



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108752528 B

(45) 授权公告日 2020. 11. 20

(21) 申请号 201810663634.3

C08F 212/08 (2006.01)

(22) 申请日 2018.06.25

C08F 212/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108752528 A

(56) 对比文件

CN 101659733 A, 2010.03.03

CN 102643389 A, 2012.08.22

(43) 申请公布日 2018.11.06

CN 100999564 A, 2007.07.18

(73) 专利权人 安徽同心新材料科技有限公司

KR 20160081550 A, 2016.07.08

地址 238200 安徽省马鞍山市和县乌江镇
省精细化工基地

JP S6264811 A, 1987.03.23

审查员 聂聪

(72) 发明人 郭书成 张素芳 程露露 章勇
李咎 牛凯

(74) 专利代理机构 安徽知问律师事务所 34134

代理人 平静 胡锋锋

(51) Int. Cl.

C08F 240/00 (2006.01)

C08F 232/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种C9热聚树脂及其分子量和软化点可控
的制备工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种C9热聚树脂及其分子量和软化点可控的制备工艺,属于石油树脂制备技术领域。本发明的一种C9热聚树脂分子量和软化点可控的制备工艺,该工艺是以脱重C9原料、双环戊二烯、甲基双环戊二烯和苯乙烯以及苯乙烯衍生物为主要原料,通过热聚反应制备得到C9热聚树脂的,其中脱重C9原料、双环戊二烯、甲基双环戊二烯、苯乙烯以及苯乙烯衍生物的质量比为(50~250):(1~20):(1~15):(1~10)。本发明通过调配反应物料中各物料组分的含量可以实现一定范围内对C9热聚树脂分子量和软化点的自由调控。

1. 一种C9热聚树脂分子量和软化点可控的制备工艺,其特征在于:该工艺是以脱重C9原料、双环戊二烯、甲基双环戊二烯和苯乙烯以及苯乙烯衍生物为主要原料,通过热聚反应制备得到C9热聚树脂的;所述脱重C9原料、双环戊二烯、甲基双环戊二烯、苯乙烯以及苯乙烯衍生物的质量比为(50~250):(1~20):(1~15):(1~10),脱重C9原料主要包含以下组分:苯乙烯及其衍生物1~10%、甲基苯乙烯及其衍生物1~15%、双环戊二烯1~20%、茚及其衍生物1~15%、甲基双环戊二烯1~10%、C9以下的各类烷烃化合物1~30%。

2. 根据权利要求1所述的一种C9热聚树脂分子量和软化点可控的制备工艺,其特征在于:所述脱重C9原料是通过裂解制乙烯装置的副产品C9芳烃馏分进行精馏处理,然后脱除C9原料油中的重组分得到的。

3. 根据权利要求1或2所述的一种C9热聚树脂分子量和软化点可控的制备工艺,其特征在于,其制备过程为:将各反应原料溶解于溶剂油中,然后加入反应釜中并搅拌均匀,氮气气氛保护且常压下进行聚合反应,最后将聚合所得的聚合液经汽提回收溶剂油后即得C9热聚树脂。

4. 根据权利要求3所述的一种C9热聚树脂分子量和软化点可控的制备工艺,其特征在于:控制聚合的反应温度为230~260℃,反应时间为12~24h。

5. 根据权利要求3所述的一种C9热聚树脂分子量和软化点可控的制备工艺,其特征在于:所述脱重C9原料、双环戊二烯、甲基双环戊二烯、苯乙烯以及苯乙烯衍生物和溶剂油的质量比为(50~250):(1~20):(1~15):(1~10):100。

6. 根据权利要求3所述的一种C9热聚树脂分子量和软化点可控的制备工艺,其特征在于:所述的溶剂油为苯、甲苯、二甲苯、正戊烷、异戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、溶剂D40和溶剂D60中的一种或多种。

7. 一种C9热聚树脂,其特征在于:该C9热聚树脂是以权利要求1-6中任一项所述的工艺制备得到的。

8. 根据权利要求7所述的一种C9热聚树脂,其特征在于:该C9热聚树脂的软化点可在90~130℃,分子量M_z可在800~1500,加德纳色号可在11~15号范围内进行调控。

一种C9热聚树脂及其分子量和软化点可控的制备工艺

技术领域

[0001] 本发明属于石油树脂制备技术领域,尤其涉及一种通过调配反应物料中各物料组分的含量来调控C9热聚树脂的分子量和软化点的制备工艺。

背景技术

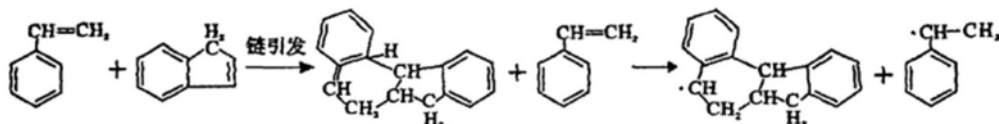
[0002] C9石油树脂是以裂解制乙烯装置的副产物C9馏分为主要原料,在催化剂存在下聚合,或将其与醛类、芳烃、萜烯类化合物进行共聚合而制得的热塑性树脂。C9石油树脂的分子质量一般小于2000,软化点小于150℃,呈热塑性粘稠液体或固体。由于其软化点低、分子量比较小,一般不作为材料单独使用。由于C9石油树脂的结构中不含极性基团,具有良好的耐水性、耐酸碱性、耐候性和耐光老化性,在有机溶剂中的溶解性好,与其他树脂的相容性好,还具有脆性、增粘性、粘结性和可塑性,主要用于涂料、橡胶助剂、纸张添加剂、油墨和胶粘剂等领域,市场需求量大。

[0003] 石油树脂的原料裂解C9馏分是沸点在240℃以内范围的150多种芳香烃组分的复杂混合物,无固定的组成,而且非常分散,不易分离。从合成的角度出发,可将其分成两类。一类是可以进行聚合的活性组分,如:苯乙烯和乙烯基甲苯类、双环戊二烯等;另一类是非活性组分,如烷基苯及稠环芳烃等,在聚合时起到溶剂的作用,反应后则被蒸馏出来。C9原料中一般含有大约50%的可聚性单体,但由于C9馏分成分复杂,而且沸点较高,难以精确分离,富含不饱和烯烃,因此C9馏分主要适合用作生产石油树脂的原料。

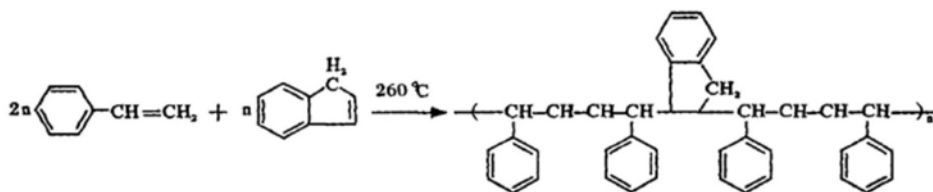
[0004] C9石油树脂的合成方式共有三种,分别为热聚合、催化聚合和自由基聚合。其中热聚合反应一般是将C9馏分在反应釜中加热到260℃左右,首先由两个可聚物的分子形成Diels-Alder加成中间体,再与另一个可聚组分的分子反应,生成两个自由基,而后引发聚合。热聚合方法合成树脂的工艺简单、产率高、生产所得树脂颜色深,工业上用来生产深色树脂,其产品主要用作橡胶补强剂,混凝土的添加剂等。

[0005] 世界C9石油树脂生产基本上被西欧、美国和日本等国的大公司垄断。其中,美国和日本是主要的C9石油树脂消费国,约占世界总销量的2/3。C9石油树脂的原料供应商主要有美国Lyondell公司、Exxon公司、西欧的Rsm公司和Dow公司。国外C9石油树脂生产工艺有热聚合、阳离子聚合和自由基引发聚合等多种。产品主要有:(1) 常规C9石油树脂,由裂解汽油中140~210℃馏分聚合而成;(2) 脂肪族改性芳烃树脂,为了改进与乙烯-乙酸乙烯共聚物的配位性,将C9芳烃树脂用C5馏分物烷基化,如苯乙烯、乙烯基甲苯;双环戊二烯及其分解后生成的环戊二烯;茚及其衍生物;(3) 加氢C9石油树脂,如日本Arakawa公司的ArTkon树脂,其中C9芳烃树脂部分或全部加氢以控制其极性;(4) 纯单体芳香族树脂是未加氢的水白树脂,可使用的单体主要有 α -甲基苯乙烯(Amoco公司生产),苯乙烯(Hercules公司生产), α -甲基苯乙烯与乙烯基甲苯(Hercules公司生产)等;(5) 共聚石油树脂,用C9馏分与某些C5浓缩物共聚,比古马隆树脂或常规C9树脂具有更高的碘值,且溶解性很好,如Neville公司的Nevchem系列;(6) 二次聚合树脂;(7) 黑色的焦油树脂,由乙烯装置中的裂解芳香焦油热聚合而成。

[0006] 近几年来,国内C9石油树脂的研究工作较为活跃,湖北襄樊市化工研究所开发了两段聚合工艺及两次聚合工艺。当裂解C9中双环戊二烯的质量分数小于15%时,采用两段聚合工艺,工艺流程为:在前段用较低的反应温度,逐步滴加催化剂,使活性高的单体先逐步聚合;聚合至一定程度时,提高反应温度进行后段聚合。这样既可避免生成凝胶物质,又能提高树脂的收率,且树脂色度比一步法浅2~3号。当双环戊二烯的质量分数大于15%,采用两次聚合工艺,工艺流程为:在极少量催化剂存在下,使活性较高的双环戊二烯先进行选择聚合,再将其分离。钟宏等提出了生产石油树脂热聚合反应模型,如下所示:



[0007]



[0008] 其中,石油树脂的分子量及分子量分布直接反映了聚合物的结构差异,其分子量及软化点的大小直接影响其使用性能,因此不同应用领域对C9石油树脂产品的分子量和软化点要求就不相同。现有技术中通常是通过改变聚合温度等工艺参数对C9石油树脂产品的分子量和软化点进行调节的,但其分子量对温度较为敏感,随温度不同变化较大,难以进行分子量的微调及精确调节。经检索,中国专利申请号为201110358416.7的申请案公开了一种采用辐照接枝技术制备改性碳九石油树脂的方法,该申请案以商业级C9石油树脂为原料,以丙烯酸丁酯为接枝单体,于50-200KGy辐照剂量下,辐照1-10分钟;辐照反应后经减压蒸馏后脱除非反应的单体,得到改性C9石油树脂。该申请案通过调节丙烯酸丁酯用量、辐照剂量、辐照时间来控制改性C9石油树脂的软化点与色度,操作较为复杂,且其难以对所得石油树脂的分子量进行有效调控。

发明内容

[0009] 1.发明要解决的技术问题

[0010] 本发明的目的在于克服采用现有生产工艺难以对所得C9石油树脂产品的分子量和软化点进行精确调控的不足,而提供了一种C9热聚树脂及其分子量和软化点可控的制备工艺。本发明通过调配反应物料中各物料组分的含量即可以保证所得C9热聚石油树脂的分子量和软化点在一定范围内可以实现自由调控,从而满足不同客户对C9热聚石油树脂分子量和软化点的不同要求。

[0011] 2.技术方案

[0012] 为达到上述目的,本发明提供的技术方案为:

[0013] 本发明的一种C9热聚树脂分子量和软化点可控的制备工艺,该工艺是以脱重C9原料、双环戊二烯、甲基双环戊二烯和苯乙烯以及苯乙烯衍生物为主要原料,通过热聚反应制备得到C9热聚树脂的。

[0014] 更进一步的,所述脱重C9原料、双环戊二烯、甲基双环戊二烯、苯乙烯以及苯乙烯衍生物的质量比为(50~250):(1~20):(1~15):(1~10)。

[0015] 更进一步的,所述脱重C9原料主要包含以下组分:苯乙烯及其衍生物1~10%、甲基苯乙烯及其衍生物1~15%、双环戊二烯1~20%、茚及其衍生物1~15%、甲基双环戊二烯1~10%、C9以下的各类烷烃化合物1~30%。

[0016] 更进一步的,所述脱重C9原料是通过裂解制乙烯装置的副产品C9芳烃馏分进行精馏处理,然后脱除C9原料油中的重组分得到的。

[0017] 更进一步的,其制备过程为:将各反应原料溶解于溶剂油中,然后加入反应釜中并搅拌均匀,氮气气氛保护且常压下进行聚合反应,最后将聚合所得的聚合液经汽提回收溶剂油后即得C9热聚树脂。

[0018] 更进一步的,控制聚合的反应温度为230~260℃,反应时间控制在12~24h。

[0019] 更进一步的,所述脱重C9原料、双环戊二烯、甲基双环戊二烯、苯乙烯以及苯乙烯衍生物和溶剂油的质量比为(50~250):(1~20):(1~15):(1~10):100。

[0020] 更进一步的,所述的溶剂油为苯、甲苯、二甲苯、正戊烷、异戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、溶剂D40和溶剂D60中的一种或多种。

[0021] 本发明的一种C9热聚树脂,该C9热聚树脂是以上述工艺制备得到的。

[0022] 更进一步的,该C9热聚树脂的软化点可在90~130℃,分子量Mz可在800~1500,加德纳色号可在11~15号范围内进行调控。

[0023] 3.有益效果

[0024] 采用本发明提供的技术方案,与现有技术相比,具有如下显著效果:

[0025] (1)本发明的一种C9热聚树脂分子量和软化点可控的制备工艺,通过选用脱重C9原料、双环戊二烯、甲基双环戊二烯和苯乙烯以及苯乙烯衍生物为主要原料进行热聚反应,并对反应物料中各有效组分的含量进行调配,即可实现C9热聚树脂分子量和软化点的有效和精确调节,从而满足不同应用领域的使用要求。

[0026] (2)本发明的一种C9热聚树脂分子量和软化点可控的制备工艺,通过选用双环戊二烯、甲基双环戊二烯和苯乙烯以及苯乙烯衍生物作为分子调节剂与脱重C9原料一起来制备C9热聚树脂,并对各反应物料的质量配比进行严格控制,从而可以在较为温和的反应条件下,并保证所得C9热聚石油树脂软化点的基础上,对其分子量进行自由调控,且其分子量调节范围相对较宽。

[0027] (3)本发明的一种C9热聚树脂分子量和软化点可控的制备工艺,通过对反应工艺参数进行优化设计,还有助于保证最终所得C9热聚树脂的综合使用性能,且本发明的制备工艺简便、易操作、适用于大规模、自动化生产。

[0028] (4)本发明的一种C9热聚树脂,通过选用合适的反应物料种类及配比,从而可以保证热聚合所得树脂的软化点在90~130℃,分子量Mz在800~1300范围内进行自由调控,进而能够满足不同领域C9热聚树脂的使用需求。

具体实施方式

[0029] 石油树脂的分子量及分子量分布直接反映了聚合物的结构差异,从而导致其使用性能的不同,而不同的应用领域对石油树脂的分子量及软化点等要求则不同,但目前大部

分生产厂家并没有关注于C9石油树脂分子量调控的研究,其通常是通过调控聚合反应的工艺参数以及改性处理等来调节所得C9石油树脂的分子量以及软化点,但上述操作复杂,对反应工艺参数控制要求较为严格,且难以在较大范围内对C9石油树脂的分子量以及软化点进行自由调控和精确调节。针对以上问题,本发明以脱重C9原料、双环戊二烯、甲基双环戊二烯和苯乙烯以及苯乙烯衍生物为主要原料进行热聚反应,通过上述几种特定添加剂的共同添加,并在一定范围内对其质量比例进行调节,从而可以使所得C9石油树脂的分子量和软化点在一定范围内进行自由调控,调节范围相对较宽,进而能够满足不同应用领域的使用需求,且该制备工艺简便、易操作、适用于大规模、自动化生产。

[0030] 为进一步了解本发明的内容,现结合具体实施例对本发明作详细描述。需要说明的是,本发明的溶剂油为苯、甲苯、二甲苯、正戊烷、异戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、溶剂D40和溶剂D60中的一种或多种,由于篇幅有限,下面实施例中仅列举部分物质进行说明,但其实际上并不限于实施例中列举的部分物质。

[0031] 实施例1

[0032] 分别称取脱重C9原料200g、双环戊二烯10g、甲基双环戊二烯5g、苯乙烯以及苯乙烯衍生物5g并将其溶解于100g溶剂油中;然后将反应物料加入热聚反应釜中并搅拌均匀,氮气气氛保护且常压下,控制聚合的反应温度为260℃,反应时间控制在12h,待反应结束后将聚合的反应产物经汽提回收溶剂油后得C9热聚石油树脂。测得树脂的分子量 M_z 为1100,软化点为115℃。本实施例中脱重C9原料主要包含以下组分:苯乙烯及其衍生物8%、甲基苯乙烯及其衍生物12%、双环戊二烯16%、茚及其衍生物13%、甲基双环戊二烯10%、C9以下的各类烷烃化合物25%。

[0033] 实施例2

[0034] 分别称取脱重C9原料150g、双环戊二烯5g、甲基双环戊二烯5g、苯乙烯以及苯乙烯衍生物5g并将其溶解于150g溶剂油中;然后将反应物料加入热聚反应釜中并搅拌均匀,氮气气氛保护且常压下,控制聚合的反应温度为250℃,反应时间控制在15h,待反应结束后将聚合的反应产物经汽提回收溶剂油后得C9热聚石油树脂。测得树脂的分子量 M_z 为1000,软化点为103℃。本实施例中脱重C9原料主要包含以下组分:苯乙烯及其衍生物10%、甲基苯乙烯及其衍生物2%、双环戊二烯14%、茚及其衍生物12%、甲基双环戊二烯7%、C9以下的各类烷烃化合物30%。

[0035] 实施例3

[0036] 分别称取脱重C9原料250g、双环戊二烯5g、甲基双环戊二烯2g、苯乙烯以及苯乙烯衍生物2g并将其溶解于100g溶剂油中;然后将反应物料加入热聚反应釜中并搅拌均匀,氮气气氛保护且常压下,控制聚合的反应温度为240℃,反应时间控制在16h,待反应结束后将聚合的反应产物经汽提回收溶剂油后得C9热聚石油树脂。测得树脂的分子量 M_z 为1250,软化点为126℃。本实施例中脱重C9原料主要包含以下组分:苯乙烯及其衍生物9%、甲基苯乙烯及其衍生物15%、双环戊二烯20%、茚及其衍生物8%、甲基双环戊二烯10%、C9以下的各类烷烃化合物30%。

[0037] 实施例4

[0038] 分别称取脱重C9原料100g、双环戊二烯10g、甲基双环戊二烯2g、苯乙烯以及苯乙烯衍生物2g并将其溶解于100g溶剂油中;然后将反应物料加入热聚反应釜中并搅拌均匀,

氮气气氛保护且常压下,控制聚合的反应温度为250℃,反应时间控制在20h,待反应结束后将聚合的反应产物经汽提回收溶剂油后得C9热聚石油树脂。测得树脂的分子量Mz为950,软化点为103℃。本实施例中脱重C9原料主要包含以下组分:苯乙烯及其衍生物9%、甲基苯乙烯及其衍生物7%、双环戊二烯13%、茚及其衍生物5%、甲基双环戊二烯9%、C9以下的各类烷烃化合物28%。

[0039] 实施例5

[0040] 分别称取脱重C9原料50g、双环戊二烯20g、甲基双环戊二烯15g、苯乙烯以及苯乙烯衍生物10g并将其溶解于100g溶剂油中;然后将反应物料加入热聚反应釜中并搅拌均匀,氮气气氛保护且常压下,控制聚合的反应温度为230℃,反应时间控制在15h,待反应结束后将聚合的反应产物经汽提回收溶剂油后得C9热聚石油树脂。测得树脂的分子量Mz为850,软化点为93℃。本实施例中脱重C9原料主要包含以下组分:苯乙烯及其衍生物7%、甲基苯乙烯及其衍生物6%、双环戊二烯15%、茚及其衍生物9%、甲基双环戊二烯8%、C9以下的各类烷烃化合物30%。

[0041] 实施例6

[0042] 分别称取脱重C9原料220g、双环戊二烯15g、甲基双环戊二烯11g、苯乙烯以及苯乙烯衍生物8g并将其溶解于100g溶剂油中;然后将反应物料加入热聚反应釜中并搅拌均匀,氮气气氛保护且常压下,控制聚合的反应温度为260℃,反应时间控制在20h,待反应结束后将聚合的反应产物经汽提回收溶剂油后得C9热聚石油树脂。测得树脂的分子量Mz为1412,软化点为128℃。本实施例中脱重C9原料主要包含以下组分:苯乙烯及其衍生物7%、甲基苯乙烯及其衍生物12%、双环戊二烯18%、茚及其衍生物5%、甲基双环戊二烯7%、C9以下的各类烷烃化合物24%。

[0043] 以上示意性的对本发明及其实施方式进行了描述,该描述没有限制性,附图所示的也只是本发明的实施方式之一,实际的结构并不局限于此。所以,如果本领域的普通技术人员受其启示,在不脱离本发明创造宗旨的情况下,不经创造性的设计出与该技术方案相似的结构方式及实施例,均应属于本发明的保护范围。