NBR 的調配量「25 質量份」變更為「20 部質量份」，並利用甲苯加以混合溶解，並使用底漆組合物之固形物成分濃度設為 4%、溶液黏度設為 150 MPa·s 之底漆組合物者。於比較例 3 中，於「基材與底漆組合物之密著性」、「水浸漬時之密著性」及「帶展開性」未獲得良好之評價。

(比較例 4)

比較例 4 係將實施例 1 中所使用之作為底漆組合物成分之改性 NBR 的調配量「25 質量份」變更為「350 質量份」，並利用甲苯加以混合溶解，並使用底漆組合物之固形物成分濃度設為 4%、溶液黏度設為 20 MPa·s 之底漆組合物者。

於比較例 4 中，於「底漆組合物與黏著劑之密著性」、「水浸漬時之密著性」及「帶展開性」未獲得良好之評價。

(比較例 5)

比較例 5 係將實施例 10 中所使用之作為底漆組合物成分之接枝聚合物「GREEN HPSP 公司製造之 MEGAPOLY50 (慕尼黏度為 150，甲基丙烯酸甲酯含量為 49 質量%)」變更

為「Regitex公司製造之MG-67(甲基丙烯酸甲酯含量為67質量%)」100質量份，並利用水加以混合稀釋，並使用底漆組合物之固形物成分濃度設為10%、溶液黏度設為20 MPa·s之底漆組合物者。

於比較例5中，於「底漆組合物與黏著劑之密著性」、「水浸漬時之密著性」及「帶展開性」未獲得良好之評價。

(比較例6)

比較例6係將實施例10中所使用之底漆組合物中之接枝聚合物「GREEN HPSP公司製造之MEGAPOLY50(慕尼黏度為150，甲基丙烯酸甲酯含量為49質量%)」變更為「Regitex公司製造之MG-10(甲基丙烯酸甲酯含量為10質量%)」100質量份，並利用水加以混合稀釋，並使用底漆組合物之固形物成分濃度設為10%、溶液黏度設為20 MPa·s之底漆組合物者。

於比較例6中，於「基材與底漆組合物之密著性」、「水浸漬時之密著性」及「帶展開性」未獲得良好之評價。

[產業上之可利用性]

藉由使用本發明之黏著帶，可獲得提昇黏著帶之薄膜基材與黏著劑層之密著性，且耐水性、耐熱性、及耐寒性優異之黏著帶，可期待用作電氣·電子領域、及汽車領域之電線套結。

七、申請專利範圍：

1. 一種黏著帶，其係使底漆組合物介於薄膜基材與積層於薄膜基材之至少一面之黏著劑層之間所獲得，上述薄膜基材係以軟質聚氯乙烯作為主要材料，上述黏著劑層係以天然橡膠作為主要材料，

上述底漆組合物含有於天然橡膠中接枝聚合甲基丙烯酸甲酯15~65質量%而成之接枝聚合物100質量份(以固形物成分換算)、及羧基改性丙烯腈丁二烯橡膠25~300質量份，且經溶劑稀釋後之固形物成分濃度為1~20質量%，經上述溶劑稀釋後之溶液黏度為1~500 MPa·s，

上述羧基改性丙烯腈丁二烯橡膠之羧基改性量為0.3~7質量%，

上述底漆組合物含有於MS₁₊₄、100℃之慕尼黑黏度為70~160之接枝聚合物，或者，相對於接枝聚合物100質量份(以固形物成分換算)進而含有界面活性劑0.1~10質量份(以固形物成分換算)，

上述接枝聚合物係使天然橡膠與甲基丙烯酸甲酯30~50質量%接枝聚合所獲得者。

2. 如請求項1之黏著帶，其係電氣絕緣用黏著帶。