



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110551242 B

(45) 授权公告日 2022.03.29

(21) 申请号 201810556754.3

(22) 申请日 2018.05.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110551242 A

(43) 申请公布日 2019.12.10

(73) 专利权人 中国石油天然气股份有限公司
地址 100007 北京市东城区东直门北大街9
号中国石油大厦

(72) 发明人 胡廷芳 朱军 冉崇文 胡斌
周豪 谌基国 冯凯 关莉
马小伟 杨帆 田奇超 席军
杨通 赵泽 闫维鹏

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理
有限公司 11205
代理人 刘会景 黄健

(51) Int.Cl.

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 4/646 (2006.01)

C08F 6/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105622808 A, 2016.06.01

CN 105330955 A, 2016.02.17

CN 103571045 A, 2014.02.12

CN 1139934 A, 1997.01.08

CN 102532380 A, 2012.07.04

CN 105218721 A, 2016.01.06

审查员 杜超

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

一种抗冲共聚聚丙烯及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种抗冲共聚聚丙烯及其制备方法。该抗冲共聚聚丙烯的制备方法包括：将主催化剂、助催化剂和改性剂加入到第一气相反应器中，并向第一气相反应器中通入丙烯和氢气进行第一聚合反应，得到第一反应产物；收集第一反应产物的固相部分，加入到第二气相反应器中，向第二气相反应器中通入乙烯、丙烯和氢气进行第二聚合反应，收集第二反应产物中的固相部分，制成抗冲共聚聚丙烯，其中，主催化剂的活性为10000~20000g/g。上述制备方法，能够保证抗冲共聚聚丙烯的长周期稳定生产，使抗冲共聚聚丙烯筒支梁冲击强度 $\geq 45\text{kJ/m}^2$ 、熔融指数为14~19g/10min、气味等级 ≤ 3 ，制得了高抗冲中熔指低气味抗冲共聚聚丙烯。

1. 一种抗冲共聚聚丙烯的制备方法,其特征在于,包括:

将主催化剂、助催化剂和改性剂加入到第一气相反应器中,并向所述第一气相反应器中通入丙烯和氢气进行第一聚合反应,得到第一反应产物;

收集第一反应产物中的固相部分,将其加入到第二气相反应器中,并向所述第二气相反应器中通入乙烯、丙烯和氢气进行第二聚合反应,收集第二反应产物中的固相部分,制成所述抗冲共聚聚丙烯,

其中,所述主催化剂的活性为10000~20000g/g;

在第一聚合反应进行过程中,控制氢气与丙烯之间的摩尔比为(5~10):1,粉料料位为68~73%;

在第二聚合反应进行过程中,控制氢气、乙烯与丙烯之间的摩尔比为(0.5~3):(20~50):1;

所述主催化剂为预聚合催化剂,所述预聚合催化剂是由含镁的钛系催化剂与丙烯单体通过预聚合得到;

所述改性剂为烷氧基硅烷类化合物。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述助催化剂为烷基铝,且所述助催化剂中的铝与预聚合催化剂中的镁之间的摩尔比为(2~10):1。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述助催化剂中的铝与所述改性剂中的硅之间的摩尔比为(1~10):1。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的制备方法,其特征在于,控制第一聚合反应的温度为60~70℃、绝对压力为2.0~2.3MPa。

5. 根据权利要求1-3任一项所述的制备方法,其特征在于,控制第二聚合反应的温度为65~73℃、绝对压力为2.0~2.3MPa、粉料料位为68~73%。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,控制第二聚合反应的温度为65~73℃、绝对压力为2.0~2.3MPa、粉料料位为68~73%。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,还包括:对收集得到的第二反应产物中的固相部分进行脱挥、失活和造粒,制成所述抗冲共聚聚丙烯。

8. 一种抗冲共聚聚丙烯,其特征在于,是采用权利要求1-7任一项所述制备方法制备得到。

一种抗冲共聚聚丙烯及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料加工技术,具体涉及一种抗冲共聚聚丙烯及其制备方法,尤其涉及一种高抗冲中熔指低气味抗冲共聚聚丙烯及其制备工艺。

背景技术

[0002] 聚丙烯(PP)是一种性能优良的热塑性合成树脂,具有密度低、无毒、易加工、强度高、化学稳定性及电绝缘性好等优点,是通用树脂中耐热性最好的产品。但是由于分子结构的规整度比较高、玻璃化转变温度也较高,因此导致抗冲击性能较差。为拓展聚丙烯的应用范围,通常是在聚丙烯分子链的基本结构中引入第二单体共聚加以改性,其中乙烯是最常用的第二单体,与聚丙烯相比,所得到的抗冲共聚聚丙烯(IPC)进一步提高了抗冲击性能(抗冲共聚聚丙烯的名称也由此而来)。尤其是高抗冲中熔指低气味抗冲共聚聚丙烯(即简支梁冲击强度 $\geq 45\text{kJ}/\text{m}^2$ 、熔融指数为 $10\text{g}/10\text{min}\sim 20\text{g}/10\text{min}$ 、气味等级 ≤ 3 的抗冲共聚聚丙烯),由于高抗冲中熔指低气味抗冲共聚聚丙烯具有突出的综合性能,因此在家用电器和汽车零部件等方面,能够不断替代原有的金属材料和高分子材料。

[0003] 目前,生产抗冲共聚聚丙烯的方法主要包括液气四釜串联法、液相本体法等。其中,液气四釜串联法采用两个液相釜和两个气相釜串联,前两个液相釜用于液相本体聚合,后两个气相釜用于气相本体聚合。液气四釜串联法在生产嵌段共聚物时容易控制乙烯和丙烯的比例,然而该方法工艺相对复杂;液相本体法采用液相和气相反应器串联,产品冲击强度低,流动性差。

[0004] 此外,还有报道采用气相聚合两步法工艺,采用特殊的合成工艺及反应釜,并使用齐格勒-纳塔催化剂体系(Z-N催化剂体系)或使用改性的Z-N催化剂体系。第一步先使丙烯单体聚合,当大部分丙烯单体消耗掉时再向反应釜中加入一定量的乙烯单体以进行共聚。该工艺方法具有聚合反应启动快、反应时间短等优势,但是很难得到高抗冲中熔指低气味抗冲共聚聚丙烯材料。并且,该方法易生成块料,极易堵塞反应釜的出料线和输送旋阀,从而使抗冲共聚聚丙烯的生产难以维持长周期稳定运行。

[0005] 因此,特别期待开发一种既能够实现长周期稳定生产又能够确保产品质量稳定的高抗冲中熔指低气味抗冲共聚聚丙烯的工业化生产方法。

发明内容

[0006] 针对现有技术中的上述缺陷,本发明提供一种抗冲共聚聚丙烯的制备方法,既能实现抗冲共聚聚丙烯的长周期稳定生产,又能得到高抗冲中熔指低气味抗冲共聚聚丙烯。

[0007] 本发明提供一种采用上述制备方法所制得的抗冲共聚聚丙烯,具有高冲击强度、适宜的熔融指数、气味低的特点。

[0008] 为实现上述目的,本发明首先提供一种抗冲共聚聚丙烯的制备方法,包括:

[0009] 将主催化剂、助催化剂和改性剂加入到第一气相反应器中,并向第一气相反应器中通入丙烯和氢气进行第一聚合反应,得到第一反应产物;

[0010] 收集第一反应产物中的固相部分,将其加入到第二气相反应器中,并向第二气相反应器中通入乙烯、丙烯和氢气进行第二聚合反应,收集第二反应产物中的固相部分,制成抗冲共聚聚丙烯,

[0011] 其中,上述主催化剂的活性为10000~20000g/g。

[0012] 根据本发明的技术方案,该抗冲共聚聚丙烯的制备方法,属于Innovene气相聚合方法。具体地,第一聚合反应实际上是聚丙烯单体通过均聚反应首先生成等规聚丙烯均聚物的过程,通过调整第一聚合反应的反应条件,能够获得分子量较大的超高熔指聚丙烯均聚物,其熔融指数(MI,melt index)一般可达到110~140g/10min。除此之外,第一反应产物中还包括主催化剂、助催化剂、改性剂等固相部分以及未反应的丙烯、氢气等气相部分。收集第一反应产物中的固相部分,使其继续与丙烯、乙烯和氢气发生第二聚合反应,在此过程中,通过乙烯单体和丙烯单体发生共聚反应,在聚丙烯均聚物的颗粒孔隙中生成乙丙共聚物,从而最终得到抗冲共聚聚丙烯。并且,通过控制第二聚合反应的反应条件,能够调整抗冲共聚聚丙烯的重均分子量(M_w)及分子量分布指数(M_w/M_n)以及熔融指数等,最终抗冲共聚聚丙烯产物的重均分子量可达到380,000~600,000、数均分子量(M_n)可达到50,000~58,000、分子量分布指数为6~10;熔融指数为14~18g/10min;气味等级 ≤ 3 ,从而获得高抗冲中熔指低气味抗冲共聚聚丙烯产品。

[0013] 本发明人经研究分析发现,在上述制备抗冲共聚聚丙烯的过程中,若使用其它活性较高的催化剂作为主催化剂,比如活性 ≥ 35000 g/g的催化剂,会在第二气相反应器中产生大量块料,从而导致旋转阀或输料管线堵塞等不良现象。原因可能在于,这些常规催化剂的活性较高,导致在加入高活性的乙烯单体时,共聚反应速度较快而产生块料。而选择活性较低的催化剂,比如活性 < 10000 g/g的催化剂,又易导致反应进行非常缓慢,不仅影响反应效率,而且还会影响产物的综合性能。鉴于此,本发明采用活性为10000~20000g/g的催化剂作为主催化剂,既避免了其它活性较高的催化剂因活性较高而产生大量块料导致搅拌器断裂、旋转阀或输料管线堵塞以及装置停工等不良现象,又避免了低活性催化剂影响生产效率及产物综合性能的问题,从而在获得高抗冲中熔指低气味抗冲共聚聚丙烯的同时,还保证了抗冲共聚聚丙烯的长周期稳定生产。

[0014] 在本发明中,主催化剂的活性指的是每1g主催化剂生产的产品量。主催化剂的活性为10000g/g~20000g/g,即每1g主催化剂能够生产10000g~20000g的高抗冲中熔指低气味抗冲共聚聚丙烯。

[0015] 具体的,上述第一聚合反应和第二聚合反应分别是在两个气相反应器中完成。需要说明的是,在本发明的描述中,术语“第一气相反应器”、“第二气相反应器”仅用于方便描述不同的反应设备,而不能理解为指示或暗示相对重要性。

[0016] 可以理解的是,第一气相反应器与第二气相反应器为串联连接。本发明对于上述第一气相反应器及第二气相反应器不作严格限制,可以采用本领域常规的气相反应器,例如卧式气相搅拌平推流反应器等。

[0017] 本发明对于如何收集第一反应产物中的固相部分的具体方式不做特别限定,可以采用本领域常规方式对第一反应产物中的气相和固相进行分离。例如,可以将第一反应产物送入粉料输送系统,其能够隔离第一气相反应器中的气相部分,并将分离后的固相部分输送至第二气相反应器。

[0018] 本发明中,可采用预聚合催化剂作为主催化剂,该预聚合催化剂具体可以是由含镁的钛系催化剂与丙烯单体通过预聚合得到。其中,该含镁的钛系催化剂可以是用于聚丙烯气相聚合反应常规的负载型钛催化剂,比如以氯化镁为载体的国产SPG和进口CDi催化剂。

[0019] 进一步的,在该预聚合催化剂中,钛的质量含量可以为0.8%~3.5%,镁的质量含量可以为8%~20%。

[0020] 在本发明具体实施过程中,所用的预聚合催化剂可以是较为经济的国产负载型钛催化剂,比如订购自任丘市利和科技发展有限公司的Y180预聚合催化剂,厂家采用活性为35000g/g以上的钛系催化剂(以氯化镁为载体)与丙烯单体发生预聚合,从而在该钛系催化剂颗粒外表面包裹一层聚丙烯,所得Y180预聚合催化剂的活性为16000g/g左右。

[0021] 助催化剂用于改善主催化剂的活性、选择性、抗毒性或稳定性。本发明中,所用的助催化剂可以为烷基铝,具体可以为三乙基铝(Aluminumtriethyl, TEAL),其分子式为 $(C_2H_5)_3Al$ 。

[0022] 合理控制助催化剂中的铝元素与主催化剂中的镁元素之间的比例,能够保证主催化剂具有良好的活性和稳定性,同时稳定的催化剂残余活性也影响第二聚合反应过程中,乙烯单体与丙烯单体的竞聚率。在本发明具体实施过程中,助催化剂中的铝与预聚合催化剂中的镁之间的摩尔比为(2~10):1,进一步为(2~8):1,通常控制在(3~7):1,比如(5~7):1。

[0023] 本发明中,所用改性剂可以选择丙烯气相聚合反应中所常用的改性剂(外给电子体)。具体的,所用改性剂可以选自二异丁基二甲氧基硅烷(DIBDMS, Donor B)、二异丙基二甲氧基硅烷(DIPDMS, Donor P)和正丙基三乙氧基硅烷(n-Propyltriethoxysilane)中的至少一种,且一般控制助催化剂中的铝与改性剂中的硅之间的摩尔比为(1~10):1。

[0024] 在本发明具体实施过程中,选择正丙基三乙氧基硅烷作为改性剂,且一般控制助催化剂中的铝与正丙基三乙氧基硅烷中的硅之间的摩尔比为(1~8):1,通常为(2~7):1,比如(5~7):1,最终使所得抗冲共聚聚丙烯的具有更高的抗冲击强度和较高的熔融指数。

[0025] 在本发明中,所通入的氢气量能够用于调节抗冲共聚聚丙烯产品的熔融指数(或称为熔体流动速率)。因此,可以通过调整氢气的加入量,使得整个工艺过程可控。具体的,在第一聚合反应进行过程中,可以控制氢气与丙烯之间的摩尔比为(5~10):1,比如(5~9):1,进一步为(6~9):1。

[0026] 在第二聚合反应进行过程中,控制氢气、乙烯与丙烯之间的摩尔比为(0.5~3):(20~50):1。具体的,通常可控制氢气与丙烯的摩尔比为(0.8~2.8):1,进一步为(1.0~2.7):1,更进一步为(1.0~2.5):1。

[0027] 进一步调整乙烯与丙烯之间的比例,能够控制抗冲共聚聚丙烯的刚性和韧性,在本发明具体实施过程中,通常可控制乙烯与丙烯的摩尔比为(24~45):1,更进一步为(30~40):1,以使抗冲共聚聚丙烯产物兼具有良好的刚性和韧性。

[0028] 可以理解,合理控制反应温度、压力等条件能够影响反应速率及最终产物的性能。本发明中,还可以通过控制粉料料位以调节反应时间的长度,即,通过控制粉料料位来控制第一聚合反应和第二聚合反应的反应时间。

[0029] 在本发明具体实施过程中,可控制第一聚合反应的温度为60~70℃、绝对压力为

2.0~2.3MPa、粉料料位最佳为68~73%，这样均聚聚丙烯粉料维持大约1h的停留时间，即可视为第一聚合反应完成。可控制第二聚合反应的温度为65~73℃、绝对压力为2.0~2.3MPa、粉料料位为68~73%，这样共聚聚丙烯粉料维持大约1h的停留时间，即可视为第二聚合反应完成。

[0030] 进一步，还可以使第二聚合反应过程中的温度和粉料料位均分别不低于第一聚合反应，以使第二聚合反应过程中能够生成更多大分子的聚丙烯链，提高产品的抗冲击性能。

[0031] 本发明对于如何将第二反应产物中的固相部分制成抗冲共聚聚丙烯不做特别限定，可以本领域常规技术手段实现。在本发明具体实施过程中，上述制备方法还包括对第二反应产物进行脱挥、失活、造粒，得到抗冲共聚聚丙烯。其中，脱挥指的是从聚合物体系中脱除低分子量烃类组分；失活指的是使主催化剂失去活性；造粒可以采用挤压机等常规设备进行。

[0032] 本发明的另一个方面是提供一种抗冲共聚聚丙烯，其是采用上述制备方法制备得到。

[0033] 按照本发明所提供的制备方法，经过两次聚合反应，最终所制得的抗冲共聚聚丙烯粉料颗粒粒径大于800 μm 的占到75%~90%，乙烯质量含量为12.5%~22%，重均分子量达到380,000~600,000，分子量分布指数为6~10。因此，该抗冲共聚聚丙烯具有非常突出的综合性能，其简支梁冲击强度 $\geq 45\text{kJ/m}^2$ 、拉伸屈服应力 $\geq 17.5\text{MPa}$ 、弯曲模量 $\geq 820\text{MPa}$ 、熔融指数为14~19g/10min、气味等级 ≤ 3 ，因此能够很好的用于替代汽车零部件、家用电器等中原有的金属材料和高分子材料，比如作为汽车内饰件加工原料。

[0034] 并且，由于该抗冲共聚聚丙烯具有较宽的分子量分布，因为具有良好的加工性能，进一步有利于加工成汽车零部件或家用电器功能件。

[0035] 本发明提供的抗冲共聚聚丙烯的制备方法，利用两个串联的气相反应器制备抗冲共聚聚丙烯，并采用活性较小的主催化剂，解决了现有高活性催化剂在气相反应过程中因活性高而产生大量块料导致的旋转阀或输料管线堵塞以及装置停工等不良现象，因而实现了抗冲共聚聚丙烯的长周期稳定生产。

[0036] 并且，采用该制备方法所制得的抗冲共聚聚丙烯，其简支梁冲击强度 $\geq 45\text{kJ/m}^2$ 、拉伸屈服应力 $\geq 17.5\text{MPa}$ 、弯曲模量 $\geq 820\text{MPa}$ 、熔融指数为14~19g/10min、气味等级 ≤ 3 ，因而得到了高抗冲中熔指低气味抗冲共聚聚丙烯，且该高抗冲中熔指低气味抗冲共聚聚丙烯的颗粒粒径大于800 μm 的占到75%~90%、乙烯质量含量为12.5%~22%、重均分子量为380,000~600,000、分子量分布指数为6~10，从而使该抗冲共聚聚丙烯具有非常突出的综合性能，能够广泛的用于制备汽车零部件、家用电器功能件。

[0037] 同时，整个制备过程工艺较为简单，并且可通过改性剂的选择和催化剂配比优化，并灵活的设置反应温度、压力、原料比等工艺条件，使得整个工艺生产过程可控。因此，该制备方法适于大规模推广和应用。

[0038] 本发明所提供的抗冲共聚聚丙烯，具有非常突出的综合性能，其简支梁冲击强度 $\geq 45\text{kJ/m}^2$ 、拉伸屈服应力 $\geq 17.5\text{MPa}$ 、弯曲模量 $\geq 820\text{MPa}$ 、熔融指数为14~19g/10min、气味等级 ≤ 3 ，因此是一种高抗冲中熔指低气味抗冲共聚聚丙烯，并且具有乙烯含量高(12.5%~22%)、分子量分布宽(6~10)、重均分子量大(380,000~600,000)、颗粒粒径适中(颗粒粒径大于800 μm 的占到75%~90%)的优点，因而具有很好的韧性和加工性能。

[0039] 尤其是,由于该抗冲共聚聚丙烯的气味等级 ≤ 3 ,满足汽车内饰件气味实验标准PV3900和新国标《乘用车内空气质量评价指南》的要求,因而具有环保的特性,能够作为汽车内饰件的加工原料。

具体实施方式

[0040] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明的实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0041] 以下实施例中所用的主催化剂均为预聚合催化剂,均定购自任丘市利和科技发展有限公司,产品型号为Y180,活性为16000g/g左右。

[0042] 以下实施例中,熔融指数是参照《GB/T 3682.1-2018塑料热塑性塑料熔体质量流动速率(MFR)和熔体体积流动速率(MVR)的测定》标准进行;拉伸屈服应力是参照《GB/T1040.1-2006塑料拉伸性能的测定》标准进行;弯曲模量是参照《GB/T9341-2008塑料弯曲性能的测定》标准进行;简支梁冲击强度是参照《GB/T1043.1-2008塑料简支梁冲击性能的测定》标准进行;分子量及分子量分布是参照《ASTM D6474-2012用高温凝胶渗透色谱法测定聚烯烃分子重量分布和分子重量平均值的试验方法》进行;气味等级测试是参照汽车内饰件气味实验标准PV3900进行;颗粒粒径是按照筛分法测试。

[0043] 实施例1

[0044] 本实施例提供一种抗冲共聚聚丙烯的制备方法,步骤如下:

[0045] 1、第一聚合反应

[0046] 将预聚合催化剂、助催化剂三乙基铝和改性剂正丙基三乙氧基硅烷加入到第一气相反应器中,向第一气相反应器通入丙烯和氢气进行第一聚合反应,得到第一反应产物。

[0047] 其中,三乙基铝中的铝与预聚合催化剂中的镁之间的摩尔比Al/Mg为7:1,三乙基铝中的铝与改性剂硅烷中的硅之间的摩尔比Al/Si为7:1,氢气与丙烯的摩尔比为9:1;

[0048] 第一聚合反应的温度为64℃,绝对压力为2.2MPa,粉料料位为70%。

[0049] 2、分离第一反应产物

[0050] 将第一气相反应器中的第一反应产物送入粉料输送系统,从而分离第一反应产物中的气相部分,得到第一反应产物中的固相部分。

[0051] 对该固相部分进行测试,其熔融指数(2.16kg,230℃)为113g/10min,具体可参见表1。

[0052] 3、第二聚合反应

[0053] 将第一反应产物中的固相部分加入到与上述第一气相反应器串联的第二气相反应器中,并向第二气相反应器通入丙烯、乙烯和氢气进行第二聚合反应,得到第二反应产物。

[0054] 其中,氢气与丙烯的摩尔比为2:1,乙烯与丙烯的摩尔比为40:1;

[0055] 第二聚合反应的温度为66℃,绝对压力为2.2MPa,粉料料位为70%。

[0056] 4、脱挥、失活、造粒

[0057] 对第二反应产物进行脱挥处理,从而去除第二反应产物中的低分子量组分;随后,

对经脱挥的第二反应产物进行失活处理,以使预聚合催化剂失去活性;最后采用挤压机进行造粒,得到抗冲共聚聚丙烯。

[0058] 并且,在上述抗冲共聚聚丙烯的制备过程中,聚丙烯块料、粘料和细粉少,生产稳定。

[0059] 对本实施例所制得的抗冲共聚聚丙烯进行检测,其熔融指数(2.16kg,230℃)为15g/10min、拉伸屈服应力为17.5Mpa、弯曲模量为821MPa、简支梁冲击强度(23℃)为61kJ/m²、重均分子量为453,682、分子量分布指数为7.9、气味等级为3.0、乙烯质量含量为14.4%;并且该抗冲共聚聚丙烯粉料颗粒粒径大于800μm的占到85.4%,具体结果参见表1。

[0060] 实施例2

[0061] 本实施例提供一种抗冲共聚聚丙烯的制备方法,步骤如下:

[0062] 1、第一聚合反应

[0063] 将预聚合催化剂、助催化剂三乙基铝和改性剂正丙基三乙氧基硅烷加入到第一气相反应器中,向第一气相反应器通入丙烯和氢气进行第一聚合反应,得到第一反应产物。

[0064] 其中,三乙基铝中的铝与预聚合催化剂中的镁之间的摩尔比Al/Mg为7:1,三乙基铝中的铝与改性剂中的硅之间的摩尔比Al/Si为7:1,氢气与丙烯的摩尔比为9:1;

[0065] 第一聚合反应的温度为64℃,绝对压力为2.2MPa,粉料料位为70%。

[0066] 2、分离第一反应产物

[0067] 将第一气相反应器中的第一反应产物送入粉料输送系统,从而分离第一反应产物中的气相部分,得到第一反应产物中的固相部分。

[0068] 对该固相部分进行测试,其熔融指数(2.16kg,230℃)为114g/10min,具体可参见表1。

[0069] 3、第二聚合反应

[0070] 将第一反应产物中的固相部分加入到与上述第一气相反应器串联的第二气相反应器中,并向第二气相反应器通入丙烯、乙烯和氢气进行第二聚合反应,得到第二反应产物。

[0071] 其中,氢气与丙烯的摩尔比为2:1,乙烯与丙烯的摩尔比为35:1;

[0072] 第二聚合反应的温度为66℃,绝对压力为2.2MPa,粉料料位为70%。

[0073] 4、脱挥、失活、造粒

[0074] 对第二反应产物进行脱挥处理,从而去除第二反应产物中的低分子量组分;随后,对经脱挥的第二反应产物进行失活处理,以使预聚合催化剂失去活性;最后采用挤压机进行造粒,得到抗冲共聚聚丙烯。

[0075] 并且,在上述抗冲共聚聚丙烯的制备过程中,聚丙烯块料、粘料和细粉少,生产稳定。

[0076] 对本实施例所制得的抗冲共聚聚丙烯进行检测,其熔融指数(2.16kg,230℃)为15g/10min、拉伸屈服应力为18.6MPa、弯曲模量为905MPa、简支梁冲击强度(23℃)为52kJ/m²、重均分子量为422,043、分子量分布指数为6.8、气味等级为3.0、乙烯质量含量为13.3%;并且该抗冲共聚聚丙烯粉料颗粒粒径大于800μm的占到85.1%,具体结果参见表1。

[0077] 实施例3

[0078] 本实施例提供一种抗冲共聚聚丙烯的制备方法,步骤如下:

[0079] 1、第一聚合反应

[0080] 将预聚合催化剂、助催化剂三乙基铝和改性剂正丙基三乙氧基硅烷加入到第一气相反应器中,向第一气相反应器通入丙烯和氢气进行第一聚合反应,得到第一反应产物。

[0081] 其中,三乙基铝中的铝与预聚合催化剂中的镁之间的摩尔比Al/Mg为7:1,三乙基铝中的铝与改性剂中的硅之间的摩尔比Al/Si为7:1;氢气与丙烯的摩尔比为9:1;

[0082] 第一聚合反应的温度为64℃,绝对压力为2.2MPa,粉料料位为70%。

[0083] 2、分离第一反应产物

[0084] 将第一气相反应器中的第一反应产物送入粉料输送系统,从而分离第一反应产物中的气相部分,得到第一反应产物中的固相部分。

[0085] 对该固相部分进行测试,其熔融指数(2.16kg,230℃)为115g/10min,具体可参见表1。

[0086] 3、第二聚合反应

[0087] 将第一反应产物中的固相部分加入到与上述第一气相反应器串联的第二气相反应器中,并向第二气相反应器通入丙烯、乙烯和氢气进行第二聚合反应,得到第二反应产物。

[0088] 其中,氢气与丙烯的摩尔比为2:1,乙烯与丙烯的摩尔比为32:1;

[0089] 第二聚合反应的温度为66℃,绝对压力为2.2MPa,粉料料位为70%。

[0090] 4、脱挥、失活、造粒

[0091] 对第二反应产物进行脱挥处理,从而去除第二反应产物中的低分子量组分;随后,对经脱挥的第二反应产物进行失活处理,以使预聚合催化剂失去活性;最后采用挤压机进行造粒,得到抗冲共聚聚丙烯。

[0092] 并且,在上述抗冲共聚聚丙烯的制备过程中,聚丙烯块料、粘料和细粉少,生产稳定。

[0093] 对本实施例所制得的抗冲共聚聚丙烯进行检测,其熔融指数(2.16kg,230℃)为15g/10min、拉伸屈服应力为19.8MPa、弯曲模量为948MPa、简支梁冲击强度(23℃)为49kJ/m²、重均分子量为391,733、分子量分布指数为6.5、气味等级为2.9、乙烯质量含量为12.9%;并且该抗冲共聚聚丙烯粉料颗粒粒径大于800μm的占到85.6%,具体结果参见表1。

[0094] 实施例4

[0095] 本实施例提供一种抗冲共聚聚丙烯的制备方法,步骤如下:

[0096] 1、第一聚合反应

[0097] 将预聚合催化剂、助催化剂三乙基铝和改性剂正丙基三乙氧基硅烷加入到第一气相反应器中,向第一气相反应器通入丙烯和氢气进行第一聚合反应,得到第一反应产物。

[0098] 其中,三乙基铝中的铝与预聚合催化剂中的镁之间的摩尔比Al/Mg为7:1,三乙基铝中的铝与改性剂中的硅之间的摩尔比Al/Si为7:1,氢气与丙烯的摩尔比为9:1;

[0099] 第一聚合反应的温度为64℃,绝对压力为2.2MPa,粉料料位为70%。

[0100] 2、分离第一反应产物

[0101] 将第一气相反应器中的第一反应产物送入粉料输送系统,从而分离第一反应产物中的气相部分,得到第一反应产物中的固相部分。

[0102] 对该固相部分进行测试,其熔融指数(2.16kg,230℃)为114g/10min,具体可参见

表1。

[0103] 3、第二聚合反应

[0104] 将第一反应产物中的固相部分加入到与上述第一气相反应器串联的第二气相反应器中,并向第二气相反应器通入丙烯、乙烯和氢气进行第二聚合反应,得到第二反应产物。

[0105] 其中,控制氢气与丙烯的摩尔比为2:1,乙烯与丙烯的摩尔比为30:1;

[0106] 第二聚合反应的温度为66℃,绝对压力为2.2MPa,粉料料位为70%。

[0107] 4、脱挥、失活、造粒

[0108] 对第二反应产物进行脱挥处理,从而去除第二反应产物中的低分子量组分;随后,对经脱挥的第二反应产物进行失活处理,以使预聚合催化剂失去活性;最后采用挤压机进行造粒,得到抗冲共聚聚丙烯。

[0109] 并且,在上述抗冲共聚聚丙烯的制备过程中,聚丙烯块料、粘料和细粉少,生产稳定。

[0110] 对本实施例所制得的抗冲共聚聚丙烯进行检测,其熔融指数(2.16kg,230℃)为15g/10min、拉伸屈服应力为21.3MPa、弯曲模量为978MPa、简支梁冲击强度(23℃)为45kJ/m²、重均分子量为383,928、分子量分布指数为6.0、气味等级为2.9、乙烯质量含量为12.7%;并且该抗冲共聚聚丙烯粉料颗粒粒径大于800μm的占到85.5%,具体结果参见表1。

[0111] 实施例5

[0112] 本实施例提供一种抗冲共聚聚丙烯的制备方法,步骤如下:

[0113] 1、第一聚合反应

[0114] 将预聚合催化剂、助催化剂三乙基铝和改性剂正丙基三乙氧基硅烷加入到第一气相反应器中,向第一气相反应器通入丙烯和氢气进行第一聚合反应,得到第一反应产物。

[0115] 其中,三乙基铝中的铝与预聚合催化剂中的镁的摩尔比Al/Mg为7:1,三乙基铝中的铝与改性剂硅烷中的硅的摩尔比Al/Si为7:1,氢气与丙烯的摩尔比为9:1;

[0116] 第一聚合反应的温度为64℃,绝对压力为2.2MPa,粉料料位为70%。

[0117] 2、分离第一反应产物

[0118] 将第一气相反应器中的第一反应产物送入粉料输送系统,从而分离第一反应产物中的气相部分,得到第一反应产物中的固相部分。

[0119] 对该固相部分进行测试,其熔融指数(2.16kg,230℃)为112g/10min,具体可参见表1。

[0120] 3、第二聚合反应

[0121] 将第一反应产物中的固相部分加入到与上述第一气相反应器串联的第二气相反应器中,并向第二气相反应器通入丙烯、乙烯和氢气进行第二聚合反应,得到第二反应产物。

[0122] 其中,氢气与丙烯的摩尔比为2:1,乙烯与丙烯的摩尔比为38:1;

[0123] 第二聚合反应的温度为66℃,绝对压力为2.2MPa,粉料料位为70%。

[0124] 4、脱挥、失活、造粒

[0125] 对第二反应产物进行脱挥处理,从而去除第二反应产物中的低分子量组分;随后,对经脱挥的第二反应产物进行失活处理,以使预聚合催化剂失去活性;最后采用挤压机进

行造粒,得到抗冲共聚聚丙烯。

[0126] 并且,在上述抗冲共聚聚丙烯的制备过程中,聚丙烯块料、粘料和细粉少,生产稳定。

[0127] 对本实施例制得的抗冲共聚聚丙烯进行检测,其中熔融指数(2.16kg,230℃)为15g/10min、拉伸屈服应力为18.1MPa、弯曲模量为875MPa、简支梁冲击强度(23℃)为58kJ/m²、重均分子量为432,986、分子量分布指数为7.2、气味等级为3.0、乙烯质量含量为13.6%;并且该抗冲共聚聚丙烯粉料颗粒粒径大于800μm的占到85.8%,具体结果参见表1。

[0128] 表1各实施例中第一反应产物和抗冲共聚聚丙烯的性能检测结果

检测指标	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	对照 例 1
第一反应产物 MI (2.16kg, 230℃), g/10min	113	114	115	114	112	113
最终产物 MI (2.16kg, 230℃), g/10min	15	15	15	15	15	14
拉伸屈服应力, MPa	17.5	18.6	19.8	21.3	18.1	23.1
弯曲模量, MPa	821	905	948	978	875	1190
[0129] 简支梁冲击强度 (23 ℃), kJ/m ²	61	52	49	45	58	23
分子量分布指数	7.9	6.8	6.5	6.0	7.2	4.2
重均分子量	453682	422043	391733	383928	432986	242986
气味等级	3.0	3.0	2.9	2.9	3.0	3.5
粉料粒径分布, > 800μm, wt%	85.4	85.1	85.6	85.5	85.8	37.6
乙烯含量, wt%	14.4	13.3	12.9	12.7	13.6	7.1
生产情况	聚丙烯块料、粘料和细粉少, 生产稳定					细粉多

[0130] 由表1可知,采用本发明所提供的制备方法,能够制得高抗冲中熔指低气味抗冲共聚聚丙烯,且具有乙烯含量高、分子量分布宽、重均分子量大、颗粒粒径适中的优点,从而使该高抗冲中熔指低气味抗冲共聚聚丙烯具有气味低、分子量分布宽、熔融剪强度高、冲击强度高、注塑加工性能优异等特点。

[0131] 对照例1

[0132] 本对照例提供一种抗冲共聚聚丙烯的制备方法,步骤如下:

[0133] 1、第一聚合反应

[0134] 将催化剂P100(购自英力士集团)、助催化剂三乙基铝和改性剂正丙基三乙氧基硅烷加入到第一气相反应器中,向第一气相反应器通入丙烯和氢气进行第一聚合反应,得到第一反应产物。

[0135] 其中,三乙基铝中的铝与P100催化剂中的镁的摩尔比Al/Mg为4:1,三乙基铝中的铝与改性剂硅烷中的硅的摩尔比Al/Si为6:1,氢气与丙烯的摩尔比为9:1;

[0136] 第一聚合反应的温度为64℃,绝对压力为2.2MPa,粉料料位为70%。

[0137] 2、分离第一反应产物

[0138] 将第一气相反应器中的第一反应产物送入粉料输送系统,从而分离第一反应产物中的气相部分,得到第一反应产物中的固相部分。

[0139] 对该固相部分进行测试,其熔融指数(2.16kg,230℃)为113g/10min,具体可参见表1。

[0140] 3、第二聚合反应

[0141] 将第一反应产物中的固相部分加入到与上述第一气相反应器串联的第二气相反应器中,并向第二气相反应器通入丙烯、乙烯和氢气进行第二聚合反应,得到第二反应产物。

[0142] 其中,氢气与丙烯的摩尔比为2:1,乙烯与丙烯的摩尔比为18:1;

[0143] 第二聚合反应的温度为66℃,绝对压力为2.2MPa,粉料料位为70%。

[0144] 4、脱挥、失活、造粒

[0145] 对第二反应产物进行脱挥处理,从而去除第二反应产物中的低分子量组分;随后,对经脱挥的第二反应产物进行失活处理,以使聚合催化剂失去活性;最后采用挤压机进行造粒,得到抗冲共聚聚丙烯。

[0146] 并且,在上述抗冲共聚聚丙烯的制备过程中,聚丙烯块料和粘料少,细粉多,易造成换热器管程堵塞。

[0147] 对本对照例所制得的抗冲共聚聚丙烯进行检测,其熔融指数(2.16kg,230℃)为14g/10min、拉伸屈服应力为23.1MPa、弯曲模量为1190MPa、简支梁冲击强度(23℃)为23kJ/m²、重均分子量为242,986、分子量分布指数为4.2、气味等级为3.5、乙烯质量含量为7.1%;并且该抗冲共聚聚丙烯粉料颗粒粒径大于800μm的占到37.6%,具体结果参见表1,因此未获得高抗冲中熔指低气味抗冲共聚聚丙烯,且重均分子量及分子量分布指数、乙烯含量、颗粒粒径大于800μm的占比均小于上述实施例中的产物。

[0148] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。