

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L101/02

C09J 7/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01104987.1

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1185302C

[22] 申请日 2001.2.26 [21] 申请号 01104987.1

[30] 优先权

[32] 2000. 2. 24 [33] JP [31] 47332/2000

[32] 2000. 9. 22 [33] JP [31] 288673/2000

[71] 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 中川善夫 石黑繁树 夏目雅好

高田信一 大山高辉

审查员 王珍仙

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 邵红

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 2 页

[54] 发明名称 胶粘带和胶粘带用基材

[57] 摘要

本发明提供一种包括含有下列组分 A、B 与 C 的基材和在该基材的至少一面形成粘合层的胶粘带, A. 在其分子的骨架中具有一种羰基氧原子的热塑性树脂; B. 包含乙烯组分和丙烯组分的聚合物合金; C. 用硅烷偶联剂表面处理的无机金属化合物, 但基本上不含卤素原子。 本发明胶粘带和用于胶粘带的基材在焚烧时不产生二噁英或有毒气体, 并具有高水平的柔韧性、抗热变形性、阻燃性和抗表面变白性, 并表现出适当的拉伸性和机械强度。

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

1. 一种包括基材和在该基材上的至少一面形成粘合层的胶粘带，其中该基材包括下列组分A、组分B与组分C，但基本上不含卤素原子：

5 组分A：一种在其分子的骨架中含有一种羰基氧原子的热塑性树脂，

组分B：一种包含乙烯组分和丙烯组分的聚合物合金，

组分C：一种用硅烷偶联剂表面处理的无机金属化合物，

其中组分A与组分B以(A:B)的重量比为1:9至8:2混合，且组分C的加入量为每100重量份数的组分A和组分B的总重加入80-200重量份数。

2. 权利要求1的胶粘带，其中组分B在80℃下具有至少40 MPa但小于180 MPa的动态储能模量(E')，并且在120℃下具有至少12 MPa但小于70 MPa的动态储能模量。

3. 权利要求1的胶粘带，其中组分B在23℃下的动态储能模量(E')不小于200MPa并且小于400 MPa。

4. 权利要求1的胶粘带，其中组分A是乙烯共聚物或其金属盐，具有不高于120℃的熔点，它通过乙烯基酯化合物、或 α, β -不饱和羧酸或其衍生物、或乙烯基酯化合物和 α, β -不饱和羧酸或其衍生物的聚合反应得到。

5. 权利要求1的胶粘带，其中组分C是一种单位重量无机金属化合物用0.1-5.0 wt%的硅烷偶联剂表面处理的无机金属化合物。

6. 权利要求1的胶粘带，其在80℃下的动态储能模量(E')不小于25 MPa，在120℃下的动态储能模量(E')不小于10 MPa。

7. 权利要求1的胶粘带，其中基材在其成型处理过程中或成型后不发生交联。

8. 一种用于胶粘带的基材，其包括下列组分A、组分B与组分C，但基本上不含卤素原子：

组分A：一种在其分子的骨架中含有一种羰基氧原子的热塑性树脂，

30 组分B：一种包含乙烯组分和丙烯组分的聚合物合金，

组分C：一种用硅烷偶联剂表面处理的无机金属化合物，

其中组分A与组分B以(A:B)的重量比为1:9 至8:2混合，且组分C

的加入量为每100重量份数的组分A和组分B的总重加入80-200重量份数。

9. 权利要求8的基材，其中组分B在80℃下具有至少40 MPa但小于180 MPa的动态储能模量(E')，在120℃下具有至少12 MPa但小于70 MPa的动态储能模量(E')。

10. 权利要求8的基材，其中组分B在23℃下的动态储能模量(E')不小于200MPa但小于400 MPa。

11. 权利要求8的基材，其中组分A是乙烯共聚物或其金属盐，具有不高于120℃的熔点，它通过乙烯基酯化合物、或 α ， β -不饱和羧酸或其衍生物、或乙烯基酯化合物和 α ， β -不饱和羧酸或其衍生物的聚合反应得到的。

12. 权利要求8的基材，其中组分C是一种单位重量无机金属化合物用0.1-5.0 wt%的硅烷偶联剂表面处理的无机金属化合物。

13. 权利要求8的基材，其在80℃下的动态储能模量(E')不小于25 MPa，在120℃下的动态储能模量(E')不小于10 MPa。

14. 权利要求8的基材，其在成型处理过程中或成型后不发生交联。

胶粘带和胶粘带用基材

5 本发明涉及一种在焚烧时不产生二噁英或有毒气体的胶粘带，该胶粘带具有高水平的柔韧性、抗热变形性、阻燃性和抗表面软化性，并且具有适当的拉伸强度和机械强度，并涉及用于该胶粘带的基材。

由聚氯乙烯（以下简称为PVC）制成的包含胶粘带用基材（以下也简称为基材）的常规胶粘带具有优异的机械性能（尤其是柔韧性和拉伸性）、阻燃性能、耐热变形性、电绝缘性能、生产加工性等等。结合其有利的经济方面，上述胶带已广泛用作电气设备用绝缘胶带，10 用于车辆领域，如汽车、火车、公共汽车等，飞机、船舶、房屋、工厂等。具体的，包敷用于汽车等的电线的电线束、家用电器用线圈、电线等的胶粘带，要求表现出高阻燃性（氧气指数不小于25%）、高耐热变形性（在100℃，4.90N负荷下，热变形比率为65%或更少），15 并且从胶粘带缠绕在一种被粘附的物体期间的可加工性、适当的拉伸性和适当的机械强度方面来看，其使缠绕的胶粘带能够易于拉伸并没有破坏该胶粘带，在缠绕之后能够轻易地用手切割（以下也称为手工切割性质）。为满足这些要求，采用PVC作为基材的胶粘带已得到广泛应用。

20 然而，由于环境问题意识的日益增强，已经开始减少使用PVC并用造成较少环境负担的材料替代PVC。因为怀疑PVC在焚烧时产生二噁英(dioxin)或有毒气体，如氯气。为替代PVC，已经考虑用聚烯烃树脂作为基材，因为它不太可能在焚烧时产生二噁英或有毒气体，如氯气。然而，聚烯烃树脂比PVC容易燃烧，要求添加阻燃剂。通常，无机金属化合物，比如金属氢氧化物（例如，氢氧化镁、氢氧化铝等），25 造成较少环境负担等而作为无机阻燃剂被添加。

当一基材是通过将一种无机阻燃剂添加至一种较高的熔点的聚烯烃树脂，聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、高密度聚乙烯等而获得时，考虑到胶粘带所必需的柔韧性和拉伸性，则不适于作为将无机阻燃剂30 添加于其中的聚烯烃树脂，反而是低熔点聚烯烃树脂是人们所优选采用的，比如低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物等等。

然而，因为这些低熔点聚烯烃树脂易于加热变形，并且因为它们拉伸得太长，即使它们的确有韧性，使用低熔点聚烯烃树脂作为基材的胶粘带表现出耐热变形性和手工切割性差。

5 作为提高树脂膜的耐热变形性能的方法，已知的方法包括对膜进行电离辐射的方法，向树脂中预先添加交联剂如有机过氧化物（如二枯基过氧化物），并在成型后对膜蒸汽加热，在膜中得到交联结构的方法等。这些方法使生产步骤增加，并使生产成本增加到不能进行实际应用的水平。

10 一种不同方法包括使用机械掺和的具有相对高熔点的聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、高密度聚乙烯等的聚合物混合物，和由乙烯共聚物，如EPM（乙丙橡胶）、EBR（乙烯-丁烯橡胶）、EPDM（乙烯-丙烯-二烯共聚物橡胶）等组成的弹性体。当将阻燃剂添加到该聚合物混合物中时，它们的成型产物在室温下变得很硬，且缺少柔韧性，使拉伸性显著降低且抗热变形性不足。

15 为实现足够的阻燃性，需要在该聚烯烃树脂中加入相当大量的无机阻燃剂。添加相当大量该无机阻燃剂导致基材的拉伸性差，并降低机械强度（特别是断裂强度）。添加无机阻燃剂也造成当它接触到物体或被拉伸时，该基材的表面变白。这种基材表面的变白不仅损害由胶粘带缠绕的产品外观，而且使该胶粘带的绝缘性能和机械性能降
20 级。所以，存在对一种改进的强烈的需要。

当将用油酸、硬脂酸或钠盐等表面处理过的无机金属化合物用作阻燃剂，该无机金属化合物在聚烯烃树脂中的分散能力有改善，从而减少了为产生足够的阻燃性所必需的无机金属化合物的用量，作为结果，该基材的机械性能可以得到改善。这一尝试多少可以改善该基材
25 的拉伸性，但对防止其机械强度的降级（断裂强度），并防止该基材表面变白则仍不够有效。

30 本发明的目的是提供一种在焚烧时不产生二噁英或有毒气体的胶粘带，该胶粘带具有高水平的柔韧性、抗热变形性、阻燃性和抗表面变白性，并且具有适当的拉伸性和机械强度，本发明还提供用于该胶粘带的基材。

按照本发明，（i）一种在其分子骨架中含有一种羰基氧原子的

热塑性树脂，(ii)一种包含乙烯组分和丙烯组分的聚合物合金，和
(iii)一种用硅烷偶联剂表面处理的无机金属化合物的混合物，被
用作组分组成胶粘带的基材，并且使该基材基本上无卤素原子。作为
结果，可得到一种用于胶粘带的基材，其在焚烧时不产生二噁英或有
毒气体，并在其与其他物体接触与拉伸时表面不变白，且具有高水平
5 的柔韧性、抗热变形性和阻燃性，并且具有适当的拉伸性和机械强
度，这使该胶粘带具有优良的缠绕使用性和手工切割性。

因此，本发明提供一种包括基材和在该基材的至少一面形成的粘
合层的胶粘带，其中该基材包括下列组分A、组分B与组分C，但基本
10 上不含卤素原子：

组分A：一种在其分子的骨架中含有一种羰基氧原子的热塑性树
脂

组分B：一种包含乙烯组分和丙烯组分的聚合物合金

组分C：一种用一种硅烷偶联剂表面处理的无机金属化合物。

15 更优选的实施方案如下。

组分B具有在80℃下至少40 MPa并小于180 MPa的动态储能模量
(E')，并具有在120℃下至少12 MPa并小于70 MPa的动态储能模量
(E')。

20 组分B具有在23℃下至少200 MPa并小于400 MPa的动态储能模量
(E')。

组分A是熔点不高于120℃的乙烯共聚物或乙烯共聚物的金属
盐，其通过聚合一种乙烯基酯化合物或一种 α, β -不饱和羧酸或其衍生
物，或聚合乙烯基酯和 α, β -不饱和羧酸或其衍生物得到。

25 组分C是一种单位重量无机金属化合物用0.1-5.0 wt%的硅烷偶联
剂表面处理的无机金属化合物。

组分A与组分B以(A:B)的重量比为1:9-8:2混合，且以每100重量
份数的组分A和组分B的总重加入80-200重量份数的组分C。

该胶粘带在80℃下具有至少25 MPa的动态储能模量(E')，并在
120℃下具有至少10 MPa的动态储能模量(E')。

30 该基材在80℃下具有至少25 MPa的动态储能模量(E')，并在120
℃下具有至少10 MPa的动态储能模量(E')。

该基材在其成型处理过程中或成型后不发生交联。

图1(a)和图1(b)表示评价胶粘带(基材)热变形的办法,

其中图1(a)是该测试样品验品的侧视图,图1(b)是一种试验仪器的侧视图,1是一种圆棒,2是一种承载板,2a是一种凸起,3是一种平行板,10是试验样品,T是一种胶粘带。

5 图2是扫描电子显微的图片摄影显示该基材的表面拉伸后的状态,其中图2(a)显示比较例12(变白),图2(b)显示实施例1(没变白)。

10 本发明的胶粘带包括一种基材和一种在该基材的至少一面形成的粘合层,其中该基材包括下列组分A、组分B与组分C,但基本上不含卤素原子:

组分A:一种在其分子的骨架中含有一种羰基氧原子的热塑性树脂

组分B:一种包含乙烯组分和丙烯组分的聚合物合金

15 组分C:一种用一种硅烷偶联剂表面处理的无机金属化合物。

正如此处所用的,“基本上不含卤素原子”意味着不使用在分子中含有卤素原子的物质作为基材的材料。然而,通过用机械分析手段分析基材的组合物检测出的超痕量卤素原子除外。例如,在基材中可能含有超痕量的卤素原子,因为使用含有卤素的物质作为催化剂,用于合成组成材料。

20 组分A的分子骨架中具有羰基氧原子(羰基上的氧原子)的热塑性树脂大体上使基材(胶粘带)具有适当的柔韧性和可拉伸性。另外,在分子的骨架上的碳氧原子更能够活化阻燃性-使该无机阻燃剂(组分C,用一种硅烷偶联剂表面处理的无机金属化合物)起作用。当组分A与组分C共同存在时,在两组分之间造成一种强烈的界面粘合力,其随后改善该基材(胶粘带)的机械性能。这产生了适当的拉伸性和机械强度,从而可以使该胶粘带得到优良的缠绕加工性和适当的手工切割性质,并可抑制其表面变白。即使组分C与一种用在该分子的骨架中没有碳氧原子的热塑性树脂同时使用,比如聚乙烯和聚丙烯,就不能获得如此有益的效果。

30 作为组分A,在分子骨架中具有羰基氧原子的软聚烯烃树脂是优选的。在分子骨架中具有羰基氧原子的软聚烯烃树脂可以是包含乙烯

基酯化合物和/或一种 α , β -不饱和羧酸或其衍生物作为单体或共聚单体的乙烯共聚物或其金属盐(尤其是离聚物)。通常,它具有不超过120℃、优选40-100℃的熔点。该熔点是通过一种差示扫描量热计(DSC)测量的。

- 5 在上述乙烯共聚物或其金属盐(尤其是离聚物)中,乙烯基酯化合物可以是例如乙烯基醇的低级烷基酯,如乙酸乙烯酯等。该 α , β -不饱和羧酸或其衍生物可以是,例如不饱和羧酸类和其酸酐,比如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、马来酐、衣康酸酐等;不饱和羧酸酯如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸月桂基酯、马来酸单甲基酯、马来酸单乙基酯、马来酸二乙基酯、富马酸单甲基酯、丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯等。其中(甲基)丙烯酸烷基酯,尤其是丙烯酸乙酯是优选的。
- 10
- 15

- 合适的乙烯共聚物或其金属盐(尤其是离聚物)的实例包括乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-丙烯酸乙酯共聚物和其金属盐(尤其是离聚物)等,其可以单独或混合使用。
- 20

含有组分B的乙烯组分和丙烯组分的聚合物合金主要抑制基材(胶粘带)的热变形。通过制备乙烯组分和丙烯组分的合金,聚合物合金表现出的粘弹性适于抑制尤其是基材(胶粘带)的热变形。

- 25 聚合物合金的构成(形式)没有具体的限制。例如,可以接受各种构成(形式),如(1)两种或更多种聚合物物理混合的聚合物掺混物(物理混合物), (2)嵌段共聚物或接枝共聚物,其中两种或更多种聚合物通过共价键连接,和(3)IPN(互穿的聚合物网络)结构,其中两种或更多种聚合物没有共价键缠结在一起。

- 30 聚合物合金在组成中可以是不均匀的,但可以具有一定的分布。另外,它可以是两种或更多种相容的聚合物的合金,或通过两种或更多种不相容的聚合物形成的相分离结构。它可以具有通过DSC测量表

现出许多放热峰或吸热峰的热性能。

含有组分B的乙烯组分和丙烯组分的聚合物合金的实例包括聚丙烯（均聚丙烯、无规聚丙烯）和聚乙烯（包括乙烯和少量其他 α -烯烃的共聚物）的物理混合物，丙烯/乙烯共聚物（嵌段共聚物或接枝共聚物），丙烯、乙烯和除此之外的其他 α -烯烃的三元共聚物等。如此处使用的，上述其他 α -烯烃指1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯等，优先选择1-丁烯。均聚丙烯指基本上含有100%丙烯的聚合物，无规聚丙烯指含有几个百分点乙烯的无规共聚的共聚物。

10 当聚合物合金是共聚物时，通过包括两步或更多步的多步聚合反应得到的共聚物是优选的，优先选择丙烯/乙烯共聚物。通过包括两步或更多步的多步聚合反应得到的共聚物可通过以下过程得到，例如JP-A-4-224809中公开的，在多步聚合反应的第一步中，在作为催化剂的钛化合物和有机铝化合物的存在下，将丙烯或丙烯和除丙烯以外的其他 α -烯烃预先聚合，然后在第二步或随后的步骤中，在生成的含钛聚烯烃和有机铝化合物的存在下，将丙烯和乙烯共聚（根据需要在添加除丙烯和乙烯以外的其他 α -烯烃后）。结果，所得到共聚物在第一步中生成的聚合物[如聚丙烯（丙烯均聚物）、丙烯- α -烯烃共聚物等]，和在第二步或随后的步骤中生成的聚合物（如丙烯-乙

15 烯共聚物、丙烯-乙烯-其他 α -烯烃共聚物等]的混合物，该共聚物在第二步或随后的步骤中已经掺混到分子水平。上述钛化合物是例如固体催化剂，该催化剂具有15 μm 的平均粒径，通过将三氯化钛和氯化镁一起制粉，并用原钛酸正丁酯、2-乙基己醇、对甲基苯甲酸乙酯、四氯化硅、邻苯二甲酸二异丁基酯等处理后得到。有机铝化合物可以

20 是例如烷基铝，如三乙基铝等。在已聚合的相中，例如二苯基二甲氧基硅烷等的硅化合物，或例如乙基碘化物的碘化合物可作为给电子体存在。

包含乙烯组分和丙烯组分的组分B的聚合物合金优选显示在高温下的高弹性，即考虑胶粘带使用过程中的温度，该胶粘带优选在80℃

30 下的动态储能模量(E')不小于40 MPa和小于180 MPa（优选在45 - 160 MPa范围内），并且在120℃下的动态储能模量(E')不小于12 MPa和小于70 MPa（优选在15 - 65 MPa范围内）。上述动态储能模量(E')

充分抑制了基材（胶粘带）的热变形。

此处的动态储能模量（ E' ）用以下方式测量。也就是说，一种聚合物合金测试样品（厚0.2毫米，宽10毫米，长20毫米）被制备出来，并且使用DMS6000（商标，日本精工株式会社制）作为测量仪器，在下面方法的测量条件下测量该测试样品在离散温度下的动态粘弹性行为：延伸模式、温升：2℃/min，频率：1 Hz。

表现出这种动态储能模量（ E' ）的聚合物合金的实例包括由Montell SKD Sunrise公司制造的商品名为CATALLOY KS-353P、CATALLOY KS-021P和CATALLOY C200F的产品等。

考虑到胶粘带在接近室温下的使用性（胶粘带与待粘物体的跟随性），组分B的聚合物合金优选的在23℃下的动态储能模量（ E' ）不小于200MPa和小于400MPa。组分B的聚合物合金的这种动态储能模量（ E' ）范围带来了基材（胶粘带）良好的柔韧性，并因此提高了与待粘物体的跟随性。此处的动态储能模量（ E' ）通过上述方法测量。具有该动态储能模量（ E' ）的聚合物合金的实例包括由Montell SKD Sunrise公司制造的商品名为CATALLOY KS-353P、CATALLOY KS-021P和CATALLOY C200F的产品等。

组分A和组分B通常以1:9 - 8:2的重量比（A:B）混合，优选2:8-6:4。当重量比超出该范围，且组分A的用量很小（组分B的用量很大）时，基材（胶粘带）的柔韧性、可拉伸性和阻燃性就差。当组分A的用量很大（组分B的用量很小）时，基材（胶粘带）会表现出差的抗热变形性能。

在本发明中，一种用硅烷偶联剂表面处理的无机金属化合物（组分C）被用作无机阻燃剂。这样的无机阻燃剂在组分C与组分A（在其分子的骨架中有羰基氧原子的热塑性树脂）之间提供一种强烈的界面粘合力，该粘合力随后改善该基材（胶粘带）的机械性能。结果，这产生了适当的可拉伸性和机械强度，从而可以使该胶粘带获得优良的缠绕使用性和手工切断性，并可抑制其表面变白。由没有经过硅烷偶联剂表面处理的无机金属化合物不能得到这样效果。

除了用硅烷偶联剂进行表面处理之外，该用硅烷偶联剂表面处理的无机金属化合物组分C与通常用作一种无机阻燃剂的已知无机金属化合物相同。该已知的无机金属化合物的例子包括金属氢氧化物，

比如氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化锆、氢氧化钙、氢氧化钡等；金属碳酸盐比如碱式碳酸镁、白云石等；金属水合物（金属化合物的水合物）如水滑石、硼砂等；等等。该用硅烷偶联剂表面处理的无机金属化合物，可单独或混合使用。当然，从产生阻燃性的效果和经济方面的角度看，其中有益的是选自氢氧化镁、氢氧化铝、碱式碳酸镁和水滑石，全部用一种硅烷偶联剂表面处理。该无机金属化合物平均粒度的通常为约0.1-50 μm ，优选0.5-20 μm 。这里粒径通过激光衍射方法测量。

该硅烷偶联剂具有一种可水解的键接到硅原子的基团，该基团与无机材料具有亲合力或活性，并与有机树脂具有亲合力或活性。该可水解的键接至硅原子基团的例子包括烷氧基、乙酰氧基等。该烷氧基的例子包括具有1或2个碳原子的烷氧基，例如甲氧基和乙氧基。该有机官能团的例子包括氨基、异丁烯酰基、乙烯基、环氧基、巯基等。

该硅烷偶联剂的例子包括乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三（2-甲氧基乙氧基）硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基-硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β -（氨基乙基）氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β -（氨基乙基）- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 β -（3，4-环氧基环己基）-乙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷等，该硅烷偶联剂可以单独或混合使用。

用该硅烷偶联剂对无机金属化合物表面处理的方法不特别限定。一般的方法比如干处理、湿处理等都能使用。

用该硅烷偶联剂对无机金属化合物进行表面处理的用量依照该硅烷偶联剂的种类、该无机金属化合物的种类和比表面积而变化。它通常是每重量份数的无机金属化合物用0.1-5.0 wt%，优选0.3-3.0 wt%的硅烷偶联剂。

组分C的加入量通常是，每100重量份数的组分A与组分B的总重为80-200重量份数，优选100-170重量份数，当组分C的加入量超过这一范围之外并较少时，则不能给予该基材（胶粘带）足够的阻燃性。当添加量较大时，基材（胶粘带）的柔韧性和可拉伸性就会变差。

也可与组分C同时使用一种助于形成碳化（碳酸化的层）的无机

阻燃剂。该碳化形成助剂优选选自下列至少一种：炭黑、硼酸酯和硅氧烷化合物（硅油、硅橡胶、硅酮树脂等），以保证一种更优选的效果。该碳化形成助剂的加入量通常是每100重量份数的组分A与组分B的总重，0.5-10 wt%，优选1 - 5 wt%。

- 5 根据本发明，该基材通常通过以下方法得到，干法掺混组分A、组分B与组分C，在班伯里密炼机、辊、挤出机等中捏和该混合物，并通过公知的成型方法如压缩成型、压延成型、注射成型、挤出成型等将捏合的混合物成型为膜。

10 基材（膜）通常具有0.01 - 1 mm，优选的0.05 - 0.5 mm的厚度，尽管根据胶粘带的用途可改变厚度。

在本发明中，无机填料如氧化钛、氧化锌等，防老化剂和抗氧化剂如胺类、喹啉类、氢醌类、酚类、磷类和亚磷酸盐类防老化剂等，紫外线吸收剂如水杨酸衍生物、二苯酮类、苯并三唑类和受阻胺类紫外线吸收剂等，润滑剂如脂肪酸酰胺（例如，酰胺类如脂肪酸单酰胺、15 不饱和脂肪酸酰胺等，取代的酰胺和羟甲基酰胺）、脂肪族酯酰胺，聚乙烯蜡等，如果必要，也可以添加增塑剂。它们与上述的组分A、组分B与组分C的组分干混并形成薄膜。

在本发明中，该基材优选不进行包括成膜后的电离辐射如电子束、β射线、γ射线等的交联处理，或包括在成膜过程中添加诸如有机过氧化物等的交联剂，或向待成形的材料中添加交联助剂的交联处20 理。换句话说，整个基材优选不含交联结构。

本发明的胶粘带通过在上述基材的至少一面上形成粘结层来制造。粘合剂的实例包括任何粘合剂，如常用的橡胶型、热熔胶型、丙烯酸型和乳液型粘合剂。橡胶和热熔胶粘合剂优选的基础聚合物的实例包括天然橡胶、再生橡胶、硅橡胶、异戊二烯橡胶、丁苯橡胶、聚25 异戊二烯、NBR、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物等。

用于粘合剂的增粘剂的实例包括松香增粘剂、萜烯增粘剂、脂族石油烃(C5)增粘剂、脂族石油烃(C9)增粘剂、氢化的化合物等。还能30 以常用方法确定的用量添加通常添加到胶粘带用粘合剂的添加剂，如油、蜡、抗氧化剂等。

上述的胶粘剂中，优选的是丙烯酸胶粘剂。其例子包括甲基丙烯

酸脂或其与一种可共聚单体的共聚物。甲基丙烯酸酯与可共聚单体的实例包括烷基（甲基）丙烯酸酯（例如，甲酯、乙酯、丁基、2-乙基己基酯、辛基酯等）、缩水甘油基（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸、衣康酸、马来酸酐、（甲基）丙烯酰胺、（甲基）丙烯酸N-羟基酰胺、烷基氨基烷基（甲基）丙烯酸酯（例如，甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、叔丁基氨基乙基异丁烯酸酯等）、醋酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯腈等。其中，主要单体优选玻璃转变温度不超过 -50°C 的烷基丙烯酸酯均聚物（单聚物）。

5 粘合剂通过普通公知的方法涂敷，如浇注法、辊涂法、逆向涂覆机法、刮涂法等。

10 粘结层的厚度（干燥后的厚度）根据胶粘带的用途而变化，通常为 $10-50\mu\text{m}$ ，优选 $15-40\mu\text{m}$ 。

在本发明中，胶粘带优选在 80°C 下的动态储能模量（ E' ）不小于 25MPa ，在 120°C 下的动态储能模量（ E' ）不小于 10MPa 。该动态储能模量使胶粘带不太可能遭受热变形。从胶粘带所需合适的柔韧性和可拉伸性的观点看，在 80°C 下的动态储能模量（ E' ）优选的不大于 200MPa ，在 120°C 下的动态储能模量（ E' ）优选的不大于 150MPa 。

15 此处胶粘带的动态储能模量（ E' ）用以下方式测量。即从包含基材（厚 0.2mm ）和在其上形成的粘结层的胶粘带上取得测试片（宽 10mm ，长 20mm ），用DMS600（商品名，由日本精工株式会社制造）作为测量装置，在伸长模式、 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 温升和 1Hz 频率的测量条件下，测量分散的温度下该测试片的动态粘弹性特性。

20 该胶粘带的动态储能模量（ E' ）不受该粘合层的影响。就是说，粘结层的存在不改变胶粘带的动态储能模量（ E' ）值，并且该胶粘带的动态储能模量（ E' ）基本上是该基材的动态储能模量（ E' ）。

在本发明中，具有“在 80°C 下的动态储能模量（ E' ）不小于 25MPa 和在 120°C 下的动态储能模量（ E' ）不小于 10MPa ”的胶粘带（基材）可通过以下过程得到，即将上述组分A、组分B与组分C作为组分以组成该基材，适当确定组分A、组分B与组分C的种类、重量混合比、混合方式等，使用具有特定动态储能模量（ E' ）的组分B，使用具有特定熔点的组分A等。

30 本发明下面将参照实施例和比较例详细解释。本发明不受这些实

施例的限制。

使用的材料

组分A (在分子骨架中具有一个羰基氧原子的热塑性树脂)

5 A1: 乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA), 熔点84℃ (商标: EVAFLEX P-1905, Du Pont-Mitsui Polychemicals公司出品)

A2: 乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA), 熔点79℃ (商标: Ultrathene635, TOSO公司出品)

A3: 乙烯-丙烯酸乙酯共聚物 (EEA), 熔点79℃ (商标: EVAFLEX A-714, Du Pont-Mitsui Polychemicals公司出品)

10 组分B (包含乙烯组分和丙烯组分的聚合物合金)

B1: CATALLOY KS-353P (商品名, Montell SKD Sunrise公司出品)

B2: CATALLOY KS-021P (商品名, Montell SKD Sunrise公司出品)

15 B3: CATALLOY C200F (商品名, Montell SKD Sunrise公司出品)

上述B1 - B3在23℃、80℃和120℃下的动态储能模量 (E') 如下:

B1 (23℃: 210 MPa, 80℃: 52 MPa、120℃: 21 MPa)

B2 (23℃: 294 MPa, 80℃: 125 MPa、120℃: 59 MPa)

B3 (23℃: 303 MPa、80℃: 65 MPa、120℃: 20 MPa)

20 组分C (无机金属化合物)

C1: 氢氧化镁 ($Mg(OH)_2$, 未处理的) (商标: Magshizu N-0, Konoshima Chemical Industrial公司出品)

C2: 氢氧化镁 ($Mg(OH)_2$, 用硬脂酸处理) (商标: Magshizu N-3, Konoshima Chemical Industrial公司出品)

25 C3: 氢氧化镁 ($Mg(OH)_2$, 用硬脂酸处理) (商标: FINEMAG SN-T, TMG公司出品)

C4: 氢氧化镁 ($Mg(OH)_2$, 用油酸处理) (商标: FINEMAG SN-L, TMG公司出品)

30 C5: 氢氧化镁 ($Mg(OH)_2$, 用硅烷偶联剂处理) (商标: KISUMA 5NH, Kyowa Chemical Industry公司出品)

C6: 氢氧化镁 ($Mg(OH)_2$, 用硅烷偶联剂处理) (商标: KISUMA 5LH, Kyowa Chemical Industry公司出品)

C7: 氢氧化镁 ($Mg(OH)_2$, 用硅烷偶联剂处理) (商标: KISUMA 5PH, Kyowa Chemical Industry公司出品)

C8: 炭黑 (商标: Shisuto 3H, TOKAI CARBON公司出品)

基材和胶粘带的制备

- 5 上述组分A、组分B和组分C用干法掺混, 在加压3L捏合机中于180℃下捏合并制成片状。该组合物由压力机形成3毫米厚膜, 并测量氧指数。用辊形滚轧机将该组合物制成0.2 mm厚的膜, 得到基材。对基材的一个面进行辉光放电处理, 涂覆通过以下方法制备的丙烯酸粘合剂 (厚度30 μm), 得到胶粘带。使这些胶粘带经受抗拉试验与一种
- 10 热变形测试。

丙烯酸粘合剂的制备

- 在装备冷凝器、氮气入口、温度计和搅拌器的反应容器中, 放入在甲苯溶剂中的丙烯酸2-乙基己基酯 (100重量份)、丙烯酸 (2重量份) 和作为聚合反应引发剂的过氧化苯甲酰 (0.2重量份), 混合物
- 15 在60℃下反应8小时得到聚合物。向该聚合物溶液添加聚异氰酸酯交联剂 (商品名: CORONATE L, NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY公司, 每100重量份聚合物固体含量加入3重量份), 得到丙烯酸粘合剂。

实施例1-9

- 用下表1中所示的组分A、组分B和组分C的材料和用量, 根据上述
- 20 成型方法制备基材 (胶粘带)。

比较例1

使用组分A (A1: 100重量份) 但没有组分B或组分C, 根据上述成型方法制备基材 (胶粘带)。

比较例2

- 25 使用组分A (A2: 100重量份) 但没有组分B或组分C, 根据上述成型方法制备基材 (胶粘带)。

比较例3

使用组分A (A3: 100重量份) 但没有组分B或组分C, 根据上述成型方法制备基材 (胶粘带)。

- 30 比较例4

使用组分B (B1: 100重量份) 但没有组分A或组分C, 根据上述成型方法制备基材 (胶粘带)。

比较例5

使用聚丙烯 (PP) (100重量份数, 商标: NOVATEC FX3, Japan Polychem 公司出品) 但没有使用组分A、组分B或组分C, 根据上述成型方法制备基材 (胶粘带)。

5 比较例6

使用组分A (A1: 100重量份数) 与组分C (C2: 50重量份数, C8: 2重量份数) 但没有使用组分B, 根据上述成型方法制备基材 (胶粘带)。

比较例7

10 使用组分A (A1: 100重量份数) 与组分C (C2: 100重量份数, C8: 2重量份数) 但没有使用组分B, 根据上述成型方法制备基材 (胶粘带)。

比较例8

15 使用组分B (B1: 100重量份数) 与组分C (C5: 150重量份数, C8: 4重量份数) 但没有使用组分A, 根据上述成型方法制备基材 (胶粘带)。

比较例9

20 使用组分A (A1: 50重量份数), 组分C (C2: 100重量份数, C8: 2重量份数), 使用聚丙烯 (PP) (15重量份数, 商标: NOVATEC FX3, 日本Polychem公司出品) 与乙丙橡胶 (EPR) (35重量份数, 商标: SP0 VQ-141 Sumitomo Chemical公司出品), 但没有使用组分B, 根据上述成型方法制备基材 (胶粘带)。

比较例10

25 使用组分A (A1: 30重量份数)、组分B (B1: 70重量份数) 与组分C (C1: 100重量份数, C8: 2重量份数), 根据上述成型方法制备基材 (胶粘带)。

比较例11

30 使用组分A (A1: 20重量份数)、组分B (B1: 80重量份数) 与组分C (C1: 150重量份数, C8: 2重量份数), 根据上述成型方法制备基材 (胶粘带)。

比较例12

使用组分A (A1: 20重量份数)、组分B (B1: 80重量份数) 与组

分C (C2: 150重量份数, C8: 4重量份数), 根据上述成型方法制备基材(胶粘带)。

比较例13

5 使用组分A (A1: 20重量份数)、组分B (B1: 80重量份数)与组分C3: (C3: 150重量份数, C8: 4重量份数), 根据上述成型方法制备基材(胶粘带)。

比较例14

10 使用组分A (A1: 20重量份数)、组分B (B1: 80重量份数)与组分C: (C4: 150重量份数, C8: 4重量份数), 根据上述成型方法制备基材(胶粘带)。

评价测试

将实施例1-9与比较的实施例1-14的基材(胶粘带)经受下列评价测试。上述胶粘带在23℃、80℃和120℃下的动态储能模量(E')由前述方法测量。

15 (i) 阻燃性的评价

在形成前述基材的过程中, 用压力成型机形成3mm厚薄片的步骤中, 从薄片上切下测试片(尺寸: 长70mm, 宽6.5mm), 根据聚合物材料的焚烧测试方法, 通过JIS K 7201中的氧气指数方法燃烧该测试片, 考察该测试片能否连续燃烧3分钟或更长时间。另外, 用流量计
20 (Candle Type Flammability Tester, TOYO SEIKI SEISAKU-SHO 公司出品) 测量点火燃烧后连续火焰燃烧不短于50mm的测试片所需要的最小氧气流量, 和此时的氮气流量。氮气指数由下面公式(I)计算, 并以氧气指数评价阻燃性。不小于25%的阻燃性是可接收值, 小于25%的值则要舍弃。

25 氧气指数(O. I.) == $\{[O_2]/([O_2]+[N_2])\} \times 100$ (I)

其中 $[O_2]$ 是氧气流量(l/min), $[N_2]$ 是氮气流量(l/min)。

(ii) 断裂强度与断裂伸长的评价

在23℃和60%相对湿度下, 将从该胶粘带上切下的测试片(宽19mm, 长100mm)在其长度方向的两端夹紧, 其中长度方向是形成基材
30 过程中的流动方向(MD方向), 并在300mm/min拉伸速度下在长度方向用通用拉压测试仪拉伸, 以测量断裂强度MPa和断裂伸长(%). 断裂强度至少9MPa并且不超过25MPa获得通过, 断裂伸长至少100%并

且小于400%获得通过。

判断通过或不通过是在评价该胶粘带缠绕物体的实际的缠绕可使用性与断裂强度和断裂伸长之间的关系进行的，其中证实了当断裂强度和断裂伸长在上述范围之内时，该胶粘带能够在缠绕时易于拉伸，同时该胶粘带并没有受到拉断，而且在缠绕之后，该胶粘带能够易于用手切割。

具体地说，当断裂强度小于9 MPa，该胶粘带经常在胶粘带缠绕期间断裂，而当断裂强度超过25 MPa时，则该胶粘带在缠绕之后很难用手切割。当断裂伸长小于100%时，该胶粘带不易于拉伸，该胶粘带在缠绕期间的可使用性降级，而当断裂伸长超过400%，该胶粘带变得太易拉伸，这造成该胶粘带在缠绕期间的可加工性降级而且在缠绕之后不能用手切割。

(iii) 热变形的评价

根据UL-510测量。如图1(a)所示，胶粘带T缠绕一种直径(d)为2 mm，长度为30 mm的圆导线，以制备测试样品10。测试样品10的外径(D0)在标准温度下，用一种在JIB 7503详细说明确定的测微仪，在JIB 7507详细说明游标卡尺或具有相同测量精度的测量工具测量。将测试样品10置于加热到预先温度(100±1.0℃)的测试仪中，并加热60分钟。该样品10放在具有直径为9.5+0.2毫米的多栏式凸出2a的承载板2和平行板3之间，如图1(b)所示，从该板平面表面的垂直方向加压(4.9 N)，并在预先决定的温度(100±1.0℃)放置60分钟。就地测量测试样品的外径(D1)。加热前胶带的厚度(t0)和加热后胶带的厚度(t1)从以下公式(II)计算。胶带厚度的减少(热变形(X))从以下公式(III)计算：该热变形比率X的不超过65%获得通过，而超过65%则为失败：

$$t = (D - d) / 2 \quad (\text{II})$$

其中D是测试样品的外径，d是圆棒的直径，

$$X(\%) = \{(t_0 - t_1) / t_0\} \times 100 \quad (\text{III})$$

其中t0是加热前的厚度(mm)，t1是加热后的厚度(mm)。

(iv) 抗表面变白的评价

<在拉伸期间抗表面变白>

从该胶粘带得到试件(宽度19 mm)在23℃，60%相对湿度下拉伸50%，该基材表面变白是视觉上可觉察到的。那些没变白的通过作为

(0)，而那些变白的作为失败(X)。

5 该基材表面拉伸后的状态用扫描电子显微镜(放大 X 4000)观察。变白样如图2(a)所示(比较例12)，由于在树脂组分和无机金属化合物界面之间的粘结力不足，包含空隙(在该图片里中的黑暗部分)。结果，变化的光散射使视觉观察到该胶粘带变白。相反，非变白样如图2(b)所示(实施例1)，由于在树脂组分和无机金属化合物界面之间有足够的粘结力，因此不包含空隙。从而导致没有空隙在该界面形成，因此没有造成光散射的变化，作为结果，视觉观察该胶粘带不变白。

10 <在刮痕期间抗表面变白(与物体接触)>

将基材相应的材料揉成团粒。用热压机将其形成厚1mm，长150mm，宽180mm的薄片，试件(宽20mm，长100mm)被穿透。将这些试件表面用针式磨损试验机在500g的负载下按照MIL标准W-22759D划线。视觉观察测试样品的表面。那些没有变白的作为通过(0)，而那些变白的作为失败(X)。

15 这些评价结果和胶粘带在80℃和120℃下的动态储能模量(E')示于下表1中。

表 1

	组分A		组分B		组分C		C8	断裂强度 (MPa)	断裂伸长 (%)	热变形 (%)	动态化者 能模量 (B') (MPa)		氧气 指数 (%)	抗表面变白	
	种类	加入量	种类	加入量	种类	加入量					80°C	120°C		受拉伸	受划线
实施例1	A1	20	B1	80	C5	170	4	14	230	18	63	24	31	○	○
实施例2	A1	50	B1	50	C5	160	4	13	280	32	62	23	33	○	○
实施例3	A1	40	B1	60	C6	150	4	12	180	30	66	23	32	○	○
实施例4	A1	40	B1	60	C7	150	4	12	180	30	66	23	32	○	○
实施例5	A2	20	B1	80	C5	150	4	15	250	19	42	20	30	○	○
实施例6	A2	20	B3	80	C6	150	4	14	280	19	45	21	31	○	○
实施例7	A1	30	B2	70	C5	100	2	12	340	30	140	60	25	○	○
实施例8	A1	30	B1	70	C6	100	2	14	370	30	48	11	25	○	○
实施例9	A3	40	B1	60	C5	150	4	10	380	30	31	13	30	○	○
对比例1	A1	100						24	720	100	11	※	20	×	○
对比例2	A2	100						28	750	100	11	※	20	×	○
对比例3	A3	100						13	780	100	11	※	20	×	○
对比例4			B1	100				23	820	19	52	21	18	×	○
对比例5			PP	100				28	630	5	214	42	17	×	○
对比例6	A1	100			C2	50	2	20	760	100	12	※	22	×	×
对比例7	A1	100			C2	100	2	12	610	100	17	※	25	×	×
对比例8			B1	100	C5	150	4	6	360	8	154	34	28	×	×
对比例9	A1	50	PP	15	C2	100	2	4	40	100	29	※	26	×	×
对比例10	A1	30	BEPR	35	C1	100	2	6	130	30	42	11	24	×	×
对比例11	A1	20	B1	80	C1	150	2	6	70	22	66	16	26	×	×
对比例12	A1	20	B1	80	C2	150	4	6	260	24	75	25	28	×	×
对比例13	A1	20	B1	80	C3	150	4	9	590	24	68	13	28	×	×
对比例14	A1	20	B1	80	C4	150	4	8	590	28	70	13	30	×	×

在该表中，组分A、组分B和组分C的用量以重量份计，※表示胶粘带（基材）熔化，不能测量动态储能模量（ E' ）。100%的热变形表示胶粘带熔化并从圆棒滴落，因而没能保持胶带的形状。比较例5和9中所用的聚丙烯（PP）和乙丙橡胶（EPR）列组分B栏中。

因为从前述说明中得知，本发明胶粘带的基材包含组分A、B和C，但显然基本上不含卤素原子。因此，该胶粘带具有优越的柔韧性、抗热变形和阻燃性，以及适当的拉伸性和机械强度，这导致该胶粘带在缠绕物体期间具有优越的可使用性和在缠绕之后的手工切割性质，并且在拉伸该胶粘带期间其表面不变白。此外，该胶粘带在焚烧时不产生二噁英和有毒气体，如氯气。

所以，本发明胶粘带完全可用作PVC基材胶粘带的替代物，PVC基材的胶粘带已用于电气设备用绝缘胶带，用于车辆领域，如汽车、火车、公共汽车等，飞机、船舶、房屋、工厂等。由于本发明胶粘带它在焚烧时不产生二噁英和有毒气体，并且对环境的负担较小，它具有很高的使用价值。

本申请书基于日本专利申请Nos. 47332/2000和288673/2000，此处引入这些文献的内容作为参考。

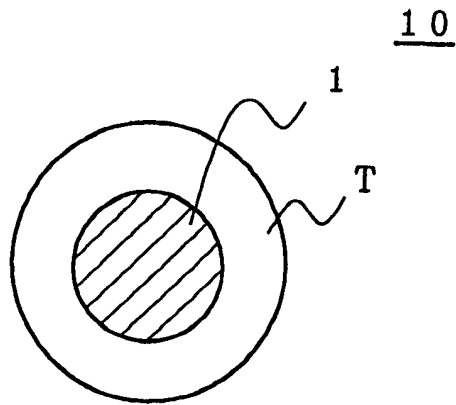


图 1(a)

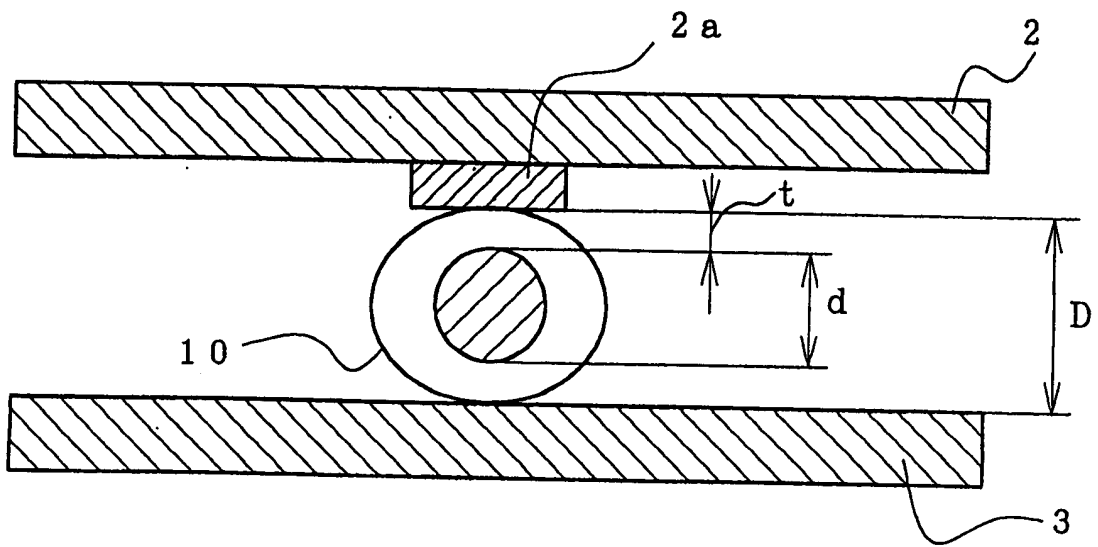


图 1(b)

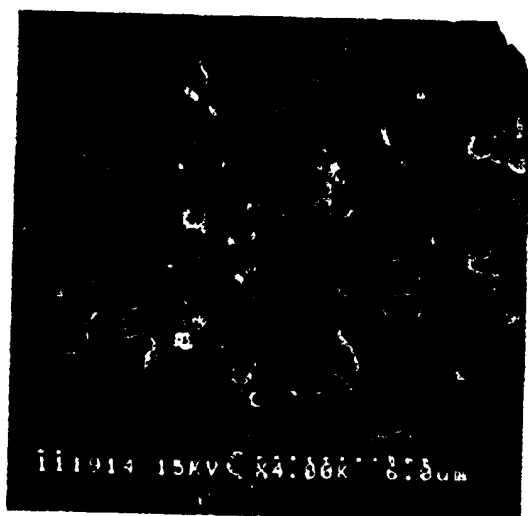


图 2(a)



图 2(b)