

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97107743.6

[45]授权公告日 2002年3月13日

[11]授权公告号 CN 1080752C

[22]申请日 1997.10.28 [24]颁证日 2002.3.13

[21]申请号 97107743.6

[73]专利权人 四川省大邑热缩制品厂

地址 611330 四川省大邑县城西街

共同专利权人 梁子材

[72]发明人 梁子材 李耀亨 杨燕龙 李洪良

[56]参考文献

- |            |                |
|------------|----------------|
| CN1049167A | 1991. 2. 13 _  |
| CN1051186A | 1991. 5. 8 _   |
| CN1121101A | 1996. 4. 24 _  |
| DE2913460A | 1980. 10. 16 _ |
| JP2225581A | 1990. 9. 7 _   |
| JP2247226A | 1990. 10. 3 _  |
| JP6158018A | 1994. 6. 7 _   |
| US4254254A | 1981. 3. 3 _   |

审查员 吴红秀

[74]专利代理机构 成都立信专利事务所有限公司

代理人 濮家蔚 余精庭

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 具有聚酰胺或聚酯酰胺结构的热态高强度热熔胶

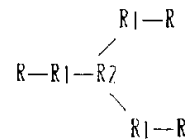
[57]摘要

本发明涉及的是一种具有聚酰胺或聚酯酰胺结构的热熔胶,可具有很高的热态剥离强度。其特征在于结构中的网状单元结构如下

其中,R 为由二聚酸或部分被取代的二聚酸,与乙二胺或部分被取代的乙二胺缩聚所成的聚酰胺或聚酯酰胺,

R<sub>1</sub>可为酰胺键 -C-N-,或酯键 -O-C-,

R<sub>2</sub> 为具有三官能团的三聚酸,丙三醇或聚醚三元醇,二乙烯三胺或多乙烯多胺成分中的至少一种。

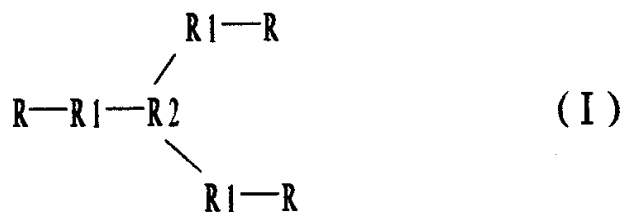


R<sub>1</sub> 可为酰胺键  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$ , 或酯键  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{O}-\text{C}- \end{array}$ 。

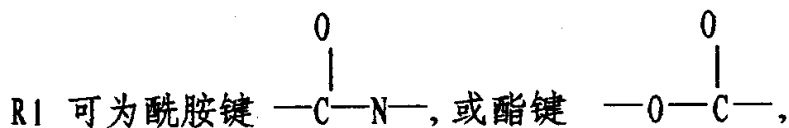
ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种具有聚酰胺或聚酯酰胺结构的热熔胶, 其特征在于结构中的网状单元结构 (I) 如下



其中, R 为由二聚酸或部分被取代的二聚酸, 与乙二胺或部分被取代的乙二胺缩聚所成的聚酰胺,



R2 为具有三官能团的三聚酸, 丙三醇或聚醚三元醇, 二乙烯三胺或多乙烯多胺成分中的至少一种; 且,

R为聚酰胺时, 其结构中的R1为酰胺键形式; R为聚酯酰胺时, 其结构中的R1为酯键形式。

2. 如权利要求1所述的热熔胶, 其特征在于所说结构中的三官能团成分R2与聚酰胺R中二聚酸的克分子比为 (0.02~0.2) : 1。

3. 如权利要求1或2所述的热熔胶, 其特征在于结构中有占所说聚酰胺R中二聚酸2-20% (克分子比) 的尼龙1010盐改性剂所形成的不规则网状结构。

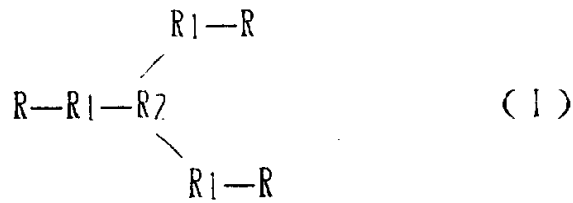
## 具有聚酰胺或聚酯酰胺结构的热态高强度热熔胶

本发明涉及的是一种具有聚酰胺或聚酯酰胺结构的热熔胶。其虽可优先在电缆接头包封中使用，反也特别适用于其它对热态粘结强度较高的场合。

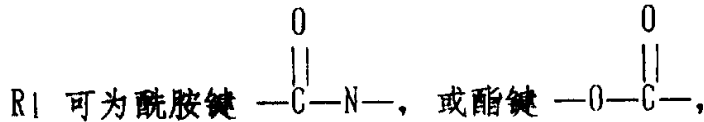
聚烯烃是一种难粘性材料，例如对用于通信电缆、动力电缆的热缩导管的交联聚烯烃对粘结剂的多种性能都有很高的要求。以二聚酸和二胺为基本原料的聚酰胺和聚酯酰胺类热熔胶由于具有高的内聚力和粘结力，已在许多领域中得到了应用。目前此类电缆接头包封多采用EVA（乙烯—乙酸乙烯酯共聚物）类热熔胶，但因耐热性能较差，在高热天气或60℃以上时会因粘结强度的严重下降而发生漏气，给使用造成重大损失或事故。US 4853460、EP 354521、DE 4211125、JP 63-221183等文献都分别介绍了不同的聚酰胺或聚酯酰胺类热熔胶，但其产品的T型剥离强度，特别是在热态下对PE/PE的剥离强度都<300N/25mm，不够理想。张华明等人在《中国胶粘剂》1995（4）中介绍了以二聚脂肪酸聚酰胺为主基材，通过聚乙烯的酸性改性物和乙丙共聚物及其酸性改性物弹性体等辅助材料改性的一种“耐温保压型”热熔胶，与EVA类热熔胶相比可具有更好的柔韧性、耐热性和在-40℃~+60℃的高低温交变中良好的粘结性能。但其须经塑炼改性等多种工序，容易造成产品的稳定性差。

针对上述情况，本发明的目的是提供一种在大的高低温温差范围内均具有高粘结强度，热稳定性能好，且可反复使用的具有聚酰胺或聚酯酰胺结构的热熔胶，使其不仅可特别适用于电缆接头包封，达到一次性热收缩后不漏气的目的，同样也特别适用于其它对粘结强度较高的场合。

本发明是一种以二聚酸（或以己二酸部分取代）等二元酸与乙二胺（或以己二胺部分取代）等二元胺为基础原料，经缩聚反应所成的具有聚酰胺或聚酯酰胺结构的热熔胶，并在结构中引入了三聚酸，二乙烯三胺或多乙烯多胺，丙三醇或聚醚三元醇等三官能团成分中的至少一种，使其既作为扩链剂使分子量提高，以提高粘结强度，又作为交联剂而使产物适度交联，以提高耐热性能，并可具有优良的柔性、韧性和弹性，且使分子量分布较窄而提高加工性能。具有上述结构特点的本发明热熔胶结构中的网状单元结构如下



其中，R 为由二聚酸或部分被取代的二聚酸，与乙二胺或部分被取代的乙二胺缩聚所成的聚酰胺或聚酯酰胺，



R<sub>2</sub> 为具有三官能团的三聚酸，丙三醇或聚醚三元醇，二乙烯三胺或多乙烯多胺成分中的至少一种。

当上述结构中的R为聚酰胺时，与三官能团R<sub>2</sub>间的各联接键R<sub>1</sub>即为酰胺键形式；当R为聚酯酰胺时，与三官能团R<sub>2</sub>间的各联接键R<sub>1</sub>则为酯键的形式。所说的聚酰胺或聚酯酰胺R除可由二聚酸与乙二胺缩聚而成的外，其中的二聚酸也可以为被丙二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等成分部分取代的二聚酸，被取代的比例可为其总量的5%~30%；其中的乙二胺也可以为被丙二胺、己二胺、辛二胺、癸二胺、对苯二甲胺、间苯二甲胺等成分部分取代的乙二胺，被取代的比例也可为其总量的5%~30%（均为克分子比）。

在上述结构中，所说的三官能团成分R<sub>2</sub>的量，可以采用与聚酰胺R中二聚酸的克分子比为（0.02~0.2）：1的比例。

在本发明上述的热熔胶中，根据使用需要，还可以通过选用尼龙1010盐（或部分被尼龙66盐、己内酰胺等取代）改性调节剂，并可通过改变其用量，使其在分子中形成的不规则网状结构，用以调节所得产物的软化点和柔性等方面的性能。如，增加尼龙66盐、己内酰胺的用量，可提高软化点和耐热性；增加尼龙1010盐的用量，可增加韧性。尼龙1010等改性调节剂的量可以占结构中所说聚酰胺R中二聚酸的2-20%（克分子比）。

本发明上述的热熔胶可按照聚酰胺或聚酯酰胺的常规合成方法制备得到：在带有搅拌器的高压釜中加入等克分子量的二元酸和二元胺，以及上述的三官能团成分、改性用调节剂等原料，在绝氧条件下，升温并保持于150~200℃，保持压力1.5~2.0兆帕，反应4~10小时后，再抽真空至1~5毫米汞柱时升温至280℃继续反应约1~2小时，按常规加入少量有机酸或酯封端剂、抗氧剂等成分，半小时后降温至180℃，在氮气保护下出料冷却即可。

本发明的上述热熔胶与目前其它同类热熔胶产品相比，具有优越的粘结强度。特别是在热态条件下，目前其它同类热熔胶产品的剥离强度都会明显下降，如，在温度达到60℃时，对PE/PE的T型剥离强度均<300N/25mm。本发明的上述热熔胶在室温条件下，对PE/PE的T型剥离强度一般可>600N/25mm，而在70℃的热态时，仍可保持在>300N/25mm的水平，具有了突破性的效果。例如，在用作电缆接头包封时，在-30℃~70℃的宽温度范围内均具有如此优越的粘结性能，无论是在北方的寒冷冬季，还是在南方的炎热夏季，都能稳定可靠地保证使用性能。

以下介绍的是作为对本发明上述内容进一步详细说明书的实例。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于下述的实例。其中各例所用原料的组成及用量如表1所示。

各例制备时可采用的方法为：在带有搅拌器的不锈钢高压釜中加入如表1所列各例的原料，按照聚酰胺或聚酯酰胺的一般合成方法，抽空除氧，加入氮气或二氧化碳至0.5兆帕，升温并保温于~200℃，升压并保持压力为1.5兆帕条件下反应约5小时后降压除水，再抽真空至约1毫米汞柱并升温至280℃，反应1~2小时，至粘度达到要求时，加入表1所列的冰醋酸封端，0.5小时后降温至180℃，在氮气保护下出料至冷水中即可。

表1中各例热熔胶产品的有关性能的试验结果如表2所示。由表2的结果可明显看出，在室温和高温热态情况下，各例均具有优异的对PE/PE的T型剥离强度。

表 1. 本发明热熔胶若干实例的原料组成及用量 (克分子比)

| 原料      | 例 1   | 例 2  | 例 3   | 例 4  | 例 5   | 例 6  | 例 7   | 例 8   |
|---------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|-------|
| 二聚酸     | 1     | 1    | 1     | 0.8  | 0.8   | 1    | 1     | 1     |
| 三聚酸     | 0.05  | 0.05 | 0.05  | 0.1  | 0.1   |      |       |       |
| 尼龙1010盐 | 0.1   | 0.1  | 0.1   | 0.2  | 0.2   | 0.2  | 0.1   | 0.1   |
| 尼龙66盐   | 0.05  | 0.05 | 0.05  | 0.1  |       |      |       |       |
| 己内酰胺    | 0.05  | 0.05 | 0.05  |      | 0.05  | 0.1  | 0.1   |       |
| 己二酸     | 0.05  |      | 0.05  | 0.3  | 0.15  | 0.05 | 0.2   | 0.1   |
| 对苯二甲酸   | 0.05  | 0.05 |       | 0.1  | 0.1   | 0.1  |       | 0.2   |
| 癸二胺     |       | 0.05 | 0.05  | 0.1  |       |      |       |       |
| 己二胺     |       |      | 0.2   | 0.2  | 0.2   |      |       | 0.1   |
| 乙二胺     | 1     | 1    | 0.8   | 1    | 0.8   | 1    | 1     | 1     |
| 二乙烯三胺   | 0.05  | 0.05 |       |      |       | 0.1  | 0.05  |       |
| 乙二醇     | 0.05  |      | 0.05  |      | 0.05  |      |       |       |
| 丙三醇     | 0.05  |      | 0.05  |      | 0.1   |      | 0.05  | 0.1   |
| * 磷酸    | 0.01  | 0.01 | 0.01  | 0.01 | 0.01  | 0.01 | 0.01  | 0.01  |
| * 亚磷酸   | 0.01  | 0.01 | 0.01  | 0.01 | 0.01  | 0.01 | 0.01  | 0.01  |
| * 醋酸锌   | 0.001 |      | 0.001 |      | 0.001 |      | 0.001 | 0.001 |
| * 冰醋酸   | 0.03  | 0.03 | 0.03  | 0.03 | 0.04  | 0.04 | 0.04  | 0.04  |

注：带“\*”原料的用量为所占反应物的重量比

表 2. 表 1 中各例热熔胶的有关性能试验结果

| 性 能                                    | 例 1 | 例 2 | 例 3 | 例 4 | 例 5 | 例 6 | 例 7 | 例 8 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 环球软化点 ( $\pm 5$ ) $^{\circ}\text{C}$   | 130 | 125 | 125 | 120 | 125 | 110 | 110 | 105 |
| 吸水率 ( $\pm 0.1$ ) %                    | 0.5 | 0.5 | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 0.3 |
| 伸长率 ( $\pm 100$ ) %                    | 400 | 400 | 550 | 900 | 800 | 400 | 500 | 500 |
| 熔体粘度 Pa.s                              |     |     |     |     |     |     |     |     |
| 150 $^{\circ}\text{C}$ ( $\pm 5$ )     | 40  | 38  | 37  | 35  | 30  | 30  | 28  | 27  |
| 180 $^{\circ}\text{C}$ ( $\pm 3$ )     | 15  | 13  | 13  | 12  | 12  | 11  | 11  | 10  |
| 210 $^{\circ}\text{C}$ ( $\pm 1$ )     | 6   | 5   | 4   | 5   | 4   | 4   | 4   | 3   |
| PE/PE 的 T 型剥离强度<br>( $\pm 50$ ) N/25mm |     |     |     |     |     |     |     |     |
| 25 $^{\circ}\text{C}$                  | 700 | 800 | 650 | 750 | 600 | 650 | 600 | 600 |
| 70 $^{\circ}\text{C}$                  | 400 | 450 | 400 | 400 | 300 | 350 | 300 | 300 |