



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102504325 A

(43) 申请公布日 2012.06.20

(21) 申请号 201110368921.X

(22) 申请日 2011.11.18

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625  
号

(72) 发明人 唐涛 邢海平

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227  
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C08J 9/14 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

发泡聚丙烯的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种发泡聚丙烯的制备方法,包括:将原料混合熔融挤出,得到发泡聚丙烯;原料包括重量比为 100 : (0.5 ~ 50) : (0.01 ~ 10) 的聚丙烯、反应助剂和引发剂;反应助剂至少包括碳五馏分;反应助剂中烯烃和烷烃的摩尔比为 1 : (2 ~ 50)。本发明直接利用碳五馏分来制备发泡聚丙烯,反应过程中碳五馏分中的烯烃起交联剂的作用,利用其双键可以将烯烃组分接枝到聚丙烯主链上,提高聚丙烯的熔体强度,改善其发泡性能。碳五馏分中的烷烃主要起到物理发泡剂的作用。该方法对于碳五馏分的综合利用率较高,实现了碳五馏分的高值化利用。此外,本发明提供的方法使用价格较为低廉的碳五馏分作为反应助剂,由此又降低了生产成本。

1. 一种发泡聚丙烯的制备方法,其特征在于,包括:  
将原料混合熔融挤出,得到发泡聚丙烯;  
所述原料包括重量比为 100 : (0.5 ~ 50) : (0.01 ~ 10) 的聚丙烯、反应助剂和引发剂;  
所述反应助剂至少包括碳五馏分;  
所述反应助剂中烯烃和烷烃的摩尔比为 1 : (2 ~ 50)。
2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述反应助剂还包括:C4 烷烃、C5 烷烃和 C6 烷烃中的一种或多种。
3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述 C4 烷烃为正丁烷和 / 或异丁烷。
4. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述 C5 烷烃为戊烷、异戊烷、新戊烷中的一种或几种。
5. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述 C6 烷烃为 2- 甲基戊烷、3- 甲基戊烷、2,3- 二甲基丁烷、2,2- 二甲基丁烷中的一种或几种。
6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述引发剂为在 170 ~ 230℃ 下半衰期为 5 秒 ~ 5 分钟的有机过氧化物和 / 或在 170 ~ 230℃ 下半衰期为 5 秒 ~ 5 分钟的偶氮类引发剂。
7. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所述引发剂为过氧化苯甲酸叔丁酯、2,5- 二甲基 -2,5- 双(过氧化叔丁基)己烷或过氧化二异丙苯。
8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,还包括:其它烯烃聚合物。
9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,还包括:其它助剂,所述其它助剂为成核剂、抗氧剂、光稳定剂、抗静电剂、阻燃剂和着色剂中的一种或多种。
10. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述熔融挤出的温度为 120℃ ~ 250℃。

## 发泡聚丙烯的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及发泡材料领域,特别涉及一种发泡聚丙烯的制备方法。

### 背景技术

[0002] 碳五馏分是由炼厂气和烃类裂解气分离得到的主要含有 C<sub>5</sub> 烃类的混合物,其在常温下为易挥发的液体。碳五馏分的组成因来源不同而异,主要包括 C<sub>5</sub> 的烷烃、烯烃、二烯烃、炔烃和环烷烃等,其中用途较多的组分包括 1-戊烯、异戊二烯、环戊二烯和间戊二烯等,其中:1-戊烯是重要的农用化学中间品;异戊二烯主要用于合成橡胶和热塑性弹性体,其还是重要的药物中间体和香料中间体;环戊二烯是脂环族石油树脂、加氢石油树脂的中间体;间戊二烯是重要的环族石油树脂和香料的中间体。

[0003] 由于碳五馏分的主要来源为石油炼厂催化裂化装置副产物和烃类裂解制乙烯副产物,其产量较大。然而,两种不同来源的 C<sub>5</sub> 馏分的组成和用途有着很大的差别。

[0004] 石油炼厂催化裂化装置来的 C<sub>5</sub> 馏分中的烯烃主要是单烯烃,在化工利用中价值较高的组分为异戊烯。烃类裂解制乙烯过程的副产 C<sub>5</sub> 馏分中利用价值较高的组分是异戊二烯、环戊二烯和间戊二烯。例如,在我国,年加工 1.2Mt 油品的催化裂解装置,每年可产生 10 ~ 15kt 碳五馏分副产物,其中异戊烷和异戊烯的含量约 35%,其余为正构的 C<sub>5</sub> 烷烃和烯烃;年加工能力 150kt 的催化重整装置,每年可产生 3 ~ 5kt 的 C<sub>5</sub> 馏分,其组成主要为正戊烷和异戊烷。又如以轻柴油为裂解原料进行裂解,年产 300kt 乙烯,同时可副产 50 ~ 60kt 裂解 C<sub>5</sub> 馏分,其中含异戊二烯约为 15% ~ 25%、环戊二烯约为 10% ~ 15%、间戊二烯约为 10% ~ 15%。

[0005] 目前,碳五馏分的主要处理方式:部分分离得到异戊二烯、环戊二烯等化工原料,其余大部分直接用作裂解炉和蒸汽锅炉的燃料。此种处理方式的缺陷在于浪费了碳五馏分的其他组分,原料综合利用水平低。加之近年来,随着我国工业发展速度的不断提升,副产品碳五馏分的产量也随之增加,因此,如何实现碳五馏分综合利用率的提升具有重大意义。

### 发明内容

[0006] 发泡聚丙烯耐高温性能优异,具有强度高、抗冲击强度高、变形小、耐腐蚀和价格低廉等优点,被广泛应用于日用品、包装、工业、农业、交通运输业等行业。

[0007] 普通聚丙烯由于其熔体强度低,因此发泡聚丙烯的制备工艺较为困难,通常需要预先对聚丙烯进行改性,或者使用价格较为昂贵的高熔体强度的聚丙烯为原料,由此也提高了生产成本。本发明考虑利用碳五馏分一步法来制备发泡聚丙烯而不需先对聚丙烯进行改性,一方面提升了碳五馏分的综合利用率,另一方面也降低了发泡聚丙烯的生产成本。

[0008] 有鉴于此,本发明提供一种发泡聚丙烯的制备方法,包括:

[0009] 将原料混合熔融挤出,得到发泡聚丙烯;

[0010] 所述原料包括重量比为 100 : (0.5 ~ 50) : (0.01 ~ 10) 的聚丙烯、反应助剂和

引发剂；

[0011] 所述反应助剂至少包括碳五馏分；

[0012] 所述反应助剂中烯烃和烷烃的摩尔比为 1 : (2 ~ 50)。

[0013] 优选的,所述反应助剂还包括:C4 烷烃、C5 烷烃和 C6 烷烃中的一种或多种。

[0014] 优选的,所述 C4 烷烃为正丁烷和 / 或异丁烷。

[0015] 优选的,所述 C5 烷烃为戊烷、异戊烷、新戊烷中的一种或几种。

[0016] 优选的,所述 C6 烷烃为 2- 甲基戊烷、3- 甲基戊烷、2,3- 二甲基丁烷、2,2- 二甲基丁烷中的一种或几种。

[0017] 优选的,所述引发剂为在 170 ~ 230℃ 下半衰期为 5 秒 ~ 5 分钟的有机过氧化物和 / 或在 170 ~ 230℃ 下半衰期为 5 秒 ~ 5 分钟的偶氮类引发剂。

[0018] 优选的,所述引发剂为过氧化苯甲酸叔丁酯、2,5- 二甲基 -2,5- 双(过氧化叔丁基)己烷或过氧化二异丙苯。

[0019] 优选的,还包括:其它烯烃聚合物。

[0020] 优选的,还包括:其它助剂,所述其它助剂为成核剂、抗氧剂、光稳定剂、抗静电剂、阻燃剂和着色剂中的一种或多种。

[0021] 优选的,所述熔融挤出的温度为 120℃ ~ 250℃。

[0022] 本发明提供一种发泡聚丙烯的制备方法,其为将原料混合熔融挤出,得到发泡聚丙烯;原料包括重量比为 100 : (0.5 ~ 50) : (0.01 ~ 10) 的聚丙烯、反应助剂和引发剂;反应助剂至少包括碳五馏分,反应助剂中烯烃和烷烃的摩尔比为 1 : (2 ~ 50)。本发明考虑使用碳五馏分作为反应助剂来制备发泡聚丙烯,发泡过程中,碳五馏分中的烯烃起交联剂的作用,其双键可以接枝到聚丙烯主链上,提高聚丙烯的熔体强度,改善其发泡性能。碳五馏分中的烷烃主要起到物理发泡剂的作用。同时,本发明控制反应助剂中烯烃和烷烃的摩尔比为 1 : (2 ~ 50),以使制备发泡聚丙烯时聚丙烯熔体具有合适的粘度,易于进行发泡。

[0023] 相对于现有的碳五馏分的处理方法,该方法对于碳五馏分的综合利用率较高,其产品为发泡聚丙烯,具有较高的经济价值,由此也实现了碳五馏分的高值化。相对于现有的发泡聚丙烯的制备方法,本发明提供的方法使用价格较为低廉的普通聚丙烯作为反应原料和价格较为低廉的碳五馏分作为反应助剂,一步制备出发泡聚丙烯,降低聚丙烯发泡材料制备难度的同时又降低了生产成本。综上所述,采用本发明提供的上述方法制备发泡聚丙烯,在提高碳五馏分综合利用率的同时降低了发泡聚丙烯的生产成本。

### 具体实施方式

[0024] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0025] 本发明实施例公开了一种发泡聚丙烯的制备方法,包括:

[0026] 将原料混合熔融挤出,得到发泡聚丙烯;

[0027] 所述原料包括重量比为 100 : (0.5 ~ 50) : (0.01 ~ 10) 的聚丙烯、反应助剂和引发剂;

[0028] 所述反应助剂至少包括碳五馏分；

[0029] 所述反应助剂中烯烃和烷烃的摩尔比为 1 : (2 ~ 50)。

[0030] 本发明是直接利用碳五馏分作为反应助剂制备发泡聚丙烯,制备过程中,碳五馏分中的烯烃起交联剂的作用,其双键可以接枝到聚丙烯主链上,提高聚丙烯的熔体强度,改善其发泡性能。碳五馏分中的烷烃主要起到物理发泡剂的作用。

[0031] 为了使制备时聚丙烯熔体具有合适的粘度,易于进行发泡,本发明需要控制反应助剂中烯烃和烷烃的摩尔比为 1 : (2 ~ 50),优选为 1 : (5 ~ 40),更优选为 1 : (5 ~ 20)。反应助剂中若烷烃过多,则可能导致发泡过程中熔体强度过低,泡孔易塌陷;反应助剂中若烯烃过多,则易造成聚丙烯粘度过大,发泡剂用量少,发泡困难,严重时甚至无法发泡。

[0032] 碳五馏分的组成因来源不同而异,为了保证反应助剂中烯烃和烷烃的比例,本领域技术人员可以向碳五馏分中加入烷烃来调节反应助剂中烯烃和烷烃的比例。本发明中优选加入 C4 烷烃、C5 烷烃和 C6 烷烃中的一种或多种。

[0033] 其中,C4 烷烃优选为正丁烷和 / 或异丁烷。C5 烷烃优选为戊烷、异戊烷、新戊烷中的一种或几种。C6 烷烃优选为 2- 甲基戊烷、3- 甲基戊烷、2,3- 二甲基丁烷、2,2- 二甲基丁烷中的一种或几种。

[0034] 为调节发泡聚丙烯产品柔韧性,本发明还优选向原料中加入其它烯烃聚合物,所述其它烯烃聚合物是指除去聚丙烯之外的烯烃聚合物,加入的烯烃聚合物优选为低密度聚乙烯 (LDPE)、高密度聚乙烯 (HDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、茂金属线性低密度聚乙烯 (mLLDPE)、乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 (EVA)、聚烯烃弹性体 (POE)、苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物 (SBS)、三元乙丙橡胶 (EPDM) 中的一种或几种。本领域技术人员可以根据期望产品的性能选择具体的烯烃聚合物类型,例如,为了增加发泡聚丙烯材料的柔软性,加入 POE 弹性体。烯烃聚合物的加入量优选不超过聚丙烯的 50%,优选为聚丙烯含量的 1% ~ 50%。

[0035] 同时,本发明为了改善发泡聚丙烯产品的力学、抗氧化性、稳定性、抗静电性、阻燃性和着色等方面的性能,本发明还优选向原料中加入其它助剂,其它助剂相应的可以为成核剂、抗氧化剂、光稳定剂、抗静电剂、阻燃剂和着色剂中的一种或多种。

[0036] 上述助剂中,成核剂优选为滑石粉、柠檬酸、碳酸钠、碳酸钙、二氧化硅、蒙脱土、高岭土和二氧化钛中的一种或几种。抗氧化剂优选为抗氧化剂 B215、2215、1010 中的一种或几种。光稳定剂优选为炭黑、氧化锌、二氧化钛,二苯甲酮类、水杨酸类、苯并三唑类、受阻胺类衍生物中的一种或几种。抗静电剂可以为阳离子抗静电剂、阴离子抗静电剂或非离子抗静电剂如乙氧基化脂肪族烷基胺。

[0037] 原料中引发剂的作用在于引发交联。本发明采用的引发剂优选为 170 ~ 230℃ 下半衰期为 5 秒 ~ 5 分钟的有机过氧化物和 / 或在 170 ~ 230℃ 下半衰期为 5 秒 ~ 5 分钟的偶氮类引发剂。更优选为过氧化苯甲酸叔丁酯 (TBPB)、2,5- 二甲基 -2,5- 双 ( 过氧化叔丁基 ) 己烷 (DHBP) 或过氧化二异丙苯 (DCP)。

[0038] 制备过程中,将上述原料送入挤出机中混合熔融挤出,上述熔融挤出发泡过程可以在双螺杆挤出机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机串联单螺杆挤出机或两台串联式单螺杆挤出机中进行。熔融挤出的温度优选设为 120℃ ~ 250℃,作为优选方案,本发明设置加料段的温度为 120 ~ 190℃,熔融段温度为 180 ~ 230℃,反应段温度为 180 ~ 250℃,挤出段温度为 120 ~ 200℃,模头温度为 50 ~ 180℃。

[0039] 原料中的聚丙烯可以采用均聚聚丙烯或共聚聚丙烯,得到的产品可以为发泡聚丙烯片材、发泡聚丙烯板材或发泡聚丙烯珠粒。

[0040] 由上述方案可知,本发明直接利用碳五馏分一步法来制备发泡聚丙烯,制备过程中碳五馏分中的烯烃起交联剂的作用,其双键可以接枝到聚丙烯主链上,提高聚丙烯的熔体强度,改善其发泡性能。碳五馏分中的烷烃主要起到物理发泡剂的作用。相对于现有的碳五馏分的处理方法,该方法碳五馏分的综合利用率较高,其产品发泡聚丙烯具有较高的经济价值,由此也实现了碳五馏分的高值化。相对于现有的发泡聚丙烯的制备方法,本发明提供的方法使用价格较为低廉的普通聚丙烯作为原料和价格较为低廉的碳五馏分作为反应助剂,一步制备出发泡聚丙烯,降低聚丙烯发泡材料制备难度的同时又减少了生产成本。综上所述,采用本发明提供的上述方法制备发泡聚丙烯,在提高碳五馏分综合利用率的同时降低了发泡聚丙烯的生产成本。

[0041] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的发泡聚丙烯的制备方法进行描述。本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0042] 实施例 1

[0043] 向碳五馏分中加入正戊烷至烯烃和烷烃的摩尔比为 1 : 10,得到反应助剂;

[0044] 取 100 重量份熔融指数为 2.2g/10min 的均聚聚丙烯粉料、10 重量份的上述反应助剂、0.3 重量份的 DMBP、0.2 重量份抗氧剂 B215 和 0.5 重量份成核剂滑石粉,均匀混合后得到原料;

[0045] 将上述原料加入到双螺杆挤出机中熔融挤出,设置加料段温度为 150℃,熔融段温度为 230℃,反应段温度为 230℃,挤出段温度为 190℃,口模温度 160℃,片材口模。熔融挤出后得到发泡倍率为 10 倍,泡孔直径为 100 ~ 300 微米的发泡聚丙烯片材。

[0046] 实施例 2

[0047] 向碳五馏分中加入正己烷至烯烃和烷烃的摩尔比为 1 : 20,得到反应助剂;

[0048] 取 100 重量份的熔融指数为 0.8g/10min 共聚聚丙烯粉料、20 重量份的上述反应助剂、20 重量份的 POE 弹性体、0.3 重量份的 TBPB、0.2 重量份抗氧剂 1010 和 0.5 重量份的成核剂二氧化硅,均匀混合后得到原料;

[0049] 将上述原料加入到单螺杆挤出机中熔融挤出,设置加料段温度为 150℃,熔融段温度为 230℃,反应段温度为 230℃,挤出段温度为 200℃,口模温度 130℃,片材口模,熔融挤出后得到发泡倍率为 30 倍,泡孔直径为 500 ~ 800 微米的发泡聚丙烯片材。

[0050] 实施例 3

[0051] 向碳五馏分中加入异戊烷至烯烃和烷烃的摩尔比为 1 : 30,得到反应助剂;

[0052] 取 100 重量份熔融指数为 0.8g/10min 的共聚聚丙烯粉料、10 重量份的 EPDM、30 重量份的上述反应助剂、0.5 重量份的 TBPB、0.2 重量份抗氧剂 B215、0.2 重量份的光稳定剂 770 和 0.5 重量份的成核剂滑石粉,均匀混合后得到原料;

[0053] 将上述原料加入到两台串联式单螺杆挤出机中熔融挤出,设置加料段温度为 180℃,熔融段温度为 220℃,反应段温度为 240℃,挤出段温度为 180℃,口模温度 120℃,板材口模,熔融挤出后得到发泡倍率为 20 倍,泡孔直径为 300 ~ 500 微米,厚度为 2 厘米的发泡聚丙烯板材。

[0054] 实施例 4

[0055] 向碳五馏分中加入 3-甲基戊烷至烯烃和烷烃的摩尔比为 1 : 5, 得到反应助剂;

[0056] 取 100 重量份的熔融指数为 4.2g/10min 的均聚聚丙烯粉料、20 重量份的上述反应助剂、1 重量份的 DHP、0.2 重量份抗氧剂 B215、0.5 重量份的抗静电剂 N,N-二羟乙基十八胺和 0.5 重量份的滑石粉, 均匀混合后得到原料;

[0057] 将上述原料加入到双螺杆串联单螺杆挤出机中熔融挤出, 设置加料段温度为 150℃, 熔融段温度为 230℃, 反应段温度为 230℃, 挤出段温度为 190℃, 口模温度 140℃, 喷丝口模, 熔融挤出后得到发泡倍率为 20 倍, 泡孔直径为 300 ~ 500 微米的, 直径为 5 毫米的圆丝, 经切粒得到发泡聚丙烯珠粒。

[0058] 实施例 5

[0059] 向碳五馏分中加入正丁烷至烯烃和烷烃的摩尔比为 1 : 20, 得到反应助剂;

[0060] 取 100 重量份熔融指数为 4.2g/10min 的均聚聚丙烯、0.5 重量份的 DCP、0.2 重量份抗氧剂 B215、5 重量份的阻燃剂六溴环十二烷和 2 重量份的滑石粉, 均匀混合后得到原料;

[0061] 将上述原料加入到单螺杆挤出机中熔融挤出, 设置加料段温度为 150℃, 熔融段温度为 230℃, 反应段温度为 230℃, 挤出段温度为 190℃, 口模温度 120℃, 片材口模, 在螺杆熔融段注入 20 重量份上述反应助剂, 熔融挤出发泡, 得到发泡倍率为 30 倍, 泡孔直径为 300 ~ 500 微米, 厚度为 5 毫米的发泡聚丙烯片材。

[0062] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以对本发明进行若干改进和修饰, 这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0063] 对所公开的实施例的上述说明, 使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的, 本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下, 在其它实施例中实现。因此, 本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例, 而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。