



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101597358 B

(45) 授权公告日 2011.01.12

(21) 申请号 200810061796.6

(22) 申请日 2008.06.02

(73) 专利权人 张发饶

地址 315800 浙江省宁波市北仑区明州西路  
科技园天麟座 B1 能之光新材料科  
技公司

(72) 发明人 张发饶

(74) 专利代理机构 宁波诚源专利事务有限公  
司 33102

代理人 袁忠卫

(51) Int. Cl.

C08F 255/02 (2006.01)

C08F 2/01 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1230554 A, 1999.10.06, 说明书第 1 页第  
4 段至最后一段.

CN 1161702 A, 1997.10.08, 说明书第 4 页倒  
数第 1 段至第 6 页最后一段.

CN 1524096 A, 2004.08.25, 说明书第 5 页最  
后一段、实施例 1.

US 6426388 B1, 2002.07.30, 实施例 3.

审查员 樊耀峰

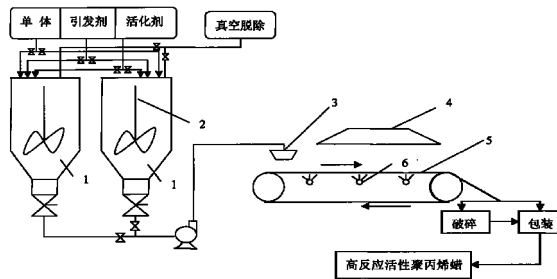
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种马来酸酐接枝聚丙烯蜡的生产制备方法  
及其装置

(57) 摘要

一种马来酸酐接枝聚丙烯蜡的生产制备方  
法,其特征在于:利用反应釜配备的加热系统和  
搅拌器对釜内聚丙烯蜡进行加热熔融,使马来  
酸酐接枝单体混入,马来酸酐单体添加量为聚  
丙烯的 1.5-8.0% (wt),反应温度 100-250℃,  
搅拌速率控制在 120r/min-250r/min,再加入  
引发剂和接枝活化剂,引发剂的添加量是马来  
酸酐添加质量的 1/30-1/10,接枝活化剂的添  
加量是马来酸酐质量的 1:3-2:1,反应时间为  
0.5-10h,从而完成马来酸酐的接枝反应,然  
后产品进行冷却、造粒或破碎,完成产品制备  
过程。本发明还公开相关的装置。它具有工艺  
简单合理、产品配方简化、容易制造、生产  
成本低等优点。



1. 一种马来酸酐接枝聚丙烯蜡的生产制备方法,其特征在于:利用反应釜配备的加热系统和搅拌器对釜内聚丙烯蜡进行加热熔融,使马来酸酐接枝单体混入,马来酸酐单体添加量为聚丙烯的 1.5-8.0% (wt),反应温度 100-250°C,搅拌速率控制在 120r/min—250r/min,再加入引发剂和接枝活化剂,引发剂的添加量是马来酸酐添加质量的 1/30-1/10,接枝活化剂的添加量是马来酸酐质量的 1 : 3-2 : 1,反应时间为 0.5-10h,从而完成马来酸酐的接枝反应,然后产品进行冷却、造粒或破碎,完成产品制备过程;

所述的马来酸酐单体分 3-5 次加入,引发剂和接枝活化剂分为 8-12 次加入。

2. 根据权利要求 1 所述的生产制备方法,其特征在于所述的反应时间 2-6 小时。

3. 根据权利要求 1 所述的生产制备方法,其特征在于所述的引发剂为过氧化物类引发剂。

4. 根据权利要求 3 所述的生产制备方法,其特征在于所述的过氧化物类引发剂为双叔丁基过氧化异丙基苯、苯甲基过氧化物、或者叔丁基过氧化物。

5. 根据权利要求 1 所述的生产制备方法,其特征在于接枝活化剂为苯乙烯或者马来酸单酯。

6. 根据权利要求 1 所述的生产制备方法,其特征在于所述的反应利用多羟基聚合物或多胺聚合物控制高反应活性聚丙烯蜡分子量。

7. 根据权利要求 1 所述的生产制备方法,其特征在于所述的聚丙烯蜡反应后马来酸酐基团含量大于 1.5% (wt);所述的聚丙烯蜡反应后其熔融指数在 230°C,2.16kg 的条件下达到 500g/10min 以上,同时使其熔点是 100-170°C。

8. 根据权利要求 1 所述的生产制备方法,其特征在于所述的聚丙烯蜡反应是采用回转带式冷凝造粒机组对产品进行冷却、造粒或破碎。

9. 根据权利要求 1 所述的生产制备方法,其特征在于所述的反应釜顶部密封后通过管道去连接真空脱除装置。

## 一种马来酸酐接枝聚丙烯蜡的生产制备方法及其装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种马来酸酐接枝聚丙烯蜡的生产制备方法和相关的生产制备装置。

### 背景技术

[0002] 塑料制品在加工过程中往往需要添加多种助剂来实现多种功能,但这往往使塑料的加工性能下降、加工程序复杂。因此,开发带有多种复合功能的助剂就成了业界研究的热点。通过把多种助剂的功能附加在一种“综合助剂”身上,或者是把多种助剂以合适的配比打成一个“复合包”,助剂就实现了包括抗氧性、稳定性、耐老化性等于一体的综合性能,使用起来十分方便,因此是市场上最受欢迎的品种,成为国外各大助剂公司的研究热点。该项目利用聚丙烯蜡自身具有的强度和良好的流动性,通过马来酸酐接枝改性和降解技术制备功能化聚丙烯蜡,提高聚丙烯蜡的表面极性和加工流动性,从而同时获得相容剂的增容作用,偶联剂的表面活化作用和润滑剂的改善加工流动性能。

[0003] 目前国内还没有用以替代偶联剂的马来酸酐接枝改性聚丙烯蜡,只有国外少数几家大公司有此类产品,如表 1 所示。

[0004] 表 1 国外公司生产改性聚丙烯蜡产品一览表

[0005]

公司名称	产品名称
Eastman	Epolene E-43, Epolene G-3003, Epolene G-3015, Epolene G-3015P
Honeywell	A-C <sup>®</sup> 597P, A-C <sup>®</sup> 597A, A-C <sup>®</sup> 950P
Clariant	AR 504, ET 132

[0006] 专利申请号为 200710041734.4 的中国专利报道了“一种聚乙烯蜡聚丙烯蜡及石油蜡共氧化的方法”,其特征在于,采用催化剂,以氧气、空气或含氧气体对聚乙烯蜡、聚丙烯蜡和石油蜡共氧化,氧化过程的操作顺序如下:聚乙烯蜡、聚丙烯蜡和石油蜡中至少两种原料放入原料罐中并加热熔化;慢慢加入催化剂,边加热边搅拌,直到混合均匀为止;把加好催化剂的原料加入预热的反应器中;启动压缩机,将氧气、空气或含氧气体打入反应器中,对聚乙烯蜡、聚丙烯蜡和石油蜡共氧化,氧化结束后关闭压缩机;从反应器中取出反应物,过滤、成型并测定产品性能,它的优点是产品硬度大、乳化性能优良、光泽性好。

[0007] 专利号为 97180045.6 的中国专利“极性改性聚丙烯蜡”,极性改性的部份结晶聚丙烯均聚物或共聚物蜡,其酸或皂值为 0.5 至 120 毫克 KOH/克,熔体粘度为 20 至 50,000mPa·s/170℃,且软化点(环/球)为 90 至 165℃,其制备是使非极性的聚丙烯均聚物或共聚物蜡与  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不饱和的羧酸或其衍生物在自由基形成剂存在下反应,其中非极性聚丙烯蜡的制备是使用齐格勒或金属茂型催化剂通过丙烯的直接聚合反应或丙烯与更高级 1- 烯烃的共聚反应,且软化点(环/球)为 90 至 165℃。此蜡可作为塑料添加剂使用,供水性分散液或供熔融粘合剂配方。

[0008] 专利申请号为 98115939.7 的中国专利聚丙烯蜡,它是一种用金属茂化合物在氢气存在下通过聚合制备的聚丙烯均聚物和共聚物蜡,该蜡在 170℃ 下测量的熔体粘度低于 10mPas。因其高热稳定性,这些蜡不显示褪色和交联反应,因此特别适合用于调色剂中,用于塑料加工、用作母料、用作印刷油墨、表面涂料和熔融粘合剂。

[0009] 这些制备方法成本比较高,不够经济合理。

## 发明内容

[0010] 本发明所要解决的首要技术问题是提供一种工艺简单合理、产品配方简化、容易制造、生产成本低的马来酸酐接枝聚丙烯蜡的生产制备方法。

[0011] 本发明所要解决的另一个技术问题是提供一种简单合理、容易操作、降低劳动强度的马来酸酐接枝聚丙烯蜡的生产制备装置。

[0012] 本发明解决上述首要技术问题所采用的技术方案为:一种马来酸酐接枝聚丙烯蜡的生产制备方法,其特征在于:接枝反应在熔融状态下进行,利用反应釜配备的加热系统和搅拌器对釜内聚丙烯蜡进行加热熔融,使马来酸酐接枝单体混入,马来酸酐单体添加量为聚丙烯的 1.5-8.0% (wt),反应温度 100-250℃,搅拌速率控制在 120r/min-250r/min,再加入引发剂和接枝活化剂,引发剂的添加量是马来酸酐添加质量的 1/30-1/10,接枝活化剂的添加量是马来酸酐质量的 1 : 3-2 : 1,反应时间为 0.5-10h,从而完成马来酸酐的接枝反应,然后产品进行冷却、造粒或破碎,完成产品制备过程。

[0013] 作为优选,所述的反应时间 2-6 小时,以降低经济成本。

[0014] 优选,所述的引发剂为过氧化物类引发剂,如双叔丁基过氧化异丙基苯、苯甲基过氧化物、或者叔丁基过氧化物。

[0015] 优选,所述的接枝活化剂为苯乙烯或者马来酸单酯。

[0016] 作为改进,所述的马来酸酐单体分 3-5 次加入,引发剂和接枝活化剂分为 8-12 次加入。

[0017] 使所述的聚丙烯蜡反应后马来酸酐基团含量大于 1.5% (wt),以降低单体残留浓度。并使所述的聚丙烯蜡反应后其熔融指数达到 500g/10min (230℃, 2.16kg) 以上,同时使其熔点是 100-170℃。以便于充分发挥功能化聚丙烯蜡的润滑作用和分散作用。

[0018] 最后,所述的聚丙烯蜡反应是采用回转带式冷凝造粒机组对产品进行冷却、造粒或破碎。

[0019] 反应釜顶部密封后通过管道去连接真空脱除装置,避免环境污染,所述的输送带上方布置有集尘罩,冷却塔对生产用冷却水进行循环利用,达到环保目的。

[0020] 本发明解决上述另一个技术问题所采用的技术方案为:一种聚丙烯蜡的生产制备装置,其特征在于:反应釜配备有加热系统和搅拌器,顶部通过接管去连接加料斗,同时,还通过接管去连接真空脱除装置,反应釜通过阀门和接管去连接输送泵的入口,输送泵的出口通过接管去连接模头,模头布置在回转带式冷凝造粒机的输送带上。

[0021] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0022] 1) 有效提高马来酸酐接枝率;采用反应釜设备进行接枝反应,提高了聚丙烯蜡和马来酸酐的接触反应时间,并通过按适当比例分批次添加马来酸酐和引发剂的量得以强化马来酸酐和引发剂的有效分散,这些都有利于提高马来酸酐的有效接枝率;

[0023] 2) 有效控制低分子物质残留 ;在完成反应釜内的接枝反应后,在搅拌器的搅拌下利用真空脱除装置、减压装置或惰性气体为载体对产品中残留单体以及异味进行脱除 ;

[0024] 3) 对高流动性产品进行有效加工 ;采用 CF 型回转带式冷凝造粒机组对产品进行冷凝造粒,可以根据客户不同需要提供各种产品形状,如通过选用造粒机组机头不同孔径以及调整钢带和机头的垂直高度可以控制产品粒径大小,也可以根据需要采用破碎设备制成粉状产品 ;

[0025] 4) 采用清洁生产工艺 ;采用了密封的工艺过程设计,利用集尘罩对生产中产生的粉尘(小分子聚合物)进行收集处理,利用冷却塔对生产用冷却水进行循环利用,尽量将对环境的不良影响减小到最低,实现经济发展和环境保护的双赢 ;

[0026] 5) 替代传统塑料加工助剂并开拓新的应用领域 ;该产品以其较高的表面极性和高加工流动性的特性,扩大了聚丙烯蜡原有的应用范围,如可以用作偶联剂、相容剂和分散剂等,其应用领域包括塑料改性领域,木塑复合材料领域,功能母粒领域等,还可以应用于表面涂覆,如 OEM 产品涂覆(如汽车、船舶、木制品和包装材料等),建筑涂覆(如屋顶和甲板等),特殊涂覆(如汽车表面涂覆等)。在油墨领域的应用包括凸印油墨、苯胺油墨、凹印油墨、热固油墨以及特种油墨等。

#### 附图说明

[0027] 图 1 为装置的示意图。

#### 具体实施方式

[0028] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

[0029] 装置的结构如图 1 所示意,1- 熔融反应釜 ;2- 搅拌器 ;3- 模头 ;4- 集尘罩 ;5- 传动钢带 ;6- 冷却水 ;

[0030] 一种马来酸酐接枝聚丙烯蜡的生产制备装置,其反应釜配备有加热系统和搅拌器,顶部通过接管去连接加料斗,同时,还通过接管去连接真空脱除装置,反应釜通过阀门和接管去连接输送泵的入口,输送泵的出口通过接管去连接模头,模头布置在回转带式冷凝造粒机的输送带上方。输送带上方布置有集尘罩,冷却塔对生产用冷却水进行循环利用。

[0031] 首先利用反应釜加热系统以及搅拌器将聚丙烯蜡加热搅拌熔融,然后将马来酸酐单体、引发剂和接枝活化剂按一定顺序和加入量加入到反应釜内,在搅拌器的作用下开始进行接枝反应。待接枝反应进行一定时间后,开启真空脱除装置,在搅拌器边搅拌下进行残留单体和异味的脱除工作。然后利用熔体泵将已完成接枝反应的聚丙烯蜡熔体输送到 CF 型回转带式冷凝造粒机组的模头处,利用熔体自身重力、旋转模头的离心力以及模头孔径完成熔体造粒,并将其输送到传输钢带上,进行冷却,烘干,并根据需要进行破碎,最后进行称量、打包工作,完成功能化聚丙烯蜡的制备过程。

[0032] 该反应制备工艺属间歇操作,两个并联的反应釜交替进行接枝反应和造粒。

[0033] 具体实施例子 1 :

[0034] 一种马来酸酐接枝聚丙烯蜡的生产制备方法,接枝反应在熔融状态下进行,利用反应釜配备的加热系统和搅拌器对釜内聚丙烯蜡进行加热熔融,使马来酸酐接枝单体混入,马来酸酐单体添加量为聚丙烯的 4% (wt),分 4 次加入,反应温度 200℃,搅拌速率控制

在 200r/min, 再加入引发剂和接枝活化剂, 分引发剂选用苯甲基过氧化物, 引发剂的添加量是马来酸酐添加质量的 1/16, 接枝活化剂选用苯乙烯, 接枝活化剂的添加量是马来酸酐质量的 1 : 1, 分 10 次加入, 反应时间为 4h, 从而完成马来酸酐的接枝反应, 聚丙烯蜡反应后, 马来酸酐基团含量大于 1.5% (wt), 然后产品进行冷却、造粒或破碎, 完成产品制备过程。

[0035] 高活性的聚丙烯蜡的产品熔融指数达到 500g/10min (230℃, 2.16kg) 以上, 同时使其熔点是 100-170℃。

[0036] 具体实施例子 2 :

[0037] 一种马来酸酐接枝聚丙烯蜡的生产制备方法, 接枝反应在熔融状态下进行, 利用反应釜配备的加热系统和搅拌器对釜内聚丙烯蜡进行加热熔融, 使马来酸酐接枝单体混入, 马来酸酐单体添加量为聚丙烯的 8% (wt), 分 5 次加入, 反应温度 120℃, 搅拌速率控制在 120r/min, 再加入引发剂和接枝活化剂, 分引发剂选用双叔丁基过氧化异丙基苯, 引发剂的添加量是马来酸酐添加质量的 1/10, 接枝活化剂选用苯乙烯, 接枝活化剂的添加量是马来酸酐质量的 1.8 : 1, 分 12 次加入, 反应时间为 5.5h, 从而完成马来酸酐的接枝反应, 聚丙烯蜡反应后, 马来酸酐基团含量大于 1.5% (wt), 然后产品进行冷却、造粒或破碎, 完成产品制备过程。

[0038] 高活性的聚丙烯蜡的产品熔融指数达到 500g/10min (230℃, 2.16kg) 以上, 同时使其熔点是 100-170℃。

[0039] 具体实施例子 3 :

[0040] 一种聚丙烯蜡的生产制备方法, 接枝反应在熔融状态下进行, 利用反应釜配备的加热系统和搅拌器对釜内聚丙烯蜡进行加热熔融, 使马来酸酐接枝单体混入, 马来酸酐单体添加量为聚丙烯的 2% (wt), 分 3 次加入, 反应温度 240℃, 搅拌速率控制在 240r/min, 再加入引发剂和接枝活化剂, 分引发剂选用双叔丁基过氧化异丙基苯, 引发剂的添加量是马来酸酐添加质量的 1/25, 接枝活化剂选用苯乙烯, 接枝活化剂的添加量是马来酸酐质量的 0.5 : 1, 分 8 次加入, 反应时间为 6h, 从而完成马来酸酐的接枝反应, 聚丙烯蜡反应后, 马来酸酐基团含量大于 1.5% (wt), 然后产品进行冷却、造粒或破碎, 完成产品制备过程。

[0041] 高活性的聚丙烯蜡的产品熔融指数达到 500g/10min (230℃, 2.16kg) 以上, 同时使其熔点是 100-170℃。

[0042] 具体实施例子 4 :

[0043] 一种聚丙烯蜡的生产制备方法, 接枝反应在熔融状态下进行, 利用反应釜配备的加热系统和搅拌器对釜内聚丙烯蜡进行加热熔融, 使马来酸酐接枝单体混入, 马来酸酐单体添加量为聚丙烯的 1.5% (wt), 分 3 次加入, 反应温度 120℃, 搅拌速率控制在 250r/min, 再加入引发剂和接枝活化剂, 分引发剂选用双叔丁基过氧化异丙基苯, 引发剂的添加量是马来酸酐添加质量的 1/30, 接枝活化剂选用苯乙烯, 接枝活化剂的添加量是马来酸酐质量的 2 : 1, 分 12 次加入, 反应时间为 2h, 从而完成马来酸酐的接枝反应, 聚丙烯蜡反应后, 马来酸酐基团含量大于 1.5% (wt), 然后产品进行冷却、造粒或破碎, 完成产品制备过程。

[0044] 高活性的聚丙烯蜡的产品熔融指数达到 500g/10min (230℃, 2.16kg) 以上, 同时使其熔点是 100-170℃。

[0045] 具体实施例子 5 :

[0046] 一种聚丙烯蜡的生产制备方法, 接枝反应在熔融状态下进行, 利用反应釜配备的







测试方法	目测	230℃, 2.16kg	红外光谱	DSC
指标	黄色	≥ 500	> 1.5	100-170

[0063] 5) 本发明的技术优点见下表 3

[0064] 表 3 具体优点对比

[0065]

	本发明	现状
工艺对比	<p>1) 有效提高马来酸酐接枝率 采用反应釜设备进行接枝反应,提高了聚丙烯蜡和马来酸酐的接触反应时间,并通过按适当比例分批次添加马来酸酐和引发剂的量得以强化马来酸酐和引发剂的有效分散,这些都有利于提高马来酸酐的有效接枝率;</p> <p>2) 有效控制低分子物质残留 在完成反应釜内的接枝反应后,在搅拌器的搅拌下利用真空脱除装置、减压装置或惰性气体作载体对产品中残留单体以及异味进行脱除;</p> <p>3) 对高流动性产品进行有效加工 采用 CF 型回转带式冷凝造粒机组对产品进行冷凝造粒,可以根据客户不同需要提供各种产品形状,如通过选用造粒机组机头不同孔径以及调整钢带和机头的垂直高度可以控制产品粒径大小,也可以根据需要采用破碎设备制成粉状产品;</p> <p>4) 采用清洁生产工艺 采用了密封的工艺过程设计,利用集尘罩对生产中产生的粉尘(小分子聚合物)进</p>	<p>1) 现有熔融接枝反应工艺采用的是双螺杆挤出机或单螺杆挤出机设备进行反应接枝,这种工艺反应时间短,单体利用率不高,而且这种工艺一般是固相干混即马来酸酐单体和引发剂与基体树脂在混料机混合,难以把马来酸酐单体和引发剂很好的分散;</p> <p>2) 螺杆挤出机制备工艺是通过螺杆挤出机的抽真空装置对单体残留物进行脱除,但由于熔体停留时间短,真空脱除效果不够彻底;</p> <p>3) 螺杆挤出机的造粒方式一般是拉条冷却造粒或水环切粒,这种造粒方式要求加工材料具有较高的硬度、较低的流动性和较低的粘度,而聚丙烯蜡由于分子量很低,具有很高的流动性和很低熔体强度,这导致无法拉条切粒或进行水环切粒。</p>

[0066]

	行收集处理,利用冷却塔对生产用冷却水进行循环利用,尽量将对环境的不良影响减小到最低,实现经济发展和环境保护的双赢。	
应用对比	<p>1) 替代传统塑料加工助剂</p> <p>该项目产品以其较高的表面极性和高加工流动性的特性,扩大了聚丙烯蜡原有的应用范围,如可以用作偶联剂、相容剂和分散剂等,其应用领域包括塑料改性领域,木塑复合材料领域,功能母粒领域等。</p> <p>2) 新的应用领域</p> <p>该项目产品还可以应用于表面涂覆,如OEM产品涂覆(如汽车、船舶、木制品和包装材料等),建筑涂覆(如屋顶和甲板等),特殊涂覆(如汽车表面涂覆等)。在油墨领域的应用包括凸印油墨、苯胺油墨、凹印油墨、热固油墨以及特种油墨等。</p>	<p>1) 常用的偶联剂包括硅烷偶联剂(KH550, KH570)、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂等。</p> <p>2) 常用的相容剂一般都是聚烯烃接枝物如丙烯酸接枝聚烯烃、马来酸酐接枝聚烯烃、甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚烯烃等,这些接枝物功能团含量都比较低,添加量比较大,而且流动性也不是特别好,有时会导致生产加工困难。</p> <p>3) 常用的分散剂有脂肪酸类、脂肪族酰胺类(己撑基双硬脂酰胺、硬脂酸单甘油酯等)、金属皂类(如硬脂酸钡、硬脂酸锌等)以及石蜡类等。</p>
技术创新	<p>1) 控制马来酸酐自聚程度</p> <p>项目采用了马来酸单酯(如甲酯)和苯乙烯单体作为大分子自由基的接枝活化剂,可以有效提高马来酸酐的接枝效率,减小马来酸酐的自聚程度;</p> <p>2) 控制项目产品分子量</p> <p>在控制引发剂及接枝反应工艺的基础上,利用多羟基聚合物或多胺等多官能团聚合物控制高反应活性聚丙烯蜡分子量。</p>	<p>1) 现有的熔融接枝方法接枝效率不够高,存在单体残留量大和黑点比较多的问题。</p> <p>2) 自由基引发接枝反应导致聚丙烯蜡降解比较严重,以前主要是通过控制反应温度和引发剂添加量减小聚丙烯蜡的降解程度,这种控制手段效果不是很理想。</p>

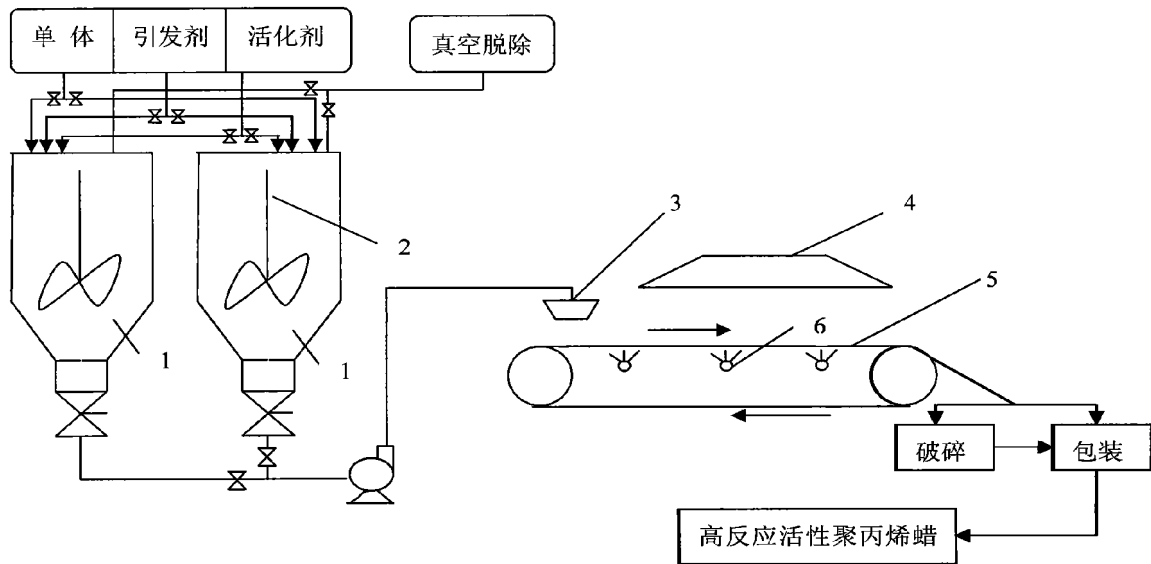


图 1