

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09J 151/06 (2006.01)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 03114172.2

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1237139C

[22] 申请日 2003.4.9 [21] 申请号 03114172.2

[71] 专利权人 广州市鹿山化工材料有限公司

地址 510660 广东省广州市天河区车陂黄洲
工业区综合楼 303 号

[72] 发明人 汪加胜 徐剑峰 唐舫成 朱东湖

审查员 屠 忻

[74] 专利代理机构 广州新诺专利商标事务所有限
公司

代理人 王振英

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

聚丙烯、金属用热熔粘合剂

[57] 摘要

本发明涉及一种粘合剂，公开了一种对聚丙烯、金属均有优良表面粘接力的聚丙烯、金属用热熔粘合剂。它由将重量百分含量为 20 ~ 80% 的聚丙烯(PP)、0.1 ~ 10% 的不饱和接枝单体和共单体、0.01 ~ 0.5% 的引发剂、5 ~ 30% 的弹性体、5 ~ 25% 的增粘树脂、1 ~ 5% 的无机填料和 0.1 ~ 0.5% 的抗氧剂混合后，在 150 ~ 250℃ 温度下用熔融挤出接枝工艺得到。本发明成型加工稳定，耐候性优异，对 PP 和金属，尤其是铝和钢，具有很高的粘接力，初粘性好、长期粘接稳定性高、界面粘接均匀性优良。

1、聚丙烯、金属用热熔粘合剂，由将重量百分含量为 20~80% 的聚丙烯（PP）、0.1~10%的不饱和接枝单体和共单体、0.01~0.5%的引发剂、5~30%的弹性体、5~25%的增粘树脂、1~5%的无机填料和 0.1~0.5%的抗氧剂混合后，在 150~250℃温度下用熔融挤出接枝工艺得到，其中的增粘树脂至少由无定型态聚丙烯、无定型态聚- α -烯烃、石油树脂、改性松香、聚合松香、松香脂、萜烯树脂和萜酚树脂中的两种组成，其中的弹性体选自苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、无定型态聚烯烃、乙烯-醋酸乙烯共聚物和高抗冲聚苯乙烯。

2、根据权利要求 1 所述的聚丙烯、金属用热熔粘合剂，其中的增粘树脂由无定型态聚丙烯、无定型态聚- α -烯烃和石油树脂的任两种组成。

3、根据权利要求 1 所述的聚丙烯、金属用热熔粘合剂，其中的聚丙烯（PP）重量百分含量为 60%。

聚丙烯、金属用热熔粘合剂

技术领域

本发明涉及一种粘合剂，尤其涉及一种对聚丙烯、金属均有优良的表面粘接力的热熔粘合剂。

背景技术

目前，铝塑复合管多为铝与 PE（聚乙烯）复合，分为冷水管和热水管，冷水管用普通 PE，热水管用交联 PE，因此热水管的制造工艺复杂、质量难以控制，且成本较高。PP（聚丙烯）/铝复合管随之出现，但 PE/铝复合管用胶粘剂并不适应 PP 与铝之间的粘接，而需要新的热熔胶。

中国专利 CN1255523A 专利介绍了以热塑性塑料特别是聚烯烃为主要组分，配合以过氧化类引发剂、带有反应性官能团（双键）的极性单体等组分，经共混挤出造粒，得到在热塑性塑料上接枝了极性单体的有机高分子粘合剂，它用于有机填料与热塑性塑料（特别是聚丙烯）之间的粘接，制备连续挤出高强度板材。它对聚丙烯的粘接不错，但并未提到与金属的粘接。

中国专利 CN1167802A 专利介绍了以极性单体共接枝聚烯烃混合物为主要组分的共挤出粘合剂，它用于生产包装品，虽然它可粘接 PP 及金属，但未提及到几种单体的共接枝反应，而且其粘接力差。

作为装饰材料，PE/铝复合板应用普遍；但在耐热、高强的场合，它无法满足。于是 PP/钢复合板诞生。中国专利 CN1302837A 专利介绍了以聚乙烯及带有极性基团的改性聚烯烃（非聚丙烯接枝物）为主

组分的高分子粘合剂，它主要用于 PE/铝复合板，而对 PP 的粘接力差，故无法满足 PP/钢复合板的要求。

油田用的输油管线为了达到防腐的目的，一般是将无缝钢管外面包复一层聚乙烯或聚丙烯，钢管与塑料之间用热熔胶粘接加固，由自动生产线一次加工成为防腐钢管。以往管道防腐胶是以沥青、EVA 等为主要成分，其软化点低，粘接力差，遇水、冲击力易开裂，自修复性差，施工时劳动强度大且污染环境。中国专利 CN86107790A 专利介绍了以改性无规聚丙烯为主粘体加入增粘树脂、粘度调节剂和热氧稳定剂所组成的热熔胶，它用作管道防腐胶，但其与钢的粘接强度很一般。中国专利 CN1091451A 专利介绍了以聚异丁烯—异戊二烯单体于低温聚合成的橡胶为主料，辅之以增粘剂、补强剂、弹性体、聚烯烃、抗氧剂、添加剂和填料混炼而成的热熔胶，它亦为管道防腐胶，与钢的粘接强度也很一般，且与塑料粘接也不优异。

发明内容

本发明的目的在于针对上述问题，提供一种对金属和 PP 均具有较高的粘接强度（ $>200\text{N}/25\text{mm}$ ）和优良耐热性以及优异加工稳定性的热熔粘合剂。

为达到上述目的，本发明的技术方案如下：聚丙烯、金属用热熔粘合剂，由将重量百分含量为 20~80%的聚丙烯（PP）、0.1~10%的不饱和接枝单体和共单体、0.01~0.5%的引发剂、5~30%的弹性体、5~25%的增粘树脂、1~5%的无机填料和 0.1~0.5%的抗氧剂混合后，在 150~250℃温度下用熔融挤出接枝工艺得到，其中的增粘树脂至少

由无定型态聚丙烯、无定型态聚- α -烯烃、石油树脂、改性松香、聚合松香、松香脂、萜烯树脂和萜酚树脂中的两种组成，其中的弹性体选自苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、无定型态聚烯烃、乙烯-醋酸乙烯共聚物和高抗冲聚苯乙烯。

上述熔融挤出工艺可按如下步骤进行：先将上述组分用高速混合机混合均匀，然后通过 $L/D > 32/1$ 的双螺杆挤出机于 $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的温度下熔融挤出，最后水冷拉条切粒。

本发明成型加工稳定，耐候性优异，对 PP 和金属，尤其是铝和钢，具有很高的粘接力，初粘性好、长期粘接稳定性高、界面粘接均匀性优良，主要用于 PP/钢复合板、PP/钢复合管、PP/铝复合管、防腐钢管，还可用于铝蜂窝板。

具体实施方式

本发明所述的聚丙烯、金属用热熔粘合剂，可由如下制备方法得到：将重量百分含量为 20~80% 的聚丙烯（PP）、0.1~10% 的不饱和接枝单体和共单体、0.01~0.5% 的引发剂、5~30% 的弹性体、5~50% 的增粘树脂、1~5% 的无机填料和 0.1~0.5% 的抗氧剂用高速混合机混合均匀，然后通过 $L/D > 32/1$ 的双螺杆挤出机于 $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的温度下熔融挤出，最后水冷拉条切粒。

上述的聚丙烯（PP）为接枝基料、主要共混组分，优选重量百分含量为 60%。

上述的不饱和接枝单体优选马来酸酐（MAH）和丙烯酸（AA），

共单体优选甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）和苯乙烯（St），两者的优选重量百分含量为 0.5~5%。

上述引发剂可选自过氧化二异丙苯（DCP）和过氧化苯甲酰（BPO），优选 DCP，最佳用量为 0.05~0.25%。

上述的增粘树脂可至少由无定型态聚丙烯、无定型态聚- α -烯烃、石油树脂、改性松香、聚合松香、松香脂、萜烯树脂和萜酚树脂中的两种组成，优选无定型态聚丙烯、无定型态聚- α -烯烃和石油树脂中的任两种，增粘树脂的最佳总用量为 5~25%。

上述无机填料可选自滑石粉、水滑石和碳酸钙等，优选滑石粉和碳酸钙，粒径小于 $1\mu\text{m}$ 。

上述弹性体主要指苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SBS）、氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SEBS）、无定型态聚烯烃（POE）、乙烯-醋酸乙烯共聚物（EVA）和高抗冲聚苯乙烯（HIPS），优选 POE 和 EVA。

上述抗氧剂主要选自 1010、168、DLTP 或 BHT264 的抗氧剂复配物。

实施例 1~6

本发明的六个实施例的各组分组成配比以列表形式列出，详见附表一。从附表一中还可以看出，针对本发明的粘接特性，本发明的每个实施例均针对 PP、金属铝和钢做了剥离强度试验，证明本发明对 PP 和金属具有较高的粘接强度（剥离强度 $>200\text{N}/25\text{mm}$ ），而且，本发明还具有优良的耐热性以及优异加工稳定性。

附表一：

配方号			1	2	3	4	5	6
配 方	聚丙烯（PP）		60	67.9	74.5	60	67.8	77.5
	不饱和和接枝单体							
	MAH	3	3.5	3	3	3.5	3	
	GMA	1		2.5	1		2.5	
	苯乙烯		2.1			2.1		
	引发剂		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	弹性体							
	EVA	5	4					
	POE	14	10	9	14	9	9	
	HIPS				5	5		
性 能	增粘树脂							
	APP	5	4			4	6	
	APAO			5	5			
	石油树脂	10	7	4				
	松香脂				10	7		
	无机填料							
	滑石粉			1.4		1		
	CaCO ₃	1.4	0.9		1.4		1.4	
	抗氧剂		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	维卡软化点/℃		108	115	124	109	113	128
	剥离 强度 (N/25 mm)	与 PP 粘接	>280	>300	>300	>280	>300	>300
		与铝粘接	>250	>250	>250	>250	>250	>250
		与钢粘接	>250	>250	>200	>250	>250	>200