



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103087385 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201210483247. 4

(22) 申请日 2012. 11. 23

(73) 专利权人 长园长通新材料有限公司

地址 518000 广东省深圳市光明新区公明办事处楼村社区第一工业区浩轩工业园 A1 栋、C 栋三楼

(72) 发明人 徐焕辉 谭南枢 陈君 易杜 张真易

(74) 专利代理机构 深圳市科吉华烽知识产权事务所 (普通合伙) 44248

代理人 肖伟 邓扬

(51) Int. Cl.

C08L 23/06 (2006. 01)

C08L 23/08 (2006. 01)

C09J 123/22 (2006. 01)

C09J 123/20 (2006. 01)

C09J 7/02 (2006. 01)

B29C 47/92 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 15763063 A, 2005. 02. 09, 说明书第 6 页第 19 行至第 11 页第 22 行, 实施例 1-6.

CN 101045850 A, 2007. 10. 03, 参见说明书第 2 页第 1 段至第 3 页末段, 实施例一至六.

CN 101935500 A, 2011. 01. 05, 说明书第 [0004]-[0037]、[0044]-[0045] 段, 实施例 1-3.

CN 102585326 A, 2012. 07. 18, 说明书第 [0014]-[0024] 段, 实施例 1-3.

审查员 赵奇奇

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种高密度高温型热缩压敏带及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种高密度高温型热缩压敏带及其制备方法, 按重量百分比, 包括: 丁基橡胶 6-12%, 高分子量聚异丁烯 8-15%; 中分子量聚异丁烯 14-19%; 低分子量聚异丁烯 8-12%; 增粘树脂 9-15%; 无机增强粉料 30-45%; 抗氧化剂 0.5-1%, 防老剂 0.5-1%; 黑色母 0.5-1%。本发明中的热缩压敏胶带是一种管道补口新型材料, 是一种高性能丁基橡胶改性压敏胶, 将其涂覆在辐射交联聚乙烯基材上形成的热缩压敏补口材料, 可以同时解决在役管线补口大修及新建管线的补口防腐问题。

1. 一种高密度高温型热缩压敏带的胶带,其特征在于,按重量百分比,包括:丁基橡胶 6-12%,高分子量聚异丁烯 8-15%;中分子量聚异丁烯 14-19%;低分子量聚异丁烯 8-12%;增粘树脂 9-15%;无机增强粉料 30-45%;抗氧化剂 0.5-1%,防老剂 0.5-1%;黑色母 0.5-1%;
所述增粘树脂采用 C5 加氢石油树脂、萘烯 T-100 和 C5/C9 共聚石油树脂中的一种;
所述抗氧化剂采用抗氧化剂 1010、抗氧化剂 1076 和抗氧化剂 SKY-1035 中的一种;
所述防老剂采用防老剂 264、防老剂 2246 和防老剂 DOD 中的一种。
2. 一种制造高密度高温型热缩压敏带胶带的方法,其特征在于,包括以下几个步骤:
步骤 E:按照如权利要求 1 所述的配方按质量比称量通过捏合机,混合制成胶泥;
步骤 F:将混合均匀胶泥通过齿轮泵输送到挤出机下料口,挤出涂敷在基材上,并压制成品。
3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述捏合机的捏合时间为 1.5-2 小时,混合温度为 $140\pm 15^{\circ}\text{C}$ 。
4. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述捏合机的机筒自进料口至模头依序设置有六段加热区,各区温度依次为: $120\pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 $130\pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 $135\pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 $140\pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 $140\pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 $140\pm 10^{\circ}\text{C}$ 。
5. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述步骤 F 中所述成品的胶层厚度为 1.3mm。

一种高密度高温型热缩压敏带及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高密度高温型热缩压敏带及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,国内生产的热缩压敏胶带选用的是与传统热缩带一样的辐射交联聚乙烯作为基材,这种辐射交联聚乙烯基材多为中低密度聚乙烯。这种基材在常温下的屈服强度很高,但高温屈服强度很小。这种基材与热熔胶搭配使用时,由于热熔胶的高温剪切比较大,同时传统热缩带用于新建管线补口,回填后一般都比较夯实,所以基材在受土壤应力挤压时不会出现基材变形;当与压敏胶搭配使用时,由于压敏胶的高温剪切强度小于热熔胶,同时热缩压敏带用于老管线修复,土壤回填一般会比较松散,在高温运行下,会受土壤应力挤压而导致基材容易产生塑性形变,从而影响热缩压敏带防腐效果或出现失效。

发明内容

[0003] 为了解决以上技术问题,本发明提供一种高密度高温型热缩压敏带的基材材料,按重量百分比,包括:高密度聚乙烯 65-75%;中密度聚乙烯 10-15%;线性低密度聚乙烯 10-20%;主抗氧剂 0.5-1%;辅抗氧剂 0.5-1%;黑色母 2-3%。

[0004] 所述主抗氧剂采用抗氧剂 1010、抗氧剂 1076 和抗氧剂 SKY-1035 中的一种。

[0005] 所述辅抗氧剂采用抗氧剂 DSTP、抗氧剂 DLTP 和抗氧剂 PKY-168 中的一种。

[0006] 本发明还提供了一种高密度高温型热缩压敏带的胶带,按重量百分比,包括:丁基橡胶 6-12%,高分子量聚异丁烯 8-15%;中分子量聚异丁烯 14-19%;低分子量聚异丁烯 8-12%;增粘树脂 9-15%;无机增强粉料 30-45%;抗氧剂 0.5-1%,防老剂 0.5-1%;黑色母 0.5-1%。

[0007] 所述无机增强粉料采用滑石粉、轻钙、硫酸钡和高岭土中的一种

[0008] 所述增粘树脂采用 C5 加氢石油树脂、萘烯 T-100、C5/C9 共聚石油树脂。

[0009] 所述抗氧剂采用抗氧剂 1010、抗氧剂 1076 和抗氧剂 SKY-1035 中的一种。

[0010] 所述防老剂采用防老剂 264、防老剂 2246 和防老剂 DOD 中的一种。

[0011] 本发明还提供了一种制造高密度高温型热缩压敏带的基材材料的方法,包括以下几个步骤:

[0012] 步骤 A:按照所述配方按质量比称量,均匀混合后通过双螺杆挤出机,挤出造粒料;

[0013] 步骤 B:将均匀混合的基材原料加入双螺杆挤出机的下料口,挤出造粒得到基材造粒料;

[0014] 步骤 C:将步骤 B 得到的高密度聚乙烯基材造粒料经烘干后输送到单螺杆挤出机下料口,按下列工艺挤出、裁切成半成品;

[0015] 步骤 D:挤出后的片材经电子加速器辐射交联后待用。

[0016] 辐射交联工艺,使挤出后的片材匀速通过电子加速器电子出口的正下方,使带有

特定能量为 9MeV 的加速电子穿透基材,使聚乙烯分子链内部及分子链之间产生交联,其中,加速电子的特定能量。

[0017] 优选的,所述步骤 D 中挤出的片材的厚度为 1.2mm。

[0018] 优选的,所述步骤 D 所得到的基材的密度大于 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$,小于 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$

[0019] 优选的,所述挤出机的机筒自进料口至模头顺序设置七段加热区,各区温度依次为: $120\pm 20^\circ\text{C}$ 、 $160\pm 20^\circ\text{C}$ 、 $170\pm 20^\circ\text{C}$ 、 $180\pm 20^\circ\text{C}$ 、 $185\pm 20^\circ\text{C}$ 、 $185\pm 20^\circ\text{C}$ 、 $185\pm 20^\circ\text{C}$;所述挤出机的模头自一侧至另一侧依序设置有五个加热区,各区温度依次为 $190\pm 25^\circ\text{C}$ 、 $190\pm 25^\circ\text{C}$ 、 $190\pm 25^\circ\text{C}$ 、 $190\pm 25^\circ\text{C}$ 。

[0020] 本发明还提供了一种制造高密度高温型热缩压敏带胶带的方法,包括以下几个步骤:

[0021] 步骤 E:按照所述配方按质量比称量通过捏合机,混合制成胶泥;

[0022] 步骤 F:将混合均匀胶泥通过齿轮泵输送到挤出机下料口,挤出、涂敷在基材上,再压制成品。

[0023] 优选的,所述捏合机混合温度 $140\pm 15^\circ\text{C}$ 。

[0024] 优选的,所述捏合时间 1.5-2 小时。

[0025] 优选的,所述捏合机的机筒自进料口至模头依序设置有六段加热区,各区温度依次为: $120\pm 10^\circ\text{C}$ 、 $130\pm 10^\circ\text{C}$ 、 $135\pm 10^\circ\text{C}$ 、 $140\pm 10^\circ\text{C}$ 、 $140\pm 10^\circ\text{C}$ 、 $140\pm 10^\circ\text{C}$ 。

[0026] 优选的,所述步骤 B 中所述成品的胶层厚度为 1.3mm。

[0027] 本发明中的高温型热缩压敏带基材采用经辐射交联的高密度聚乙烯基材,基材厚度 1.2mm,胶层厚度 1.3mm。

[0028] 本发明中的热缩压敏胶带是一种管道补口新型材料,是一种高性能丁基橡胶改性压敏胶,将其涂覆在辐射交联聚乙烯基材上形成的热缩压敏补口材料,可以同时解决在役管线补口大修及新建管线的补口防腐问题。这种补口材料安装过程简单,防腐效果可靠;不需对焊口、主防腐层搭接部位加热;裸铁处不需喷砂只需手工去除表面浮锈和污物;手工烘烤只需基材收缩到位即可,使补口安装工效大大提高。

[0029] 该补口材料基材为辐射交联聚乙烯片材,胶层为高性能丁基橡胶改性压敏胶,其通过手工火把烘烤附着于管道补口处,是一种新型高效的补口材料,提高 3PE 管线防腐补口的整体质量。

具体实施方式

[0030] 下面对本发明的较优的实施例作进一步的详细说明:

[0031] 实施例 1

[0032] 按重量百分比,该配方为:高密度聚乙烯(5000s)72.0%;中密度聚乙烯(m3410)9.5%;线性低密度聚乙烯(FB3003)15.5%;主抗氧剂(1010)0.6%;辅抗氧剂(DSTP)0.4%;黑色母,2.0%。

[0033] 1. 按照所述配方按质量比称量,均匀混合后通过双螺杆挤出机,挤出造粒料;

[0034] 2. 将均匀混合的基材原料加入双螺杆挤出机的下料口,挤出造粒得到基材造粒料;

[0035] 3. 将得到的高密度聚乙烯基材造粒料经烘干后输送到单螺杆挤出机下料口,再挤

出、裁切成半成品；

[0036] 4. 挤出后的片材经电子加速器辐射交联后待用。

[0037] 实施例 2

[0038] 按重量百分比,该配方为:高密度聚乙烯 65%;中密度聚乙烯 12%;线性低密度聚乙烯 20%;主抗氧化剂 10760.5%;辅抗氧化剂 DLTP0.5%;黑色母 2%。

[0039] 1. 按照所述配方按质量比称量,均匀混合后通过双螺杆挤出机,挤出造粒料;

[0040] 2. 将均匀混合的基材原料加入双螺杆挤出机的下料口,挤出造粒得到基材造粒料;

[0041] 3. 将得到的高密度聚乙烯基材造粒料经烘干后输送到单螺杆挤出机下料口,再挤出、裁切成半成品;

[0042] 4. 挤出后的片材经电子加速器辐射交联后待用。

[0043] 实施例 1 和 2 所得到的压敏带基材,进行性能测试,测试结果如表 1 所示。

[0044]

序号	项 目		实施例 1	实施例 2	试验方法
1	拉伸强度 MPa		≥ 20	≥ 20	GB/T 1040.2
2	断裂伸长率 %		≥ 500	≥ 500	GB/T 1040.2
3	拉伸屈服强度 (50℃) MPa	上屈服值	≥ 9	≥ 9	GB/T 1040.2
		下屈服值	≥ 7	≥ 7	

[0045]

4	维卡软化点/℃		≥ 95	≥ 95	GB/T 1633
5	脆化温度/℃		≤ -65	≤ -65	GB/T 5470
6	电气强度/MV/m		≥ 25	≥ 25	GB/T 1408.1
7	体积电阻率 $\Omega \cdot m$		≥ 1×10^{13}	≥ 1×10^{13}	GB/T 1410
8	耐环境应力开裂(F50) h		≥ 1000	≥ 1000	GB/T 1842
9	耐化学介质腐蚀 (浸泡 7d) %b	10%HCl	≥ 85	≥ 85	GB/T23257-2009 附录 E
		10%NaOH	≥ 85	≥ 85	
		10%NaCl	≥ 85	≥ 85	
10	耐热老化 (150℃, 21d)	拉伸强度 MPa	≥ 14	≥ 14	GB/T 1040.2
		断裂伸长率	≥ 300	≥ 300	
11	热冲击 (225℃, 4h)		无裂纹、无流淌、 无垂滴	无裂纹、无流淌、 无垂滴	GB/T23257-2009 附录 K
<p>a 除热冲击外, 基材性能需经过 $200^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, 5min. 自由收缩后进行测定。</p> <p>b 耐化学介质腐蚀指标为试验后的拉伸强度和断裂伸长率的保持率。</p>					

[0046] 由表 1 可知, 本压敏带基材具有高的拉伸强度和断裂伸长率、耐热、耐化学介质腐蚀能力强。本发明中的辐射交联高密度聚乙烯基材是一种具有很高的屈服强度、很好的耐环境应力开裂性能和较好的低温柔性, 是一种区别于传统热缩带所用的中低密度聚乙烯基材的材料。

[0047] 实施例 3

[0048] 按重量百分比, 该配方为: 丁基橡胶(IIR268) 7%, 高分子量聚异丁烯(PIB100) 13.5%; 中分子量聚异丁烯(PIB50) 15%; 低分子量聚异丁烯(PIB6240) 10%; 增粘树脂(萘烯 T-100) 12.5%; 硫酸钡, 40%; 抗氧剂 (1010) 1%; 防老剂 (268) 0.5%; 黑色母 0.5% 混合均匀。通过捏合机, 混合制成胶泥; 再将混合均匀胶泥通过齿轮泵输送到挤出机下料口, 挤出涂敷在实施例 1 所得到的基材上、压制成品。其中, 基材厚度 1.2mm, 胶层厚度 1.3mm。

[0049] 实施例 4

[0050] 按重量百分比, 该配方为: 丁基橡胶(IIR268) 12%, 高分子量聚异丁烯(PIB100) 8%; 中分子量聚异丁烯(PIB50) 19%; 低分子量聚异丁烯(PIB6240) 10%; 增粘树脂(萘烯 T-100) 9%; 滑石粉 39%; 抗氧剂 (1010) 1%; 防老剂 (268) 1%; 黑色母 1% 混合均匀。通过捏合

机,混合制成胶泥;再将混合均匀胶泥通过齿轮泵输送到挤出机下料口,挤出涂敷在实施例 2 所得到的基材上、压制成品。其中,基材厚度 1.2mm,胶层厚度 1.3mm。

[0051] 将实施例 3 和 4 所得到的压敏带胶层,进行性能测试,测试结果如表 2 和 3 所示,可知,本发明中的压敏带胶层具有优良的抗热性,且拉伸强度和断裂伸长率高,是一种新型高效的补口材料,提高 3PE 管线防腐补口的整体质量。

[0052] 本发明高密度高温型热缩压敏胶带是一种用于管道补口修复和新建管线补口防腐的新型材料,能够承受高温运行管道不出现基材受土壤应力挤压作用而产生塑性形变,从而有效避免防腐失效。

[0053] 产品在使用时,直接应用于钢、PE、PP、FBE 等表面,无须涂刷底漆,完全兼容其它涂层(3 层 PE、环氧、沥青等等);耐化学性和密封性好,可彻底阻断水分和氧气,杜绝水分侵入和微生物腐蚀;轻微缺陷可自我修复;管体表面处理要求低,现场操作性好;使用温度范围大,可在 -30°C -60°C 的高寒高温环境中施工,我国东北漠河以北冬季气温接近 -30°C ,产品可用于这些高寒地区的施工,该温度下的剥离强度 $> 200\text{N/cm}$;现场施工质量容易控制,受环境、人员技术水平影响较小;产品可长期存放,无保质期限制,并且材料完全环保,可广泛应用于石油天然气管道防腐层的补口及修复。

[0054] 表 2 高温型压敏胶性能指标

序号	项 目	实施例 3	实施例 4	试验方法
1	搭接剪切强度 (23 $^{\circ}\text{C}$) MPa	≥ 0.1	≥ 0.1	GB/T7124
2	搭接剪切强度 (65 $^{\circ}\text{C}$) MPa	≥ 0.05	≥ 0.05	GB/T7124 a
注: 拉伸速度为 10mm/min。				

[0056] 表 3 高密度高温型热缩压敏带安装系统的性能指标

序号	项 目		实施例 3	实施例 4	试验方法	
1	抗冲击强度(检漏电压 5kV/mm+5kV) J/mm		≥5	≥5	ISO21809-3-2011 附录 G	
	压痕硬度(最高设计温 度, 10MPa) mm		≥0.60	≥0.60	ISO21809-3-2011 附录 H	
2	阴极剥离(最高设计温 度, 28d) mm		≤15	≤15	ISO21809-3-2011 附录 F	
[0057] 3	剥离强 度 a N/cm	带/ 钢	23℃	≥18 胶层覆盖率 ≥90%	≥18 胶层覆盖率 ≥90%	ISO21809-3-2011 附录 D
			最高设计 温度	≥4 胶层覆盖率 ≥90%	≥4 胶层覆盖率 ≥90%	
		带/ 环氧 底漆 钢	23℃	≥18 胶层覆盖率 ≥90%	≥18 胶层覆盖率 ≥90%	
			最高设计 温度	≥4 胶层覆盖率 ≥90%	≥4 胶层覆盖率 ≥90%	
		带/ 管体 防腐 层	23℃	≥18 胶层覆盖率 ≥90%	≥18 胶层覆盖率 ≥90%	
			最高设计 温度	≥4 胶层覆盖率 ≥90%	≥4 胶层覆盖率 ≥90%	
4	热水浸泡后 的剥离强度 (最高设计 温度, 28d)		带/钢	≥18 胶层覆盖率 ≥90%	≥18 胶层覆盖率 ≥90%	ISO21809-3-2011 附录 I
			带/环氧 底漆钢	≥18 胶层覆盖率 ≥90%	≥18 胶层覆盖率 ≥90%	
			带/管体 防腐层	≥18 胶层覆盖率 ≥90%	≥18 胶层覆盖率 ≥90%	
5	耐热水 浸泡	外观	无鼓泡、无 剥离, 膜下	无鼓泡、无剥 离, 膜下无水	GB/T 23257-2009 附录 M	

[0058]

	(最高设计温度, 120d)	剥离强度 N/cm		无水		ISO21809-3-2011 附录 D
			带/钢	≥ 12 胶层覆盖率 $\geq 90\%$	≥ 12 胶层覆盖率 $\geq 90\%$	
			带/环氧底漆钢	≥ 12 胶层覆盖率 $\geq 90\%$	≥ 12 胶层覆盖率 $\geq 90\%$	
			带/管体防腐层	≥ 12 胶层覆盖率 $\geq 90\%$	≥ 12 胶层覆盖率 $\geq 90\%$	
6	抗热老化 (最高设计温度+20℃) 对钢管表面的剥离强度	P100/P0			≥ 0.75	ISO21809-3-2011 附录 N
		P100/P70			≥ 0.80	
剥离强度测试应在压敏胶型热收缩带安装完毕 72h 后进行。						

[0059] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。