



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01114800.4

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1152103C

[22] 申请日 2001.6.13 [21] 申请号 01114800.4
[71] 专利权人 广州市鹿山化工材料有限公司
地址 510660 广东省广州市天河车陂黄洲工业
区综合楼
[72] 发明人 汪加胜 韩丽娜
审查员 周笑羽

[74] 专利代理机构 广州市新诺专利事务所有限公
司
代理人 王振英

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 铝塑管纳米热熔胶

[57] 摘要

本发明公开了一种铝塑管纳米热熔胶，采用双螺杆挤出实施共混复合工艺挤出造粒得到纳米热熔胶，其特征是：采用如下组分组成：A. 以聚乙烯或乙烯共聚物为基体得到的接枝改性粘接树脂母料；B. 以 HDPE、LLDPE 为共混复合树脂，用于调节粘接树脂含量及热熔胶综合性能；C. 以丁腈橡胶、顺丁橡胶、石油树脂、SBS 苯乙烯—丁二烯—苯乙烯共聚物为增粘树脂，提高热熔胶的初粘力和亲合力；D. 加入无机纳米 CaCO_3 、 TiO_2 、滑石粉、 SiO_2 增加热熔胶的力学、热学性能，吸附性和持久粘接力。本发明不但可用于铝塑管中，也可使用于金属、玻璃、木材等与塑料层间复合的多种领域。

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

1、一种铝塑管纳米热熔胶，采用双螺杆挤出机实施共混合工艺挤出造料而成，其特征在于采用如下组分组成：

A、粘接树脂母料是以高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯和乙烯—醋酸乙烯酯共聚物为接枝基体，加入重量比为 0.05—0.2%的引发剂和 0.01—10%的不饱和极性单体，通过双螺杆机反应挤出工艺接枝共聚制得的粘接树脂母料，其用量占热熔胶中聚合物树脂总重量的 10—80%；

B、是高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯混合而成聚烯烃的复合树脂，其用量占热熔胶中聚合物树脂总量的 15—80%；

C、由顺丁橡胶、苯乙烯—丁二烯—苯乙烯共聚物、丁腈橡胶、石油树脂和聚乙烯蜡中的一种或一种以上树脂混合制成的增粘树脂，其用量占热熔胶中聚合物树脂总重量的 3—20%；

D、 CaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 和滑石粉中的一种或几种无机纳米粒子，其直径是 10—80nm，用量是热熔胶中聚合物树脂总重量的 0.05%—3%。

2、根据权利要求 1 所述的纳米热熔胶，其特征是组分 A 用量占热熔胶中聚合物树脂总重量的 20—50%。

3、根据权利要求 1 所述的纳米热熔胶，其特征是组分 A 采用的引发剂是过氧化二异丙苯或过氧化苯甲酰或二者混合。

4、根据权利要求1所述的纳米热熔胶，其特征是组分A采用的不饱和极性单体是马来酸酐或丙烯酸或二者混合。

5、根据权利要求1所述的纳米热熔胶，其特征是组分A采用的不饱和极性单体的用量为0.01—4%（重量比）。

6、根据权利要求1所述的纳米热熔胶，其特征是组分C的用量占热熔胶中聚合物树脂总重量的5—10%。

7、根据权利要求1所述的纳米热熔胶，其特征是组分D无机纳米粒子的直径是20—50nm。

铝塑管纳米热熔胶

技术领域

本发明涉及铝塑管纳米热熔胶，特别是一种以无机纳米材料改性聚烯烃及其接枝共混物为主要组分的挤出复合用热熔粘接剂。

背景技术

铝塑管由五层结构组成：聚乙烯（交联聚乙烯）/热熔胶/铝/热熔胶/聚乙烯（交联聚乙烯）。聚乙烯为非极性物质，铝带等金属材料多带有一OH、—OH、—COOH、—O—O、—COO 等极性基因，两者之间无法复合在一起，必须通过热熔胶实现对铝带持久的粘接和与聚乙烯间有极佳的相溶性，才能获得理想的复合管材。这种复合结构具有极大的普适性，如铝塑复合板、涂覆钢管、共挤包装瓶（膜）等，通过改变聚乙烯等非极性聚合物，与铝、钢等金属和 PET、EVOH 等极性物质复合，得到阻隔、增强、屏蔽、防腐、耐候、耐高、低温的优良产品。针对极性和非极性材料的复合粘接，已有较多的专利文献报道。如公开号为 CN1167802A 提到一种聚烯烃或几种聚烯烃用接枝聚烯烃稀释得到的粘接剂用于聚烯烃、聚酰胺、EVOH、聚酯或金属的粘接，用于生产包装制品。公开号为 CN1143102A 报道了一种不同熔指配备的高密度聚乙烯和乙烯共聚物用马来酸酐接枝制备汽油箱阻隔材料，能循环利用至多 50%的下角料或有缺陷的油箱材料。粘接剂在阻隔层(PA)聚酰胺或(EVOH)皂化乙烯—醋酸乙烯酯与(HDPE)

高密度聚乙烯间起相容剂作用，同时能抗冲击，可使 EVOH 等降解的残留物得以抑制，具有较好的耐老化性能。但上述专利均未提及到用于铝塑管的生产中，也未提及到用于 95℃ 的长期耐热性能耐应力开裂性和耐水浸泡性能，也未提及到纳米材料的使用及其对热熔粘接剂综合性能的影响。而且铝、钢等金属材料，极易氧化、锈蚀、易吸附灰尘、有油污这些不利因素，对铝塑管生产中的铝与聚乙烯的复合造成极恶劣的影响。一般的热熔胶怕油污、锈蚀、灰尘等，导致粘接力弱，不耐高温，管层易脱胶、开裂而损失使用性能。

发明内容

本发明的目的在于提供一种铝塑管纳米热熔胶。本热熔胶因纳米材料的加入使得热熔胶本身熔点、软化点、拉伸强度等有所提高，而且使其耐油污、锈蚀等性能特别优良，对任何铝带均具有适用性，粘接力不受影响，减少了厂家的废品率。

本发明的目的是采用如下方案实现：

采用双螺杆挤出机实施共混复合工艺挤出造粒而得到纳米热熔胶，其组分包括聚合物树脂和无机纳米粒子，具体为：

A、粘接树脂母料，是以高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯和乙烯—醋酸乙烯共聚物为接枝基体，加入引发剂和不饱和极性单体接枝共聚得到的粘接树脂母料，其用量占热熔胶中聚合物树脂总重量的 10-80%，最佳比例为 20—50%；

B、是高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯混合而成的复合聚烯烃树脂，用于调节粘接树脂母料用量及热熔胶的综合性能，其用量占热熔胶中聚合树脂总重量 15—80%；

C、由顺丁橡胶、苯乙烯—丁二烯—苯乙烯共聚物、丁腈橡胶、石油树脂和聚乙烯蜡中的一种或一种以上树脂混合制成的增粘树脂，通过与粘接树脂母料和复合聚烯烃树脂的复配得到热熔胶，以增加热熔胶的初粘力和与铝表面的渗透力，使热熔胶能均匀粘合在铝带表面，其在热熔胶的用量占聚合物树脂总重量的 3—20%，最佳用量为 5—10%；

D、 CaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 和滑石粉中的一种或几种无机纳米粒子，直径为 10—80nm，最佳为 20-50nm，其在热熔胶中与聚合物树脂组分（A、B、C 组分）复配得到纳米热熔胶，能增加热熔胶的力学、热学性能，吸附和持久粘合力，用量是热熔胶中聚合物树脂总重量的 0.05—3%。

在下面对本发明的各个组分再加以详细的说明：本发明组分 A 粘接树脂母料通过双螺杆反应挤出工艺实施，基体树脂中聚乙烯为：熔融指数为 0.1—30g/10min，密度 $>0.945\text{g/cm}^3$ 的高密度聚乙烯（HDPE），熔融指数为 0.1—20g/10min，密度 $>0.92—0.93\text{g/cm}^3$ 的线性低密度聚乙烯（LLDPE）。为调节共混物间的相容性、熔融指数和柔韧性，其可加入重量比至多 40%的乙烯—醋酸乙烯酯共混物树脂，其中醋酸乙烯（VA）含量为 15%—43%，熔融指数 $>20\text{g/10min}$ ，至多

500g/10min。一般情况下粘接树脂料中 HDPE 应占组成物的 90—50wt%，最好为 85—60wt%，如<50wt%则粘接力差，若>95wt%则使粘接树脂母料断裂伸长率减少，性能变脆，不适合于作任意弯曲的铝塑管粘接层使用。采用的引发剂是最常用的过氧化苯甲酰（BPO）、过氧脂二异丙苯（DCP）等，不饱和极性单体有马来酸酐（MAH）、丙烯酸（AA），在此 HDPE、LLDPE 和 EVA 为基体树脂的混合物中加入重量比为 0.05~0.2%的引发剂和不饱和极性单体接枝得到具有粘接力的粘接树脂母料。在 160—250℃的温度下采用常用的双螺杆挤出，不饱和极性单体占整个组成比例的 0.01—10wt%，理想组成为 0.01—4wt%，若<0.01wt%则粘接力降低，>4wt%则多余的未反应的不饱和单体会产生变色，胶化、气泡，刺激性气味，影响成品质量和长期稳定性。在热熔胶组成中，粘接树脂母料比例为 10-80%树脂，<10wt%则无粘接力，>80wt%则成本上升且有刺激性气味，最佳为 20%—50wt%。

本发明采用的增粘树脂为顺丁橡胶、SBS、丁腈橡胶、石油树脂、聚乙烯蜡等，通过与粘接树脂母料及聚乙烯烃的共混物的复配得到热熔胶，增强热熔胶产品的初粘力和铝表面的渗透力，使热熔胶能均匀粘合在铝带表面，形成粘接界面内聚破坏。增粘树脂在热熔胶中的比例中 3—20wt%，如>20wt%则软化点降低，不耐高温，且力学性能下降，与 PE 树脂的相容性变差，<3wt%则起不到增粘效果，最佳比例

为 5—10wt%。

本发明采用的无机纳米粒子为 CaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 及滑石粉等，粒子直径为 10-80nm，最佳为 20—50nm，粒径越小表面活性越高，越难分散均匀。纳米粒子的加入，一方面大量地中和吸收粘接树脂中未反应的极性单性，另一方面又激活了热熔胶与铝带之间的粘接待久性和耐候性能。由于纳米粒子本身性能的特异性，使无机聚合物的力学性能有较大的提高，含 5wt% 的纳米粒子的热熔胶其拉伸强度可提高 30%，软化点提高 5—10℃，但不可加得太多 (>20%)，纳米粒子的极难分散使热熔胶中粒子聚集而损失力学性能，加工性能也恶化。本发明的最佳量为 0.05—3wt%。

另外，按照不同的使用场合，如 95℃ 的高温环境，紫外线照射强烈的高原地区，需在热熔胶中添加抗氧化剂，如 1010、168、B215、2264 及 UV 吸收剂和无机纳米 ZnO 等等，其用量多为 0.05—0.2wt%，另外，按要求可添加少许色母、光高剂、流动改性剂等提高其可识别性、加工性等。

本发明得到的铝塑热熔胶，具有极佳的加工性，可通过共挤出或涂覆挤出而使用于低速超声波搭接焊或高速氩弧对接焊的铝塑管生产中，粘接性能优越，可在 120℃ 下烘烤 10 小时，20℃ 下水浸化 30 天，无任何脱胶现象。同时对任何铝带均具有适用性，粘接力不受影响，有效减少了生产厂家的废品损失。

具体实施方式

下面通过表 1、表 2、表 3 给出了粘接树脂母料、未添加纳米粒子的热熔胶及纳米热熔胶 3 种实施例配方及性能比较。用熔融指数 (MI) 表征其流动性能, 用软化点 (TS) 表征其耐热性能, 用 90℃ 剥离强度 (PS) 表征热熔胶的粘接性能, 用拉伸强度 δ_t 表征其力学性能等等。

表 3 公开了本发明的 7 个实施例, 可看到由于在热熔胶中添加了纳米材料, 传热熔胶的各项性能特别是粘接性能有明显提高。达到本发明的目的。

表 1.

编号	基料组成, 100%			引发剂, %		单体, %		MI, g10min	δ_t , Mpa	TS, °C	PS, N/25mm
	HDPE	LLDPE	EVA	DCP	BPO	AA	MAH				
1-1	100	0	0	0.2	0	0	1.6	5.4	24	118	90
1-2	80	20	0	0.05	0	0.5	1.0	3.4	22	112	85
1-3	72	20	8	0.08	0.02	0.3	0.8	2.1	20	108	88
1-4	60	36	4	0.1	0	0.4	0.6	2.0	18	106	80
1-5	65	30	5	0.06	0	0	2.0	1.5	20	110	100
1-6	70	20	10	0.08	0.02	0	2.0	2.5	19	101	110
1-7	50	50	0	0.08	0.02	0	0.08	1.2	15	105	70
1-8	20	80	0	0.08	0.06	0	0.2	0.4	14	109	50

表 2.

编号	粘接树脂母料 1-3	HDPE %	LLDPE %	增粘树脂 %	MI, g10min	δ_t , Mpa	TS, °C	PS, N/25mm
2-1	20	70	10	0	3.2	22	114	160
2-2	30	40	20	10	4.8	20	110	220
2-3	30	40	25	5	4.2	20	112	200
2-4	50	45	0	5	3.8	23	115	190
2-5	80	10	5	5	2.1	25	118	200

表 3.

编号	组成, 100%				纳米材料, %			MI, g10min	δ tMpa	TS, °C	PS, N/25mm
	粘接树脂母料 例 1-3	HDPE	LLDPE	增粘树脂	CaCO ₃	TiO ₂	SiO ₂				
2-2	30	40	20	10	0	0	0	4.8	20	110	220
1	30	40	20	10	2.0	0.2	0	4.2	24	114	280
3-2	30	40	20	10	4.0	0.5	0.5	3.8	28	120	320
3-3	30	40	20	10	0.5	1.0	0.5	4.5	27	117	340
3-4	20	50	20	10	0.5	1.0	0.5	4.2	26	115	340
3-5	10	50	30	10	0.5	1.5	0	3.9	23	115	315
3-6	10	50	30	10	0.5	0	0	4.7	21	114	250