



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114133473 B

(45) 授权公告日 2023.05.26

(21) 申请号 202111545906.8

(22) 申请日 2021.12.16

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114133473 A

(43) 申请公布日 2022.03.04

(73) 专利权人 万华化学集团股份有限公司
地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区
重庆大街59号

(72) 发明人 李允升 徐彦龙 蓝程程 朱文俊
李胜龙 高晴晴 王琪 张建新
张宏科

(74) 专利代理机构 北京信诺创成知识产权代理
有限公司 11728
专利代理师 廖晓霞 陈悦军

(51) Int. Cl.

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 210/14 (2006.01)

C08F 210/08 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 8/22 (2006.01)

C08F 4/58 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

审查员 赖焕然

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

一种氯化聚乙烯专用树脂粉末及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种氯化聚乙烯专用树脂粉末及其制备方法和应用。所述专用树脂粉末具有相对低的蜡含量、相对宽的分子量分布和相对小的平均粒径,基于本发明提供的氯化聚乙烯专用树脂粉末,能有效克服现有专用料应用于下游生产氯化聚乙烯时存在氯化不均匀、易粘釜、无法兼顾良好的加工性能与力学性能的问题。本发明提供一种氯化聚乙烯专用树脂粉末,所述氯化聚乙烯专用树脂粉末是聚乙烯或乙烯与 α -烯烃的共聚物,所述氯化聚乙烯专用树脂粉末的粉料密度为 $0.945\sim 0.960\text{g}/\text{cm}^3$, $\text{MFR}_{5\text{kg}}$ 为 $0.1\sim 10\text{g}/10\text{min}$,平均粒径为 $100\sim 300\mu\text{m}$,S值为17-31,蜡含量 $\leq 0.5\text{wt}\%$ 。

1. 一种氯化聚乙烯专用树脂粉末的制备方法,所述氯化聚乙烯专用树脂粉末的粉料密度为 $0.945\sim 0.960\text{g}/\text{cm}^3$, $\text{MFR}_{5\text{kg}}$ 为 $0.1\sim 10\text{g}/10\text{min}$,平均粒径为 $100\sim 300\mu\text{m}$,S值为 $17\sim 31$,蜡含量 $\leq 0.5\text{wt}\%$;

其特征在于,乙烯和任选的 α -烯烃在催化剂存在下在单一的淤浆聚合反应釜中通过淤浆聚合反应制得所述氯化聚乙烯专用树脂粉末,其中所述催化剂包括铈元素改性的负载型铬系催化剂。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,相对于每克乙烯,所述铈元素改性的负载型铬系催化剂的加入量为 $0.02\sim 2\text{mg}$ 。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,相对于每克乙烯,所述铈元素改性的负载型铬系催化剂的加入量为 $0.03\sim 0.2\text{mg}$ 。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的制备方法,其特征在于,所述铈元素改性的负载型铬系催化剂的平均粒径 $6\sim 20\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求1-3任一项所述的制备方法,其特征在于,所述催化剂还包括助催化剂,所述助催化剂为烷基铝。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述助催化剂为三乙基铝、三异丁基铝、乙氧基二乙基铝、一氯二乙基铝或甲基铝氧烷中的一种或多种。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,相对于每毫克所述铈元素改性的负载型铬系催化剂,所述助催化剂的用量为 $0.01\sim 10\text{mL}$ 。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,相对于每毫克所述铈元素改性的负载型铬系催化剂,所述助催化剂的用量为 $0.05\sim 1\text{mL}$ 。

9. 根据权利要求1-3任一项所述的制备方法,其特征在于,基于所述铈元素改性的负载型铬系催化剂的总重量,所述铈元素的负载量为 $0.01\sim 5\text{wt}\%$ 。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,基于所述铈元素改性的负载型铬系催化剂的总重量,所述铈元素的负载量为 $0.02\sim 1\text{wt}\%$ 。

11. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述铈元素改性的负载型铬系催化剂的制备步骤包括:

1) 将负载型铬系催化剂置于管式炉中,通过气相沉积将铈化合物中的铈元素负载至所述负载型铬系催化剂上,经焙烧得到前驱体;

2) 步骤1)得到的所述前驱体在有机金属还原剂存在下进行还原反应,所得还原产物经干燥得到所述铈元素改性的负载型铬系催化剂。

12. 根据权利要求11所述的制备方法,其特征在于,步骤1)在惰性气氛下进行所述气相沉积,惰性气体的流量为 $5\sim 100\text{mL}/\text{min}$;步骤1)中的反应温度为 $100\sim 600^\circ\text{C}$;沉积时间为 $120\sim 480\text{min}$;

步骤1)中,所述焙烧在惰性气体中进行,焙烧温度为 $300\sim 1000^\circ\text{C}$,时间为 $1\sim 10\text{h}$;或者,所述焙烧以低温阶段和高温阶段两个阶段进行,低温阶段在 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 进行,持续 $1\sim 10$ 小时,高温阶段在 $300\sim 900^\circ\text{C}$ 进行,持续 $1\sim 10$ 小时;

步骤2)中,在惰性气氛下进行所述还原反应,还原温度为 $20^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$;还原时间为 $0.5\sim 20$ 小时。

13. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,步骤1)中,所述惰性气体的流量为

40~60mL/min;

和/或,步骤1)中,所述反应温度为300~550°C;

和/或,步骤1)中,所述沉积时间为180~300min;

和/或,步骤1)中,所述焙烧温度为400~800°C,时间为4~6h;或者,所述低温阶段持续4~8小时,所述高温阶段持续4~8小时;

和/或,步骤2)中,所述还原温度为20°C~70°C,所述还原时间为0.5~10小时。

14.根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,步骤1)中,所述负载型铬系催化剂为Basell公司的Advent C催化剂;

和/或,步骤1)中,所述锑化合物选自三氧化二锑、五氧化二锑、三氯化锑、五氯化锑、锑酸钠、六氟锑酸钠、醋酸锑中的一种或多种;

和/或,步骤2)中,所述有机金属还原剂为三乙基铝、三异丁基铝、乙氧基二乙基铝、一氯二乙基铝或甲基铝氧烷中的一种或多种。

15.根据权利要求14所述的制备方法,其特征在于,步骤2)中,以所述有机金属还原剂中的铝元素和所述负载型铬系催化剂中的铬元素计,铝/铬摩尔比为0.01~500。

16.根据权利要求15所述的制备方法,其特征在于,所述铝/铬摩尔比为0.1~50。

17.根据权利要求1-3任一项所述的制备方法,其特征在于,以烷烃溶剂为介质,在所述催化剂存在下于单一的淤浆反应釜中进行所述淤浆聚合反应;

所述淤浆聚合反应的反应温度为70-85°C,反应压力为0.5-1.5MPa之间,氢气和乙烯的摩尔比为0.01-1, α -烯烃和乙烯的摩尔比为0-0.1。

18.根据权利要求17所述的制备方法,其特征在于,所述烷烃溶剂为丁烷、戊烷、正己烷或庚烷中的一种或多种。

19.根据权利要求1-3任一项所述的制备方法,其特征在于,所述 α -烯烃为丙烯、丁烯-1、己烯-1、辛烯-1或4-甲基戊烯-1。

一种氯化聚乙烯专用树脂粉末及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及氯化聚乙烯专用树脂制备技术领域。

背景技术

[0002] 氯化聚乙烯是一种由聚乙烯树脂经氯化取代反应而制得的一种氯化无规聚合物，可视为乙烯、氯乙烯和1,2-二氯乙烯的三元共聚物，具有与聚乙烯树脂一样的碳主链结构。它的性质与所用的树脂原料的结晶规整度、分子量大小及分布、分子链及支链结构、粒径大小及分布、熔体流动速率及S值有关，同时还与氯含量、氯化生产方式等有关。

[0003] 氯化聚乙烯根据氯含量的不同，可以分为塑性氯化聚乙烯（氯含量15%）、弹性氯化聚乙烯（16~25%）、弹性体氯化聚乙烯（26~50%）、硬质氯化聚乙烯（51~60%）和高弹性氯化聚乙烯（>60%）。氯化聚乙烯的特殊结构赋予其优良的柔韧性、耐候性、耐臭氧、耐化学品腐蚀、耐寒性和阻燃性，因而被广泛应用于塑料门窗、PVC管材与板材、防水卷材、防腐涂料及电线电缆等领域。

[0004] 氯化聚乙烯的生产方法主要包括溶液法、悬浮法和气固相法三种。溶液法是最早开发的制备氯化聚乙烯的方法，现已基本淘汰。悬浮法包括水相悬浮法和固相悬浮法，是目前最成熟、应用最广泛的生产方法。气固相法目前暂未实现工业化。悬浮法所用的粉末树脂可通过聚合直接生产，也可通过对常规的聚乙烯树脂进行研磨、筛分后得到。

[0005] 常规的氯化聚乙烯专用树脂采用Ziegler-Natta催化剂体系，通过多釜串联聚合得到宽分布的专用树脂。但用该法制得的氯化聚乙烯专用树脂往往在第一反应釜中会产生过多的低分子蜡，且树脂颗粒的平均尺寸相对较大。当专用树脂中低聚物蜡的含量过高时，氯化过程中容易发生熔融使体系粘度过高，从而导致粉料之间的相互粘结，从而使氯化聚乙烯产品氯化不均匀，还容易发生粘釜停车等工艺安全事故。当颗粒的尺寸过大时，会导致氯化速率降低，并且氯化产品作为下游共混改性剂时的抗冲击强度、生产效率及产品的加工性能均较低。

[0006] 专利CN10451337A中公开了一种用于低门尼粘度氯化聚乙烯的树脂粉末及其制备方法。在Ziegler-Natta催化剂的作用下，以正己烷为分散剂，采用两反应釜串联的方式进行聚合，并通过一二反应器工艺参数控制，得到粒径分布窄、门尼粘度低的氯化聚乙烯。但该法第一反应釜中高氢气乙烯比条件下会产生过多的低分子蜡，且制得的专用树脂平均粒径较大。同时一二釜参数差异极大，匹配控制存在一定难度从而使产品质量较容易波动。

[0007] 专利CN104284912A中公开了一种受控蜡含量的氯化聚乙烯专用树脂。以茂金属催化剂体系下制备，以正己烷为分散剂，在连续的淤浆反应釜中制得低蜡含量的专用树脂粉末。但该方法制得的专用树脂S值（分子量分布）小，无法同时兼顾良好的加工性能与力学性能。

发明内容

[0008] 本发明提供一种氯化聚乙烯专用树脂粉末及其制备方法和应用。本发明提供的氯

化聚乙烯专用树脂粉末具有相对低的蜡含量、相对宽的分子量分布和相对小的平均粒径，本发明通过对氯化聚乙烯专用树脂粉末的制备工艺中所用催化剂体系的优化能够得到兼顾上述特性的产品，基于本发明提供的氯化聚乙烯专用树脂粉末，能有效克服现有专用料应用于下游生产氯化聚乙烯时存在氯化不均匀、易粘釜、无法兼顾良好的加工性能与力学性能等问题。

[0009] 本发明为达到其目的，提供如下技术方案：

[0010] 本发明提供一种氯化聚乙烯专用树脂粉末，所述氯化聚乙烯专用树脂粉末是聚乙烯或乙烯与 α -烯烃的共聚物，所述氯化聚乙烯专用树脂粉末的粉料密度为 $0.945\sim 0.960\text{g}/\text{cm}^3$ ， $\text{MFR}_{5\text{kg}}$ 为 $0.1\sim 10\text{g}/10\text{min}$ ，平均粒径为 $100\sim 300\mu\text{m}$ ，S值为 $17\sim 31$ ，蜡含量 $\leq 0.5\text{wt}\%$ 。

[0011] 在本领域中，氯化聚乙烯专用树脂粉末中的蜡一般为重均分子量 $500\sim 14000$ 的低聚物蜡。

[0012] 进一步的，所述 α -烯烃为丙烯、丁烯-1、己烯-1、辛烯-1或4-甲基戊烯-1。

[0013] 本发明还提供上文所述的氯化聚乙烯专用树脂粉末的制备方法，乙烯和任选的 α -烯烃在催化剂存在下在单一的淤浆反应釜中通过淤浆聚合反应制得所述氯化聚乙烯专用树脂粉末，其中所述催化剂包括铈元素改性的负载型铬系催化剂，所述铈元素改性的负载型铬系催化剂的平均粒径优选为 $6\sim 20\mu\text{m}$ 。

[0014] 采用本发明的制备方法，采用铈元素改性的负载型铬系催化剂生产氯化聚乙烯专用树脂粉末，能够得到兼顾蜡含量低、分子量分布宽和平均粒径小的优势。而且，本发明的反应能够在单一的淤浆反应釜中进行，避免了分步反应时第一步生成小分子的过程，从而减少了低聚物蜡的生产；而且在单一反应釜中进行反应，易于控制工艺参数，大幅降低工艺控制难度。以本发明提供的专用树脂粉末生产氯化聚乙烯，氯化速率快，氯化压力稳定，氯分布均匀，所得氯化聚乙烯在保持良好的力学性能的同时，具有优良的加工性能。

[0015] 优选的，相对于每克乙烯，所述铈元素改性的负载型铬系催化剂的加入量为 $0.02\sim 2\text{mg}$ ，优选 $0.03\sim 0.2\text{mg}$ 。

[0016] 进一步的，所述催化剂还包括助催化剂，所述助催化剂为烷基铝，优选所述助催化剂为三乙基铝、三异丁基铝、乙氧基二乙基铝、一氯二乙基铝或甲基铝氧烷中的一种或多种，更优选三异丁基铝；

[0017] 优选的，相对于每毫克所述铈元素改性的负载型铬系催化剂，所述助催化剂的用量为 $0.01\sim 10\text{mL}$ ，优选 $0.05\sim 1\text{mL}$ 。

[0018] 进一步的，基于所述铈元素改性的负载型铬系催化剂的总重量，所述铈元素的负载量为 $0.01\sim 5\text{wt}\%$ ，优选 $0.02\sim 1\text{wt}\%$ 。

[0019] 在一种优选实施方式中，所述铈元素改性的负载型铬系催化剂的制备步骤包括：

[0020] 1) 将负载型铬系催化剂(作为载体)置于管式炉中，通过气相沉积将铈化合物中的铈元素负载至所述负载型铬系催化剂上，经焙烧得到前驱体；

[0021] 2) 步骤1)得到的所述前驱体在有机金属还原剂存在下进行还原反应，经还原得到低价态活性金属元素的催化剂，所得还原产物经干燥得到所述铈元素改性的负载型铬系催化剂。

[0022] 一些实施方式中，步骤1)在惰性气氛下进行所述气相沉积，惰性气体的流量为 $5\sim 100\text{mL}/\text{min}$ ，优选 $40\sim 60\text{mL}/\text{min}$ ；步骤1)中的反应温度为 $100\sim 600^\circ\text{C}$ ，优选 $300\sim 550^\circ\text{C}$ ；沉积

时间为120~480min,优选180~300min。步骤1)中,所述焙烧在惰性气体中进行,焙烧温度为300~1000℃,优选400~800℃,时间为1~10h,优选4~6h,然后进行冷却;或者,所述焙烧以低温阶段和高温阶段两个阶段进行,低温阶段在100~300℃进行,持续1~10小时,优选4~8小时,高温阶段在300~900℃进行,持续1~10小时,优选4~8小时。

[0023] 一些实施方式中,步骤2)中,在惰性气氛下进行所述还原反应,还原温度为20℃~100℃,优选20℃~70℃;还原时间为0.5~20小时,优选0.5~10小时。

[0024] 所用的惰性气体没有特别限制,优选氮气。

[0025] 步骤1)中,所用负载型铬系催化剂可以直接采用市售产品,例如Basell公司Advent C系列催化剂。

[0026] 一些实施方式中,步骤1)中,所述铈化合物选自三氧化二铈、五氧化二铈、三氯化铈、五氯化铈、铈酸钠、六氟铈酸钠、醋酸铈中的一种或多种,优选三氧化二铈。

[0027] 一些实施方式中,步骤2)中,所述有机金属还原剂为三乙基铝、三异丁基铝、乙氧基二乙基铝、一氯二乙基铝或甲基铝氧烷中的一种或多种,优选乙氧基二乙基铝;优选的,以所述有机金属还原剂中的铝元素和所述负载型铬系催化剂中的铬元素计,铝/铬摩尔比优选为0.01~500,更优选0.1~50。

[0028] 一些实施方式中,以烷烃溶剂为介质,在所述催化剂存在下于单一的淤浆反应釜中进行所述淤浆聚合反应;

[0029] 所述淤浆聚合反应的反应温度为70-85℃优选75-82℃,反应压力为0.5-1.5Mpa优选0.8-1.2MPa,氢气和乙烯的摩尔比为0.01-1,优选0.02-0.1, α -烯烃和乙烯的摩尔比为0-0.1,优选0.01-0.04。

[0030] 一种具体实施方式中,所述氯化聚乙烯专用树脂粉末的制备步骤具体包括:

[0031] (1)向淤浆反应釜中加入烷烃溶剂,开启连续搅拌,将反应釜升温至70-85℃;

[0032] (2)向淤浆反应釜中加入氢气和任选的 α -烯烃,氢气和乙烯摩尔比为0.01-1, α -烯烃和乙烯摩尔比为0-0.1;

[0033] (3)向淤浆反应釜中通入乙烯,并使淤浆反应釜内反应压力达到0.5-1.5MPa;

[0034] (4)向淤浆反应釜中加入催化剂,进行淤浆聚合反应,例如反应1-5小时(例如反应3小时);聚合反应过程中通过乙烯的通入维持反应釜内压力的相对稳定;

[0035] (5)放空淤浆反应釜内压力,并通过反应釜夹套水将淤浆反应釜内物料温度降温,例如降至20℃;

[0036] (6)从淤浆反应釜底部放出聚合反应物淤浆,经过闪蒸、离心、干燥后得到所述的氯化聚乙烯专用树脂粉末。

[0037] 烷烃溶剂作为聚合分散剂,优选的,所述烷烃溶剂为丁烷、戊烷、正己烷或庚烷中的一种或多种;优选正己烷。

[0038] 本发明还提供上文所述的氯化聚乙烯专用树脂粉末在氯化聚乙烯制备工艺中应用。

[0039] 本发明采用铈改性的负载型铬系催化剂,其具有多活性中心,且每种活性中心具有不同的链转移速率和链增长常数,所得产品具有熔体强度大和宽加工性等特点,且聚合时没有明显的低分子蜡等副产物产生。本发明通过催化剂体系的优化,能克服现有的氯化聚乙烯专用树脂淤浆聚合工艺制备的专用树脂存在蜡含量高、分子量分布窄、产品粒径大

等问题;基于本发明提供的氯化聚乙烯专用树脂,有利于解决现有专用树脂用于下游生产氯化聚乙烯时存在氯化不均匀、易粘釜、无法兼顾良好的加工性能与力学性能的问题。

[0040] 基于本发明提供的氯化聚乙烯专用树脂粉末,通过下游氯化制备氯化聚乙烯,能够改善氯化过程中氯化压力过高、容易粘釜及氯化速率低等问题。

具体实施方式

[0041] 为了更好的理解本发明的技术方案,下面结合实施例进一步阐述本发明的内容,但本发明的内容并不仅仅局限于以下实施例。

[0042] 氯化聚乙烯专用树脂粉末的性能检测方法说明:

[0043] 密度:参照GB/T 1033.2-2010

[0044] MFR_{21.6kg}和MFR_{5kg}:参照GB/T 3682-2000

[0045] 堆积密度:参照GB/T 1636-2008

[0046] 蜡含量:称取约10克氯化聚乙烯专用树脂粉末试样,放到已知重量的萃取纸筒中,将纸筒和试样(m_1)一同放入装有正庚烷的萃取器中,再将萃取器放入恒温油浴中,在80℃下萃取6小时。萃取完毕后,将含有残余聚合物的萃取纸筒置于真空烘箱内,在90℃下干燥至恒重,然后移入硅胶干燥箱中,冷却30分钟后称重记为 m_2 (精确至0.1mg),蜡含量= $(m_1 - m_2) * 100\% / m_1$ 。

[0047] S值:聚合物的S值为MFR_{21.6kg}和MFR_{5kg}的比值

[0048] 平均粒径:在Beckman Coulter LS230型激光粒度分析仪上进行,粒度测定范围0.04~2000微米。

[0049] 氯化聚乙烯性能检测方法说明:

[0050] 氯含量/%:参照GB/T 7139-2002中的B法进行。

[0051] 门尼粘度:参照GB/T 1232.1-2000进行。

[0052] 邵氏硬度:参照GB/T531.1-2008进行。

[0053] 拉伸强度:参照GB/T 528-2009进行,采用I型哑铃状裁刀。

[0054] 断裂伸长率:参照GB/T 1340.1-2006进行。

[0055] 实施例1

[0056] 实施例1按照如下工艺步骤制备氯化聚乙烯专用树脂粉末:

[0057] (1)向淤浆反应釜中加入烷烃溶剂,开启连续搅拌,将反应釜升温至80℃;其中,烷烃溶剂为正己烷,搅拌速度为500rpm。

[0058] (2)向淤浆反应釜中加入氢气和 α -烯烃,氢气和乙烯摩尔比为0.04, α -烯烃和乙烯摩尔比为0.02;其中, α -烯烃为己烯-1。

[0059] (3)向淤浆反应釜中通入乙烯,并使淤浆反应釜内反应压力达到0.80MPa;

[0060] (4)向淤浆反应釜中加入铈元素改性的负载型铬系催化剂和助催化剂进行淤浆聚合反应(其中铈元素改性的负载型铬系催化剂的用量为20mg,助催化剂的用量为3mL,助催化剂为三异丁基铝),反应3小时;聚合反应过程中通过乙烯的通入维持反应釜内压力的相对稳定,共反应乙烯423g;

[0061] (5)放空淤浆反应釜内压力,并通过反应釜夹套水将淤浆反应釜内物料温度降至20℃;

[0062] (6) 从淤浆反应釜底部放出聚合反应物淤浆, 经过闪蒸、离心、干燥后得到所述的氯化聚乙烯专用树脂粉末。

[0063] 实施例1得到的氯化聚乙烯专用树脂粉末的性能如下: 密度为 $0.949\text{g}/\text{cm}^3$, $\text{MFR}_{5\text{kg}}$ 为 $2.1\text{g}/10\text{min}$, 堆积密度为 $0.41\text{g}/\text{cm}^3$, 蜡含量为 0.38% , S值为25, 平均粒径为 $259\mu\text{m}$ 。

[0064] 实施例2

[0065] 实施例2按照如下工艺步骤制备氯化聚乙烯专用树脂粉末:

[0066] (1) 向淤浆反应釜中加入烷烃溶剂, 开启连续搅拌, 将反应釜升温至 80°C ; 其中, 烷烃溶剂为正己烷, 搅拌速度为 500rpm 。

[0067] (2) 向淤浆反应釜中加入氢气和 α -烯烃, 氢气和乙烯摩尔比为0.02, α -烯烃和乙烯摩尔比为0.01; 其中, α -烯烃为丁烯-1。

[0068] (3) 向淤浆反应釜中通入乙烯, 并使淤浆反应釜内反应压力达到 0.85MPa ;

[0069] (4) 向淤浆反应釜中加入铈元素改性的负载型铬系催化剂和助催化剂进行淤浆聚合反应(其中铈元素改性的负载型铬系催化剂的用量为 20mg , 助催化剂的用量为 3mL , 助催化剂为三异丁基铝), 反应3小时; 聚合反应过程中通过乙烯的通入维持反应釜内压力的相对稳定, 共反应乙烯 486g ;

[0070] (5) 放空淤浆反应釜内压力, 并通过反应釜夹套水将淤浆反应釜内物料温度降至 20°C ;

[0071] (6) 从淤浆反应釜底部放出聚合反应物淤浆, 经过闪蒸、离心、干燥后得到所述的氯化聚乙烯专用树脂粉末。

[0072] 实施例2得到的氯化聚乙烯专用树脂粉末的性能如下: 密度为 $0.956\text{g}/\text{cm}^3$, $\text{MFR}_{5\text{kg}}$ 为 $1.1\text{g}/10\text{min}$, 堆积密度为 $0.40\text{g}/\text{cm}^3$, 蜡含量为 0.23% , S值为29, 平均粒径为 $241\mu\text{m}$ 。

[0073] 实施例1-2中所用的铈元素改性的负载型铬系催化剂的制备步骤如下:

[0074] a) 将负载型铬系催化剂与铈化合物充分混合后置于管式炉中, 其中, 所用的负载型铬系催化剂为Advent C, 铈化合物为三氧化二铈。在氮气氛围下(流量 $50\text{mL}/\text{min}$), 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 500°C , 维持3h。后在氮气氛围下进行焙烧, 焙烧温度为 600°C , 时间为5h, 然后自然冷却, 得到前驱体。

[0075] b) 氮气氛围下, 步骤a) 得到的前驱体在有机金属还原剂存在下进行还原反应, 所得还原产物经干燥得到所述铈元素改性的负载型铬系催化剂。其中, 有机金属还原剂为乙氧基二乙基铝, 还原反应的还原温度为 20°C , 还原时间为1小时, 以有机金属还原剂中的铝元素和负载型铬系催化剂中的铬元素计, 铝/铬摩尔比为40。

[0076] 所得铈元素改性的负载型铬系催化剂中, 基于铈元素改性的负载型铬系催化剂的总重量, 铈元素的负载量为 $0.3\text{wt}\%$, 平均粒径为 $14\mu\text{m}$ 。

[0077] 实施例3

[0078] 实施例3按照如下工艺步骤制备氯化聚乙烯专用树脂粉末:

[0079] (1) 向淤浆反应釜中加入烷烃溶剂, 开启连续搅拌, 将反应釜升温至 80°C ; 其中, 烷烃溶剂为正己烷, 搅拌速度为 500rpm 。

[0080] (2) 向淤浆反应釜中加入氢气和 α -烯烃, 氢气和乙烯摩尔比为0.08, α -烯烃和乙烯摩尔比为0.02; 其中, α -烯烃为丁烯-1。

[0081] (3) 向淤浆反应釜中通入乙烯, 并使淤浆反应釜内反应压力达到 0.85MPa ;

[0082] (4) 向淤浆反应釜中加入铈元素改性的负载型铬系催化剂和助催化剂进行淤浆聚合反应(其中铈元素改性的负载型铬系催化剂的用量为20mg,助催化剂的用量为3mL,助催化剂为三乙基铝),反应3小时;聚合反应过程中通过乙烯的通入维持反应釜内压力的相对稳定,共反应乙烯376g;

[0083] (5) 放空淤浆反应釜内压力,并通过反应釜夹套水将淤浆反应釜内物料温度降至20℃;

[0084] (6) 从淤浆反应釜底部放出聚合反应物淤浆,经过闪蒸、离心、干燥后得到所述的氯化聚乙烯专用树脂粉末。

[0085] 实施例3得到的氯化聚乙烯专用树脂的性能如下:密度为0.952g/cm³,MFR_{5kg}为2.7g/10min,堆积密度为0.41g/cm³,蜡含量为0.46%,S值为24,平均粒径为255μm。

[0086] 实施例4(未使用α-烯烃)

[0087] 实施例4按照如下工艺步骤制备氯化聚乙烯专用树脂粉末:

[0088] (1) 向淤浆反应釜中加入烷烃溶剂,开启连续搅拌,将反应釜升温至80℃;其中,烷烃溶剂为正己烷,搅拌速度为500rpm;

[0089] (2) 向淤浆反应釜中加入氢气,氢气和乙烯摩尔比为0.02;

[0090] (3) 向淤浆反应釜中通入乙烯,并使淤浆反应釜内反应压力达到0.85MPa;

[0091] (4) 向淤浆反应釜中加入铈元素改性的负载型铬系催化剂和助催化剂进行淤浆聚合反应(其中铈元素改性的负载型铬系催化剂的用量为20mg,助催化剂的用量为3mL,助催化剂为三异丁基铝),反应3小时;聚合反应过程中通过乙烯的通入维持反应釜内压力的相对稳定,共反应乙烯486g;

[0092] (5) 放空淤浆反应釜内压力,并通过反应釜夹套水将淤浆反应釜内物料温度降至室温20℃;

[0093] (6) 从淤浆反应釜底部放出聚合反应物淤浆,经过闪蒸、离心、干燥后得到所述的氯化聚乙烯专用树脂粉末。

[0094] 实施例4得到的氯化聚乙烯专用树脂粉末的性能如下:密度为0.964g/cm³,MFR_{5kg}为0.96g/10min,堆积密度为0.39g/cm³,蜡含量为0.28%,S值为26,平均粒径为244μm。

[0095] 实施例3-4中所用的铈元素改性的负载型铬系催化剂的制备步骤如下:

[0096] a) 将负载型铬系催化剂与铈化合物充分混合后置于管式炉中,其中,所用的负载型铬系催化剂为Advent C,铈化合物为五氧化三铈。在氮气氛围下(流量50mL/min),以10℃/min升温到500℃,维持3h。后在氮气氛围下进行焙烧,焙烧温度为600℃,时间为5h,然后自然冷却,得到前驱体。

[0097] b) 氮气氛围下,步骤a)得到的前驱体在有机金属还原剂存在下进行还原反应,所得还原产物经干燥得到所述铈元素改性的负载型铬系催化剂。其中,有机金属还原剂为甲基铝氧烷,还原反应的还原温度为20℃,还原时间为1小时,以有机金属还原剂中的铝元素和负载型铬系催化剂中的铬元素计,铝/铬摩尔比为40。

[0098] 所得铈元素改性的负载型铬系催化剂中,基于铈元素改性的负载型铬系催化剂的总重量,铈元素的负载量为0.3wt%,平均粒径为14μm。

[0099] 实施例5

[0100] 实施例5按照如下工艺步骤制备氯化聚乙烯专用树脂粉末:

[0101] (1) 向淤浆反应釜中加入烷烃溶剂, 开启连续搅拌, 将反应釜升温至80℃; 其中, 烷烃溶剂为正己烷, 搅拌速度为500rpm。

[0102] (2) 向淤浆反应釜中加入氢气和 α -烯烃, 氢气和乙烯摩尔比为0.02, α -烯烃和乙烯摩尔比为0.01; 其中, α -烯烃为丁烯-1

[0103] (3) 向淤浆反应釜中通入乙烯, 并使淤浆反应釜内反应压力达到0.80MPa;

[0104] (4) 向淤浆反应釜中加入铈元素改性的负载型铬系催化剂和助催化剂进行淤浆聚合反应(其中铈元素改性的负载型铬系催化剂的用量为20mg, 助催化剂的用量为3mL, 助催化剂为三异丁基铝), 反应3小时; 聚合反应过程中通过乙烯的通入维持反应釜内压力的相对稳定, 共反应乙烯516g;

[0105] (5) 放空淤浆反应釜内压力, 并通过反应釜夹套水将淤浆反应釜内物料温度降至室温20℃;

[0106] (6) 从淤浆反应釜底部放出聚合反应物淤浆, 经过闪蒸、离心、干燥后得到所述的氯化聚乙烯专用树脂粉末。

[0107] 实施例5得到的氯化聚乙烯专用树脂粉末的性能如下: 密度为0.955g/cm³, MFR_{5kg}为1.3g/10min, 堆积密度为0.4g/cm³, 蜡含量为0.23%, S值为17, 平均粒径为252 μ m。

[0108] 实施例6

[0109] 实施例6按照如下工艺步骤制备氯化聚乙烯专用树脂粉末:

[0110] (1) 向淤浆反应釜中加入烷烃溶剂, 开启连续搅拌, 将反应釜升温至80℃; 其中, 烷烃溶剂为正己烷, 搅拌速度为500rpm。

[0111] (2) 向淤浆反应釜中加入氢气和 α -烯烃, 氢气和乙烯摩尔比为0.02, α -烯烃和乙烯摩尔比为0.01; 其中, α -烯烃为丁烯-1

[0112] (3) 向淤浆反应釜中通入乙烯, 并使淤浆反应釜内反应压力达到0.80MPa;

[0113] (4) 向淤浆反应釜中加入铈元素改性的负载型铬系催化剂和助催化剂进行淤浆聚合反应(其中铈元素改性的负载型铬系催化剂的用量为20mg, 助催化剂的用量为3mL, 助催化剂为三异丁基铝), 反应3小时; 聚合反应过程中通过乙烯的通入维持反应釜内压力的相对稳定, 共反应乙烯492g;

[0114] (5) 放空淤浆反应釜内压力, 并通过反应釜夹套水将淤浆反应釜内物料温度降至室温20℃;

[0115] (6) 从淤浆反应釜底部放出聚合反应物淤浆, 经过闪蒸、离心、干燥后得到所述的氯化聚乙烯专用树脂粉末。

[0116] 实施例6得到的氯化聚乙烯专用树脂粉末的性能如下: 密度为0.956g/cm³, MFR_{5kg}为1.3g/10min, 堆积密度为0.39g/cm³, 蜡含量为0.25%, S值为18, 平均粒径为253 μ m。

[0117] 实施例7

[0118] 实施例7按照如下工艺步骤制备氯化聚乙烯专用树脂粉末:

[0119] (1) 向淤浆反应釜中加入烷烃溶剂, 开启连续搅拌, 将反应釜升温至80℃; 其中, 烷烃溶剂为正己烷, 搅拌速度为500rpm。

[0120] (2) 向淤浆反应釜中加入氢气和 α -烯烃, 氢气和乙烯摩尔比为0.02, α -烯烃和乙烯摩尔比为0.01; 其中, α -烯烃为丁烯-1

[0121] (3) 向淤浆反应釜中通入乙烯, 并使淤浆反应釜内反应压力达到0.80MPa;

[0122] (4) 向淤浆反应釜中加入铈元素改性的负载型铬系催化剂和助催化剂进行淤浆聚合反应(其中铈元素改性的负载型铬系催化剂的用量为20mg,助催化剂的用量为3mL,助催化剂为三异丁基铝),反应3小时;聚合反应过程中通过乙烯的通入维持反应釜内压力的相对稳定,共反应乙烯266g;

[0123] (5) 放空淤浆反应釜内压力,并通过反应釜夹套水将淤浆反应釜内物料温度降至室温20℃;

[0124] (6) 从淤浆反应釜底部放出聚合反应物淤浆,经过闪蒸、离心、干燥后得到所述的氯化聚乙烯专用树脂粉末。

[0125] 实施例7得到的氯化聚乙烯专用树脂粉末的性能如下:密度为0.954g/cm³,MFR_{5kg}为2g/10min,堆积密度为0.39g/cm³,蜡含量为0.32%,S值为28,平均粒径为251μm。

[0126] 实施例8

[0127] 实施例8按照如下工艺步骤制备氯化聚乙烯专用树脂粉末:

[0128] (1) 向淤浆反应釜中加入烷烃溶剂,开启连续搅拌,将反应釜升温至80℃;其中,烷烃溶剂为正己烷,搅拌速度为500rpm。

[0129] (2) 向淤浆反应釜中加入氢气和 α -烯烃,氢气和乙烯摩尔比为0.02, α -烯烃和乙烯摩尔比为0.01;其中, α -烯烃为丁烯-1

[0130] (3) 向淤浆反应釜中通入乙烯,并使淤浆反应釜内反应压力达到0.80MPa;

[0131] (4) 向淤浆反应釜中加入铈元素改性的负载型铬系催化剂和助催化剂进行淤浆聚合反应(其中铈元素改性的负载型铬系催化剂的用量为20mg,助催化剂的用量为3mL,助催化剂为三异丁基铝),反应3小时;聚合反应过程中通过乙烯的通入维持反应釜内压力的相对稳定,共反应乙烯107g;

[0132] (5) 放空淤浆反应釜内压力,并通过反应釜夹套水将淤浆反应釜内物料温度降至室温20℃;

[0133] (6) 从淤浆反应釜底部放出聚合反应物淤浆,经过闪蒸、离心、干燥后得到所述的氯化聚乙烯专用树脂粉末。

[0134] 实施例8得到的氯化聚乙烯专用树脂粉末的性能如下:密度为0.954g/cm³,MFR_{5kg}为3.1g/10min,堆积密度为0.4g/cm³,蜡含量为0.51%,S值为31,平均粒径为247μm。

[0135] 实施例5-8中所用的铈元素改性的负载型铬系催化剂的制备步骤如下:

[0136] a) 将负载型铬系催化剂与铈化合物充分混合后置于管式炉中,其中,所用的负载型铬系催化剂为Advent C,铈化合物为三氧化二铈。在氮气氛围下(流量50mL/min),以10℃/min升温到500℃,维持3h。后在氮气氛围下进行焙烧,焙烧温度为600℃,时间为5h,然后自然冷却,得到前驱体。

[0137] b) 氮气氛围下,步骤a)得到的前驱体在有机金属还原剂存在下进行还原反应,所得还原产物经干燥得到所述铈元素改性的负载型铬系催化剂。其中,有机金属还原剂为乙氧基二乙基铝,还原反应的还原温度为20℃,还原时间为1小时,以有机金属还原剂中的铝元素和负载型铬系催化剂中的铬元素计,铝/铬摩尔比为40。

[0138] 所得铈元素改性的负载型铬系催化剂中,基于铈元素改性的负载型铬系催化剂的总重量,铈元素的负载量实施例5-8依次为0.01wt%、0.02wt%、1wt%、5wt%,平均粒径为14μm。

[0139] 对比例1

[0140] 对比例1按照如下工艺步骤制备氯化聚乙烯专用树脂粉末:

[0141] (1) 向淤浆反应釜中加入烷烃溶剂,开启连续搅拌,将反应釜升温至80℃;其中,烷烃溶剂为正己烷,搅拌速度为500rpm;

[0142] (2) 向淤浆反应釜中加入氢气,氢气和乙烯摩尔比为0.04;

[0143] (3) 向淤浆反应釜中通入乙烯,并使淤浆反应釜内反应压力达到0.75MPa;

[0144] (4) 向淤浆反应釜中加入Ziegler-Natta催化剂(Avant Z501) 20mg,反应1.5小时后放空气相组分;聚合反应过程中通过乙烯的通入维持反应釜内压力的相对稳定,共反应乙烯517g;

[0145] (5) 重新向淤浆反应釜中加入氢气和 α -烯烃,氢气和乙烯摩尔比为2.5, α -烯烃和乙烯摩尔比为0.04。其中, α -烯烃为丁烯-1;

[0146] (6) 向淤浆反应釜中通入乙烯,并使淤浆反应釜内反应压力达到0.25MPa,反应1.5小时;聚合反应过程中通过乙烯的通入维持反应釜内压力的相对稳定;

[0147] (7) 放空淤浆反应釜内压力,并通过反应釜夹套水将淤浆反应釜内物料温度降至20℃;

[0148] (8) 从淤浆反应釜底部放出聚合反应物淤浆,经过闪蒸、离心、干燥后得到所述的氯化聚乙烯专用树脂粉末。

[0149] 对比例1得到的氯化聚乙烯专用树脂粉末的性能如下:密度为0.954g/cm³,MFR_{5kg}为2.6g/10min,堆积密度为0.39g/cm³,蜡含量为2.73%,S值为27,平均粒径为367 μ m。

[0150] 对比例2(与实施例2对比)

[0151] 对比例2按照如下工艺步骤制备氯化聚乙烯专用树脂粉末:

[0152] (1) 向淤浆反应釜中加入烷烃溶剂,开启连续搅拌,将反应釜升温至80℃;其中,烷烃溶剂为正己烷,搅拌速度为500rpm。

[0153] (2) 向淤浆反应釜中加入氢气和 α -烯烃,氢气和乙烯摩尔比为0.02, α -烯烃和乙烯摩尔比为0.01;其中, α -烯烃为丁烯-1。

[0154] (3) 向淤浆反应釜中通入乙烯,并使淤浆反应釜内反应压力达到0.85MPa;

[0155] (4) 向淤浆反应釜中加入茂金属催化剂XCAT Metallocene(厂家Univation)助催化剂进行淤浆聚合反应(其中茂金属催化剂的用量为20mg,助催化剂的用量为3mL,助催化剂为三异丁基铝),反应3小时;聚合反应过程中通过乙烯的通入维持反应釜内压力的相对稳定,共反应乙烯590g;

[0156] (5) 放空淤浆反应釜内压力,并通过反应釜夹套水将淤浆反应釜内物料温度降至20℃;

[0157] (6) 从淤浆反应釜底部放出聚合反应物淤浆,经过闪蒸、离心、干燥后得到所述的氯化聚乙烯专用树脂粉末。

[0158] 对比例2得到的氯化聚乙烯专用树脂粉末的性能如下:密度为0.956g/cm³,MFR_{5kg}为1.7g/10min,堆积密度为0.41g/cm³,蜡含量为1.06%,S值为8,平均粒径为220 μ m。

[0159] 对比例3(与实施例2对比)

[0160] 对比例3按照如下工艺步骤制备氯化聚乙烯专用树脂粉末:

[0161] (1) 向淤浆反应釜中加入烷烃溶剂,开启连续搅拌,将反应釜升温至80℃;其中,烷

烃溶剂为正己烷,搅拌速度为500rpm。

[0162] (2)向淤浆反应釜中加入氢气和 α -烯烃,氢气和乙烯摩尔比为0.02, α -烯烃和乙烯摩尔比为0.01;其中, α -烯烃为丁烯-1。

[0163] (3)向淤浆反应釜中通入乙烯,并使淤浆反应釜内反应压力达到0.85MPa;

[0164] (4)向淤浆反应釜中加入铬系催化剂Advent C和助催化剂进行淤浆聚合反应(其中铬系催化剂的用量为20mg,助催化剂的用量为3mL,助催化剂为三异丁基铝),反应3小时;聚合反应过程中通过乙烯的通入维持反应釜内压力的相对稳定,共反应乙烯503g;

[0165] (5)放空淤浆反应釜内压力,并通过反应釜夹套水将淤浆反应釜内物料温度降至20°C;

[0166] (6)从淤浆反应釜底部放出聚合反应物淤浆,经过闪蒸、离心、干燥后得到所述的氯化聚乙烯专用树脂粉末。

[0167] 对比例3得到的氯化聚乙烯专用树脂粉末的性能如下:密度为0.957g/cm³,MFR_{5kg}为1.4g/10min,堆积密度为0.40g/cm³,蜡含量为0.27%,S值为8,平均粒径为249 μ m。

[0168] 实施例9

[0169] 将上述各实施例和对比例得到的氯化聚乙烯专用树脂分别按照如下工艺步骤制备氯化聚乙烯:

[0170] 将5L水及500g上述实施例或对比例制得的氯化聚乙烯专用树脂加入到反应器中,将分散剂、乳化剂和引发剂加入到反应器中,均在气相氯气(氯气过量)中于130°C下进行氯化3小时,分别得到氯化聚乙烯样品1-11,性能如下表。表中,样品1-11依次对应采用实施例1、实施例2、实施例3、实施例4、实施例5、实施例6、实施例7、实施例8、对比例1、对比例2、对比例3的氯化聚乙烯专用树脂进行反应制备得到的氯化聚乙烯样品。

[0171] 其中,所用的分散剂为聚甲基丙酸钠,乳化剂为聚乙烯吡咯烷酮,引发剂为过氧化二苯甲酰;三者的用量依次分别为14g、1g、4g。

[0172] 表:氯化聚乙烯性能测试结果

样品	氯含量/%	门尼粘度 /ML (1+4)@125°C	拉伸强度/MPa
样品 1	34.9	69	16.3
样品 2	35.3	65	16.9
样品 3	35.1	67	16.1
样品 4	35.0	68	17.2
样品 5	35.2	66	16.4
样品 6	34.9	63	16.5
样品 7	35.0	64	16.2
样品 8	35.1	62	16.1

[0173]

[0174]	样品 9	32.9	74	14.6
	样品 10	34.4	75	14.7
	样品 11	34.8	68	16.0

[0175] 从表6的结果可以看出,基于本发明方案的实施例1-8的氯化聚乙烯专用树脂制备氯化聚乙烯,在相同氯化条件下所得产品氯含量更高、拉伸强度更佳,表明生产氯化聚乙烯氯化速率快、氯分布均匀,表现出优异的生产效率及稳定性。

[0176] 由表6的结果可知,本发明的氯化聚乙烯专用树脂经氯化后,得到的氯化聚乙烯表现出了良好的门尼粘度,同时具有优异的拉伸强度,所得产品能很好的兼顾氯化聚乙烯加工性能及力学性能,具有良好的应用前景。

[0177] 本领域技术人员可以理解,在本说明书的教导之下,可对本发明做出一些修改或调整。这些修改或调整也应当在本发明权利要求所限定的范围之内。