



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104558550 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201310471753. 6

C08G 63/78(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 10. 11

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石化上海石油化工股份有限公
司

(72) 发明人 林永明 王鸣义 刘春秀 吴一平
董艳 金永龙 周涛 吴国辉
王伟

(74) 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司
31213

代理人 张泽纯

(51) Int. Cl.

C08G 63/183(2006. 01)

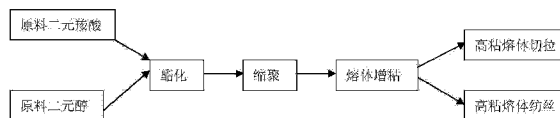
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种聚合物熔体增粘的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚合物熔体增粘的方法。包括酯化→缩聚→熔体增粘,熔体增粘时采用卧式蛟龙结构的增粘反应器,具体步骤如下:加热增粘反应器至设定温度,并将反应器内抽成真空;在持续抽真空的状态下,缩聚熔体通过熔体进料管道进入增粘反应器,由釜内的成膜装置形成薄的料膜,料膜在蛟龙机械作用下不断产生新的物料表面,进行缩聚反应,缩聚产生的小分子从真空管道抽出;聚合物在反应器的内停留,直到达到需要的高特性粘度;最终增粘熔体由出料螺杆挤出。本发明方法保证了物料在高粘度熔体缩聚反应器内呈平推流无反混状态,并且生产的高粘聚酯熔体分子量分布窄,产品副反应产物少,产品质量易于控制。



1. 一种聚合物熔体增粘的方法,其特征在于,将由原料单体进行酯化和缩聚反应制得的聚合物熔体在卧式绞龙结构的增粘反应器中实现熔体增粘,具体步骤如下:

(1) 加热增粘反应器至温度 $280 \sim 300^{\circ}\text{C}$;

(2) 在持续对增粘反应器进行抽真空的状态下,聚合物熔体通过熔体进料管道进入增粘反应器,在绞龙机械转动作用下进一步反应,产生的小分子从真空管道抽出;其中:绞龙的转动速度为 $9.0 \sim 27.0\text{rpm/min}$,反应器内真空压力在 $20 \sim 160\text{Pa}$ 之间;

(3) 聚合物熔体在反应器内停留,直到达到需要的高特性粘度;最终增粘熔体由出料螺杆挤出。

2. 根据权利要求1所述的聚合物熔体增粘的方法,其特征在于:所述的酯化反应工序是将原料醇、酸单体按摩尔比 $(1 \sim 1.8):1$ 的配比,投入催化剂、热稳定剂、以及其它改性添加剂混合成浆料,在温度 $180 \sim 260^{\circ}\text{C}$ 下,进行酯化反应得到酯化物。

3. 根据权利要求2所述的聚合物熔体增粘的方法,其特征在于:所述的催化剂选自锑系催化剂、钛系催化剂或者两者混合催化剂;所述的热稳定剂为磷酸酯系列。

4. 根据权利要求1所述的聚合物熔体增粘的方法,其特征在于:所述的缩聚反应工序是在温度 $230 \sim 280^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $100 \sim 1100\text{Pa}$ 下进行预缩聚反应 $1 \sim 4$ 小时,然后在真空度小于 80Pa 、温度在 $240 \sim 280^{\circ}\text{C}$ 的情况下进行终缩聚反应 $1 \sim 3$ 小时,直到熔体粘度达到 $0.66 \sim 0.68\text{dl/g}$ 时。

5. 根据权利要求1所述的聚合物熔体增粘的方法,其特征在于:聚合物熔体的停留时间为 $1 \sim 2$ 小时。

6. 根据权利要求1所述的聚合物熔体增粘的方法,其特征在于:所述聚合物熔体为 PET、PBT、PTT、PENT、PBS、PBTS 或柔性板材专用聚酯熔体中任一种。

7. 根据权利要求1所述的聚合物熔体增粘的方法,其特征在于:所述增粘反应器包括釜体、熔体进料管道、绞龙和熔体出料管道;所述熔体进料管道和熔体出料管道分别设置在釜体的两端,所述熔体进料管道连接釜体与熔体缩聚釜,绞龙在釜体内轴向安装,与水平有一定角度,其上具有供熔体流动的表面,其两端固定在釜体的左右端,所述釜体上部设有真空管道,反应产生的小分子由此被抽出。

一种聚合物熔体增粘的方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚合物熔体增粘技术领域,具体涉及一种聚合物熔体增粘的方法。

背景技术

[0002] 随着聚合物应用领域的不断拓展及后加工技术的发展,为了满足某些特殊的需要,经常会要求聚合物有更高的分子量(以特性粘度表示),高特性粘度聚合物的市场需求量剧增。

[0003] 增粘可通过两种途径来实现:熔融缩聚增粘和固相增粘。固相增粘工艺为二步法工艺,是把已经制得的常规特性粘度的聚合物在固态状态下,加热进行进一步缩聚,反应温度要求在聚合物熔点以下,反应时间较长,能耗较大。熔体增粘也称作液相增粘,是以连续聚酯生产线生产的聚酯熔体为原料,经过一套熔体增粘系统,熔体进一步缩聚反应,合成聚合度更高的聚合物,得到高粘度聚酯熔体,主要是通过提高熔体反应温度和增大脱挥面积来实现增粘,是得到高粘度聚酯的新缩聚工艺。熔体增粘技术较目前采用的切片切粒后再固相增粘的二步法工艺,可显著缩短流程、降低生产成本,是进一步提高聚合物分子量的新手段。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种聚合物熔体增粘的方法,其聚合物熔体增粘工艺流程短,运行成本低,易于柔性化设计,可适用于二釜流程、三釜流程、四釜流程、五釜流程等高聚物聚合装置,熔体增粘效果好,产品质量稳定。

[0005] 本发明提供的一种聚合物熔体增粘的方法,其通过将原料单体经酯化、缩聚反应后制得的熔体采用卧式蛟龙结构的增粘反应器继续缩聚,实现熔体增粘,具体步骤如下:

[0006] (1) 加热增粘反应器至 280 ~ 300℃ 温度;

[0007] (2) 在持续对增粘反应器进行抽真空的状态下,聚合物熔体通过熔体进料管道进入增粘反应器,在蛟龙机械转动作用下进一步反应,产生的小分子从真空管道抽出;其中:蛟龙的转动速度为 9.0 ~ 27.0rpm/min,反应器内真空压力在 20 ~ 160Pa 之间;

[0008] (3) 聚合物熔体在反应器内停留,直到达到需要的高特性粘度;最终增粘熔体由出料螺杆挤出。

[0009] 本发明中,所述的酯化反应工序可以是一道酯化,可以是二道酯化,其将原料醇、酸单体按摩尔比(1 ~ 1.8):1 的配比,投入催化剂、热稳定剂、以及其它改性添加剂混成浆料,在温度 180 ~ 260℃ 下,进行酯化反应得到一定酯化率的酯化物。

[0010] 本发明中,酯化反应中的催化剂选自铋系催化剂、钛系催化剂或者两者混合催化剂;所述的热稳定剂为磷酸酯系列。

[0011] 本发明中,所述的缩聚反应工序是在温度 230 ~ 280℃、真空度 100 ~ 1100Pa 下进行预缩聚反应 1 ~ 4 小时,其可以是一道预缩聚,也可以是二道预缩聚,然后在真空度小于 80Pa、温度在 240 ~ 280℃ 的情况下进行终缩聚反应 1 ~ 3 小时,在线粘度计测得熔体粘度

达到 0.66 ~ 0.68dl/g 时,将熔体向熔体增粘釜移入。

[0012] 本发明中,聚合物熔体的停留时间为 1 ~ 2 小时。

[0013] 本发明中,所述聚合物熔体为 PET、PBT、PTT、PENT、PBS、PBTS 或柔性板材专用聚酯熔体中任一种。

[0014] 综上所述,本发明的聚合物熔体增粘方法与传统的方法相比,具有以下优点:

[0015] 1. 本发明增粘后熔体可直接纺工业丝,工艺流程短,运行成本低;

[0016] 2. 本发明高粘熔体在反应器内轴向流动和径向成膜,使物料界面不断更新,无死角存在;

[0017] 3. 易于柔性化设计。可在现有常规二釜流程、三釜流程、四釜流程、五釜流程聚合物合成装置上接出熔体增粘装置侧线,熔体经过预缩聚、终缩聚和熔体增粘反应器得到高粘聚合物熔体,可熔体直接纺丝,或者熔体铸粒;并不影响直接产出常规特性粘度的聚合物熔体切片;

[0018] 4. 本发明可对多种聚合物进行增粘,增加了装置产品品种,增加企业的竞争力;

[0019] 5. 保证物料在高粘度熔体缩聚反应器内呈平推流无反混状态,生产的高粘聚酯熔体分子量分布窄,产品副反应产物少,产品质量稳定。

附图说明

[0020] 图 1 为熔体增粘应用于二釜工艺流程简图。

[0021] 图 2 为熔体增粘应用于三釜工艺流程简图。

[0022] 图 3 为熔体增粘应用于四釜工艺流程简图。

[0023] 图 4 为熔体增粘应用于五釜工艺流程简图。

[0024] 图 5 为本发明的系统组成图之三釜工艺流程应用熔体增粘。

[0025] 图 5 中:1 为浆料调制罐;2 为浆料供给罐;3 为酯化釜;4 为工艺塔;5 为预缩聚釜;6 为终缩聚釜;7 为熔体增粘釜。

具体实施方式

[0026] 下面结合附图对本发明的具体实施方式进行详细说明。

[0027] 本发明中聚合物熔体增粘的反应装置为卧式蛟龙结构增粘反应器,反应器包括釜体、熔体进料管道、蛟龙和熔体出料管道;熔体进料管道和熔体出料管道分别设置在釜体的两端,所述熔体进料管道连接釜体与熔体缩聚釜,蛟龙在釜体内轴向安装,与水平有一定角度,其上具有供熔体流动的表面,其两端固定在釜体的左右端,所述釜体上部设有真空管道,反应产生的小分子由此被抽出。

[0028] 本发明中,反应器出料口装有温度计,测量、控制反应温度;料膜在蛟龙机械作用下不断产生新的物料表面,为小分子的挥发提供了充分的表面,提高了熔体内小分子的扩散速率,达到迅速脱出小分子的目的;两蛟龙之间有互相清洁并促进表面交换更新作用,同时防止熔体长期粘附在蛟龙构件表面而形成超高聚合度的块状物料;熔体粘度通过出料泵后的在线粘度计指示,通过调节相应参数来控制、稳定产品粘度;最终增粘熔体由出料螺杆挤出,送给熔体增压泵,在熔体增压泵作用下将熔体送去铸带头进行切粒,或者直接送去纺丝。

[0029] 本发明的工艺流程如图 1、2、3、4 所示,熔体处理比较灵活,可以根据不同需要对熔体进行增粘或不增粘;可以对高粘熔体进行铸粒,再应用于后续加工,也可以应用于需要高粘熔体的直接纺丝。

[0030] 图 5 为本发明的系统组成图之三釜工艺流程应用熔体增粘。

[0031] 利用本发明提供的反应装置进行熔体增粘时,具体步骤包括:

[0032] (1) 加热增粘反应器至设定温度,并将反应器内抽成真空;

[0033] (2) 在持续对反应器进行抽真空的状态下,缩聚熔体通过熔体进料管道进入增粘反应器,通过釜内的成膜装置形成薄的料膜,料膜在绞龙机械作用下不断产生新的物料表面,进行缩聚反应,缩聚产生的小分子从真空管道抽出;

[0034] (3) 聚合物在反应器内停留,直到达到需要的高特性粘度;最终增粘熔体由出料螺杆挤出。

[0035] 本发明中,不同的聚合物熔体所需的反应温度不同,本发明不做具体限定。

[0036] 本发明中,通过控制聚合物熔体的反应条件和反应器相关参数来实现反应后聚合物所期望的特性粘度,这些反应条件包括:反应温度、绞龙转动速度、聚合物熔体停留时间、真空度、反应器的聚合物液位。

[0037] 本发明的聚合物熔体增粘方法以及增粘反应器可应用于多种聚合物的熔体增粘。下面以两个应用实施例进一步说明本发明。

[0038] 实施例 1

[0039] 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的熔体增粘,反应的工艺条件为:

[0040] 酯化:将对苯二甲酸、乙二醇按摩尔比 1:1.4 配比,加入乙二醇锑、磷酸三甲酯、醋酸盐,混合成浆料,温度 250℃,进行酯化反应,得到对苯二甲酸乙二醇酯熔体;

[0041] 缩聚:对苯二甲酸乙二醇酯熔体在温度 278℃、真空压力 600Pa 条件下进行预缩聚反应 2.0 小时,之后在真空压力小于 200Pa 条件下终缩聚反应 1.7 小时,此时熔体特性粘度在 0.675dl/g 左右;

[0042] 熔体增粘:将上述熔体送入增粘反应器内进行熔体增粘,熔体从入口进入后,在绞龙的动力作用下,熔体在其上面成膜,绞龙的转动速度为 10rpm/min,反应器内真空压力在 40Pa、温度 290℃,熔体停留时间 1.3 小时,进行熔体增粘后,熔体粘度达到 0.92dl/g 以上。测得增粘切片的分子量情况见表 1,从分散系数可见分子量分布较窄。

[0043] 表 1PET 熔体增粘切片的分子量分布情况

[0044]	样品	特性粘度	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	分散系数D
	1	1.0	33900	24600	1.378
	2	0.97	32800	23700	1.384
	3	0.92	30800	22300	1.381

[0045] 实施例 2

[0046] 柔性板材专用聚酯的熔体增粘,反应的工艺条件为:

[0047] 酯化:将对苯二甲酸、乙二醇按摩尔比 1:1.5 配比,加入间苯二甲酸、己二酸、多元醇、磷酸三甲酯、醋酸盐及相应催化剂,混合成浆料,温度 245℃,进行酯化反应,得到酯化物

熔体；

[0048] 缩聚：酯化物熔体在温度 274℃、真空压力 600Pa 条件下进行预缩聚反应 1.8 小时，之后在真空压力小于 150Pa 条件下终缩聚反应 2.0 小时，此时熔体特性粘度在 0.680dl/g 左右；

[0049] 熔体增粘：将上述熔体送入增粘反应器内进行熔体增粘，熔体从入口进入后，在绞龙的动力作用下，熔体在其上面成膜，绞龙的转动速度为 12rpm/min，反应器内真空压力在 30Pa、温度 288℃，熔体停留时间 1.0 小时，进行熔体增粘后，熔体粘度达到 0.95dl/g。

[0050] 虽然本发明已将较佳实施例揭示如上，然其并非限定上述应用，本发明可以应用于多种聚合物的特性粘度提高。在不脱离本发明的主要精神和内容范围内，当可作各种更动与润饰，因此发明的保护范围应以申请专利的实际权利要求范围为准。

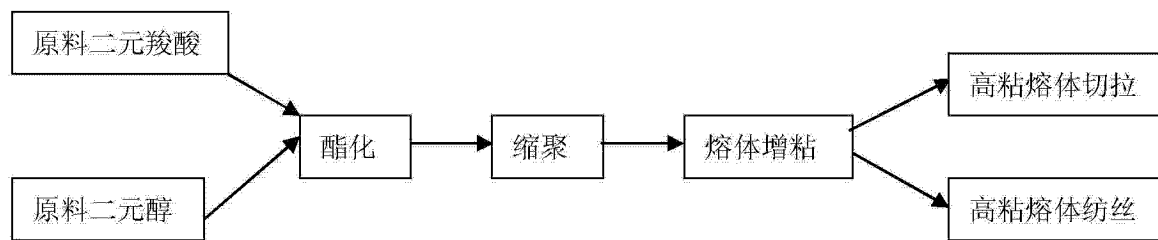


图 1

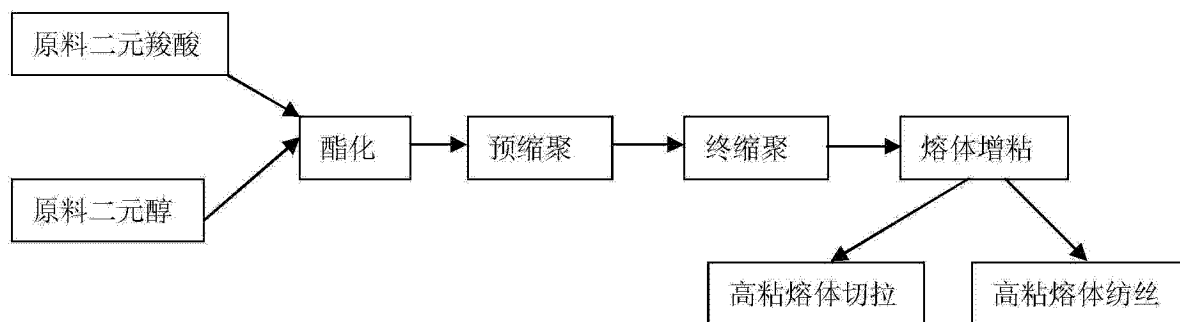


图 2

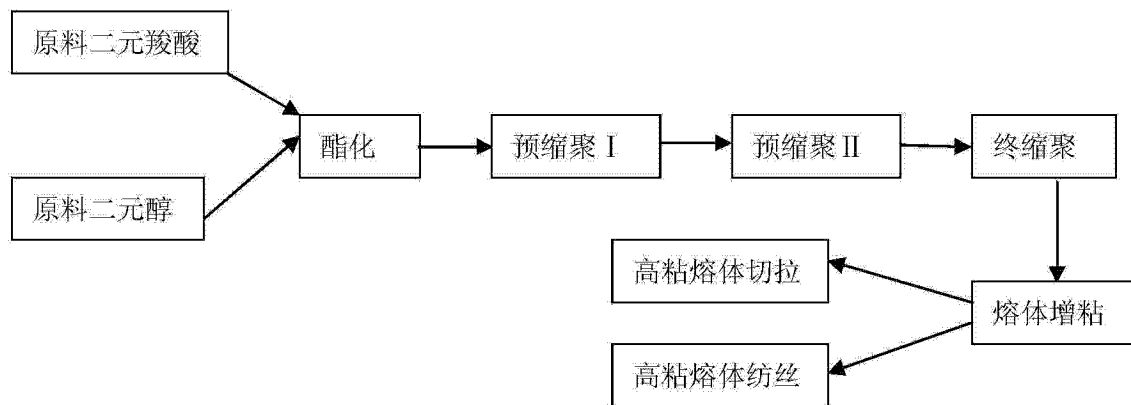


图 3

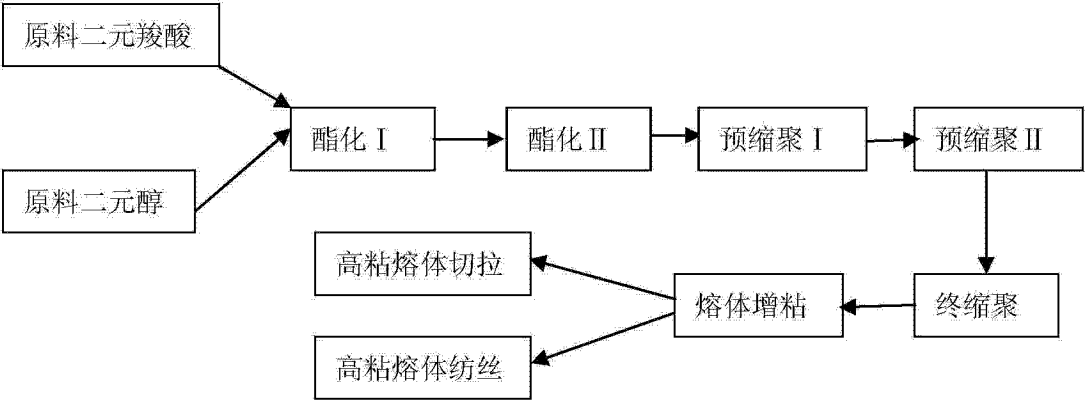


图 4

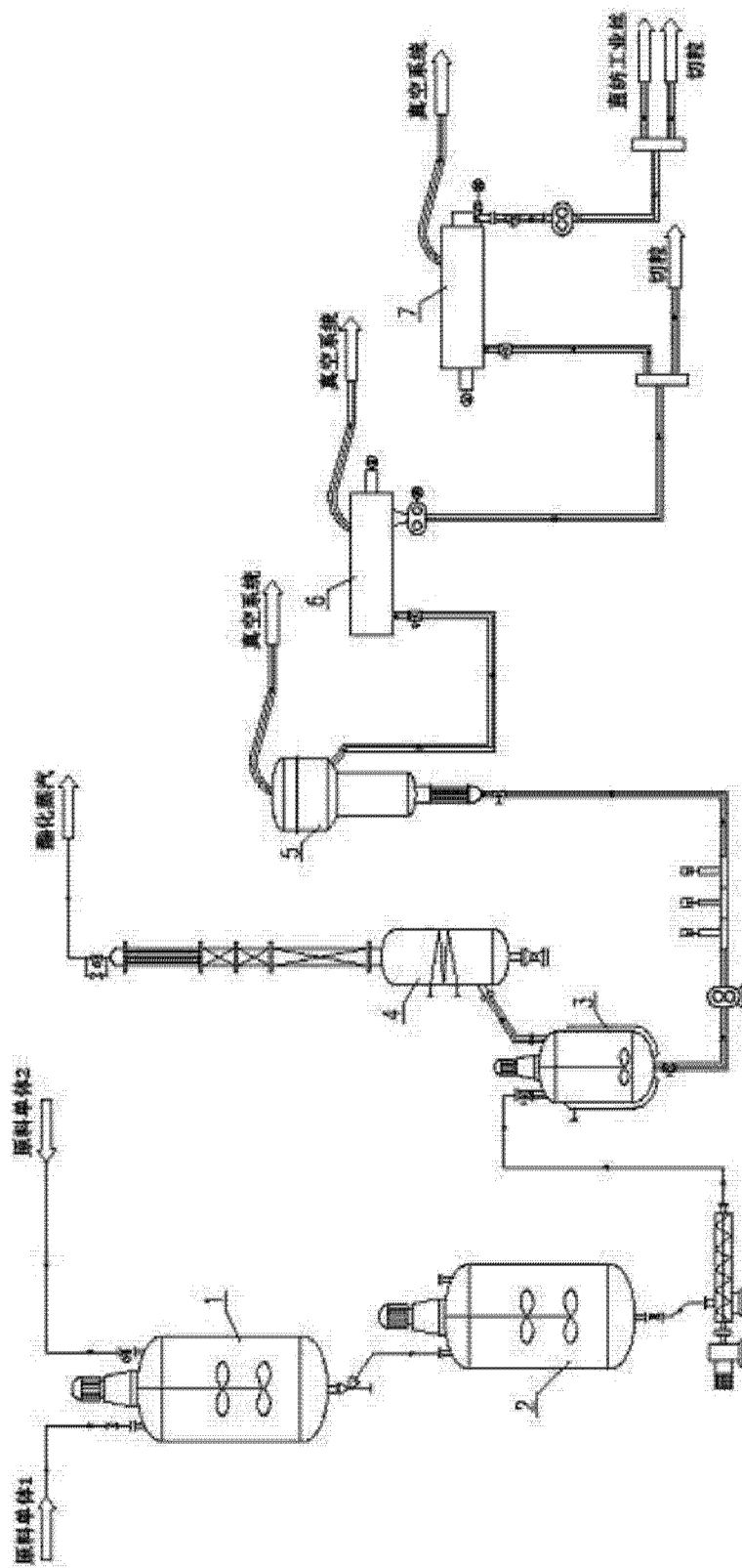


图 5