



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107207661 B

(45) 授权公告日 2020.11.10

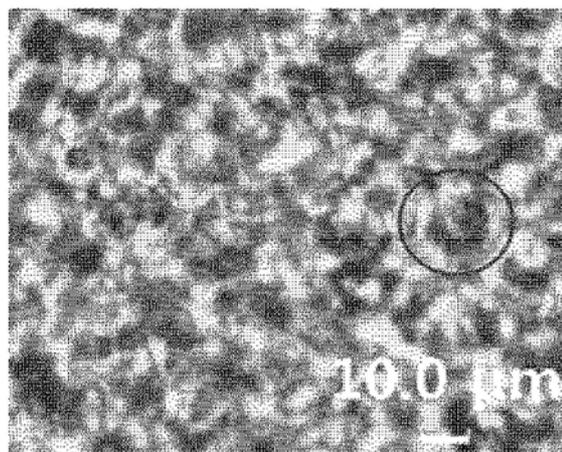
- (21) 申请号 201680007527.4
(22) 申请日 2016.04.12
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 107207661 A
(43) 申请公布日 2017.09.26
(30) 优先权数据
 10-2015-0051831 2015.04.13 KR
 10-2016-0038476 2016.03.30 KR
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2017.07.27
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/KR2016/003848 2016.04.12
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02016/167548 KO 2016.10.20
(73) 专利权人 LG化学株式会社
 地址 韩国首尔
(72) 发明人 承裕泽 宣淳浩 曹裕 崔二永
 李琪树
(74) 专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司 11225
 代理人 钱程 师杨
(51) Int.Cl.
 C08F 210/16 (2006.01)
 C08F 210/14 (2006.01)
 C08F 4/6592 (2006.01)
(56) 对比文件
 CN 106687487 A, 2017.05.17
 CN 101679551 A, 2010.03.24
 KR 20150015789 A, 2015.02.11
 审查员 陈思源
 权利要求书3页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

具有优异的加工性能和表面特性的乙烯/ α -烯烃共聚物

(57) 摘要

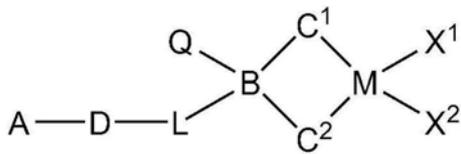
本发明涉及一种乙烯/ α -烯烃共聚物。根据本发明的乙烯/ α -烯烃共聚物具有优异的加工性能和表面特性,因此可用于制造各种产品。



1. 一种乙烯/ α -烯烃共聚物,其具有:
 50,000至150,000g/mol的重均分子量,
 3至8的分子量分布Mw/Mn,
 0.940至0.970g/cm³的密度,
 根据ASTM D 1238在190°C,2.16kg的负荷下测定的熔体流动指数MFR_{2.16}为4至8,
 20 μ m以下的球晶直径,以及
 6分钟以下的在123°C下测定的半结晶时间,

其中,通过在一种或多种由以下化学式1表示的第一金属茂化合物;以及一种或多种选自以下化学式3至5表示的化合物的第二金属茂化合物的存在下使乙烯和 α -烯烃聚合来制备所述乙烯/ α -烯烃共聚物:

[化学式1]



在化学式1中,

A为氢、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀烷基芳基、C₇₋₂₀芳基烷基、C₁₋₂₀烷氧基、C₂₋₂₀烷氧基烷基、C₃₋₂₀杂环烷基或C₅₋₂₀杂芳基;

D为-O-、-S-、-N(R)-或-Si(R)(R')-,其中R和R'彼此相同或不同,并且各自独立地为氢、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基或C₆₋₂₀芳基;

L为C₁₋₁₀直链或支链亚烷基;

B为碳、硅或锆;

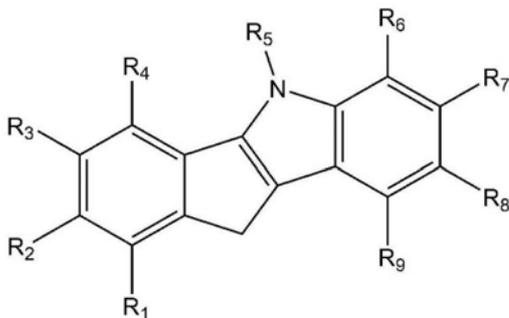
Q为氢、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀烷基芳基或C₇₋₂₀芳基烷基;

M为第4族过渡金属;

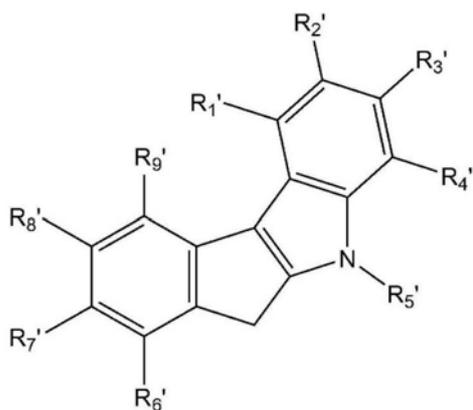
X¹和X²彼此相同或不同,并且各自独立地为卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₆₋₂₀芳基、硝基、酰氨基、C₁₋₂₀烷基甲硅烷基、C₁₋₂₀烷氧基或C₁₋₂₀磺酸盐基;

C¹和C²彼此相同或不同,并且各自独立地由以下化学式2a、2b或2c之一表示,排除C¹和C²均为化学式2c的情况,

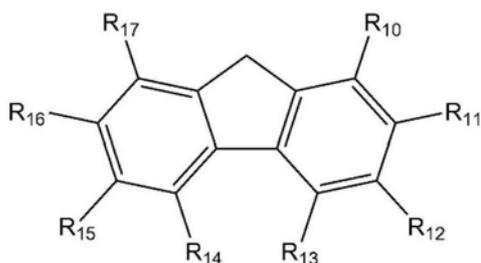
[化学式2a]



[化学式2b]

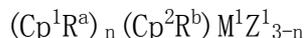


[化学式2c]



在化学式2a、2b和2c中， R_1 至 R_{17} 和 R_1' 至 R_9' 彼此相同或不同，并且各自独立地为氢、卤素、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{1-20} 烷基甲硅烷基、 C_{1-20} 甲硅烷基烷基、 C_{1-20} 烷氧基甲硅烷基、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{6-20} 芳基、 C_{7-20} 烷基芳基或 C_{7-20} 芳基烷基，并且相邻的两个或多个 R_{10} 至 R_{17} 彼此连接形成取代或未取代的脂肪环或芳香环；

[化学式3]



在化学式3中，

M^1 是第4族过渡金属；

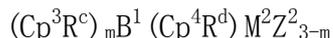
Cp^1 和 Cp^2 彼此相同或不同，并且各自独立地为选自环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢-1-茚基以及芴基中的任一种，所述环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢-1-茚基以及芴基可被具有1至20个碳原子的烃取代；

R^a 和 R^b 彼此相同或不同，并且各自独立地为氢、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{2-20} 烷氧基烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{6-10} 芳氧基、 C_{2-20} 烯基、 C_{7-40} 烷基芳基、 C_{7-40} 芳基烷基、 C_{8-40} 芳基烯基或 C_{2-10} 炔基；

Z^1 为卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{7-40} 烷基芳基、 C_{7-40} 芳基烷基、 C_{6-20} 芳基、取代或未取代的 C_{1-20} 烷撑基、取代或未取代的氨基、 C_{2-20} 烷基烷氧基或 C_{7-40} 芳基烷氧基；

n 为1或0；

[化学式4]



在化学式4中，

M^2 是第4族过渡金属；

Cp^3 和 Cp^4 彼此相同或不同，并且各自独立地为选自环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢-1-茚基以及芴基中的任一种，所述环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢-1-茚基以及芴基可被具有1至20个碳原子的烃取代；

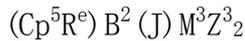
R^c 和 R^d 彼此相同或不同,并且各自独立地为氢、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{2-20} 烷氧基烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{6-10} 芳氧基、 C_{2-20} 烯基、 C_{7-40} 烷基芳基、 C_{7-40} 芳基烷基、 C_{8-40} 芳基烯基或 C_{2-10} 炔基;

Z^2 为卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{7-40} 烷基芳基、 C_{7-40} 芳基烷基、 C_{6-20} 芳基、取代或未取代的 C_{1-20} 烷撑基、取代或未取代的氨基、 C_{2-20} 烷基烷氧基或 C_{7-40} 芳基烷氧基;

B^1 为使 Cp^3R^c 环与 Cp^4R^d 环交联或者使一个 Cp^4R^d 环与 M^2 交联的含自由基的碳、锆、硅、磷或氮原子中的至少一种,它们的组合;

m 为1或0;

[化学式5]



在化学式5中,

M^3 为第4族过渡金属;

Cp^5 为选自环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢-1-茚基以及芴基中的任一种,所述环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢-1-茚基以及芴基可被具有1至20个碳原子的烃取代;

R^e 为氢、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{2-20} 烷氧基烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{6-10} 芳氧基、 C_{2-20} 烯基、 C_{7-40} 烷基芳基、 C_{7-40} 芳基烷基、 C_{8-40} 芳基烯基或 C_{2-10} 炔基;

Z^3 为卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{7-40} 烷基芳基、 C_{7-40} 芳基烷基、 C_{6-20} 芳基、取代或未取代的 C_{1-20} 烷撑基、取代或未取代的氨基、 C_{2-20} 烷基烷氧基或 C_{7-40} 芳基烷氧基;

B^2 为使 Cp^5R^e 环与 J 交联的含自由基的碳、锆、硅、磷或氮原子中的至少一种,或它们的组合;

J 为选自 NR^f 、 O 、 PR^f 以及 S 中的任一种,并且 R^f 为 C_{1-20} 烷基、芳基、取代的烷基或取代的芳基。

2. 根据权利要求1所述的乙烯/ α -烯烃共聚物,

其中,所述乙烯/ α -烯烃共聚物的聚合物链聚集成束以形成片晶,并且所述球晶由所述片晶的三维生长来确定。

3. 根据权利要求1所述的乙烯/ α -烯烃共聚物,

其中,在123°C下测定的半结晶时间为5分钟以下。

4. 根据权利要求1所述的乙烯/ α -烯烃共聚物,

其中, $MFRR_{5/2.16}$ 为3至8,

其中,所述 $MFRR_{5/2.16}$ 为根据ASTM D 1238,在190°C,5kg负荷下测定的熔体流动指数除以在190°C,2.16kg负荷下测定的熔体流动指数的值。

5. 根据权利要求1所述的乙烯/ α -烯烃共聚物,

其中,所述 α -烯烃为选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯以及1-二十碳烯中的一种或多种。

具有优异的加工性能和表面特性的乙烯/ α -烯烃共聚物

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2015年4月13日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2015-0051831号和于2016年3月30日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2016-0038476号的优先权的权益,其全部内容通过引用并入本文。

[0003] 本发明涉及具有优异的加工性能和表面特性的乙烯/ α -烯烃共聚物。

背景技术

[0004] 烯烃聚合催化剂体系可以分为齐格勒-纳塔和金属茂催化剂体系,并且已经根据其特性开发出这两种高活性催化剂体系。自二十世纪五十年代开发以来,齐格勒-纳塔催化剂已被广泛应用于现有的商业工艺。然而,由于齐格勒-纳塔催化剂是多活性位点催化剂,其中多个活性位点混合,所以具有聚合物的分子量分布宽的特点。此外,由于共聚单体的组成分布不均匀,因此存在保证所需物理性质的问题。

[0005] 同时,金属茂催化剂包含主要成分为过渡金属化合物的主催化剂与主要成分为铝的有机金属化合物助催化剂的组合。这种催化剂是单位点催化剂,它是一种均相络合催化剂,并且取决于单位点特性,提供了具有窄分子量分布和共聚单体组成分布均匀的聚合物。通过改变催化剂的配体结构和聚合条件,金属茂催化剂具有可以控制所得聚合物的立构规整性、共聚性质、分子量、结晶度等的特性。

[0006] 美国专利第5,914,289号公开了一种使用被分别负载在载体上的金属茂催化剂来控制聚合物的分子量和分子量分布的方法。然而,需要大量的溶剂和长时间来制备该负载型催化剂,而且在各个载体上负载金属茂催化剂的工艺繁琐。

[0007] 韩国专利申请第10-2003-0012308号公开了一种通过在具有活化剂的载体上负载双核金属茂催化剂和单核金属茂催化剂从而改变反应器中催化剂的组合并进行聚合,以此来控制聚合物的分子量分布的方法。然而,该方法对于同时实现各催化剂的性质存在限制。此外,其缺点在于金属茂催化剂部分脱离催化剂的所负载的成分而导致在反应器中结垢。

[0008] 因此,为了克服上述缺点,需要开发通过容易制备具有优异活性的负载型混杂金属茂催化剂来制备具有所需物理性质的烯烃聚合物的方法。

[0009] 另一方面,通过在低压下使用聚合催化剂使乙烯和 α -烯烃共聚来生产线性低密度聚乙烯。因此,这是一种具有窄分子量分布和一定长度的短链分支,而没有长链分支的树脂。该线性低密度聚乙烯膜除了一般聚乙烯的性质以外,还具有高强度和断裂伸长率,并且显示出优异的撕裂强度、落锤冲击强度等。这已导致拉伸膜、重叠膜等使用的增加,而这些膜难以应用现有的低密度聚乙烯或高密度聚乙烯。

[0010] 然而,使用1-丁烯或1-己烯作为共聚单体的线性低密度聚乙烯主要在单气相反应器或单环流淤浆反应器中制备,并且与使用1-辛烯共聚单体的方法相比具有高生产率。然而,这些产品在催化剂技术和工艺技术方面存在局限性。因此,它们的问题在于它们的物理性质比使用1-辛烯共聚单体时差很多,分子量分布窄,导致加工性能差。已经进行了许多研

究来改善这些缺陷。

[0011] 美国专利第4,935,474号描述了一种通过使用两种或更多种金属茂化合物制备具有宽分子量分布的聚乙烯的方法。美国专利第6,828,394号公开了一种通过使用包含差的共聚单体引入催化剂化合物和好的共聚单体引入催化剂化合物的催化剂体系,制备加工性能优异且特别适用于膜的聚乙烯的方法。此外,美国专利第6,841,631号和美国专利第6,894,128号描述了通过使用包含至少两种金属化合物的金属茂型催化剂制备具有双峰或多峰分子量分布的聚乙烯,因此可将其用于如膜、吹塑和成型,以及管材的各种应用中。然而,尽管这些产品具有改善的加工性能,但是仍然存在单位颗粒内每分子量分散状态不均匀的问题,因此即使在相对良好的挤出条件下,挤出的外观也是粗糙的,且物理性质不稳定。

[0012] 鉴于上述情况,一直需要生产具有物理性能和加工性能之间平衡的优质产品。特别是进一步需要具有优异加工性能的聚乙烯共聚物。

发明内容

[0013] [技术问题]

[0014] 为了解决现有技术的问题,本发明的目的是提供具有优异的耐环境应力开裂性(environmental stress cracking resistance)的乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0015] [技术方案]

[0016] 为了达到上述目的,本发明提供了满足以下条件的乙烯/ α -烯烃共聚物:

[0017] 50,000至150,000的重均分子量(g/mol),

[0018] 3至8的分子量分布(Mw/Mn),

[0019] 0.940至0.970的密度(g/cm³),

[0020] 20 μ m以下的球晶直径,以及

[0021] 6分钟以下的在123 $^{\circ}$ C下测定的半结晶时间。

[0022] 乙烯/ α -共聚物为半结晶聚合物,而且这些聚合物的表面特性主要受晶体结构的影响。大多数聚合物链不是线性伸展的,而是以短距离折叠的形状存在。这些折叠的链聚集成束以形成片晶,而球晶是通过片晶(lamellar)的三维生长形成。特别地,该球晶对聚合物的表面特性有很大的影响。减小球晶尺寸可赋予聚合物更好的表面特性。

[0023] 球晶的结构受聚合物的分子量、分子量分布、共聚单体的量和共聚单体分布等各种因素的影响。通常,已知当聚合物的分子量增加并且共聚单体的量增加时,球晶的尺寸减小。然而,在这种情况下,熔体指数、密度等增加,因此不能生产具有期望性质的聚合物。

[0024] 另一方面,聚合物的结晶速度与聚合物的加工性能有关,结晶速度越快,聚合物的加工越有利。此外,如果结晶速度高,则晶体的尺寸可以小型化,因此可以减小球晶的尺寸。

[0025] 在这方面,本发明的特征在于,使用稍后描述的催化剂在乙烯/ α -烯烃共聚物中诱导LCB(长链分支)的产生,从而减小球晶的尺寸并提高结晶速度。具体地,根据本发明的乙烯/ α -烯烃共聚物的特征在于,球晶的直径为20 μ m以下,在123 $^{\circ}$ C下测定的半结晶时间为6分钟以下,优选为5分钟以下。

[0026] 如在下文描述的本发明的实施方式中,通过用显微镜等观察乙烯/ α -烯烃共聚物的表面,可以测定球晶的直径。具体来讲,乙烯/ α -烯烃共聚物在190 $^{\circ}$ C下完全熔融,然后以10 $^{\circ}$ C/分钟的速度达到结晶温度后,测定球晶的直径。这里,球晶的直径是根据球晶的生长

各个球晶重叠时的尺寸。

[0027] 另外,使用差示扫描量热法(DSC)测量半结晶时间,其是在乙烯/ α -烯烃共聚物在190°C下完全熔化,然后淬灭(80°C/min)直到结晶温度(123°C)并保持1小时之后出现的热量峰值一半时的时间。

[0028] 根据本发明的一个实施方式,与不使用稍后描述的催化剂以在乙烯/ α -烯烃共聚物中诱导LCB(长链分支)的产生时的情形相比,当使用稍后描述的催化剂在乙烯/ α -烯烃共聚物中诱导LCB(长链分支)的产生时,球晶的尺寸明显很小,并且半结晶速度明显快于具有相同分子量的乙烯/ α -烯烃共聚物的半结晶速度。

[0029] 此外,优选地,乙烯/ α -烯烃共聚物的MFRR_{2.16}(根据ASTM D 1238在190°C,2.16kg的负荷下测定的熔体流动指数)为0.5至10,更优选为4至8。

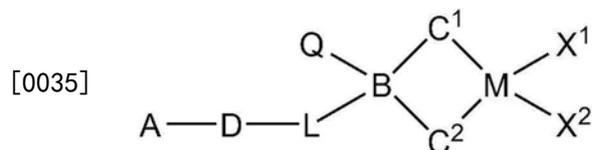
[0030] 此外,优选地,乙烯/ α -烯烃共聚物的MFRR_{5/2.16}(根据ASTM D 1238,在190°C,5kg负荷下测定的熔体流动指数除以在190°C,2.16kg负荷下测定的熔体流动指数的值)为3至8,更优选为3至4。

[0031] 在根据本发明的乙烯/ α -烯烃共聚物中, α -烯烃单体的具体实例包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-二十碳烯等,也可以使用它们中的两种以上。优选地,可以使用1-丁烯作为 α -烯烃单体。

[0032] 在乙烯/ α -烯烃共聚物中,作为共聚单体的 α -烯烃的含量没有特别限定,可以根据共聚物的用途、目的等适当选择。更具体地,其可以大于0mol%且小于99mol%。

[0033] 可以使用金属茂催化剂制备如上所述的乙烯/ α -烯烃共聚物。可以使用的金属茂催化剂可以是一种或多种由以下化学式1表示的第一金属茂化合物;以及一种或多种选自以下化学式3至5表示的化合物的第二金属茂化合物的混合物:

[0034] [化学式1]



[0036] 在化学式1中,

[0037] A为氢、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀烷基芳基、C₇₋₂₀芳基烷基、C₁₋₂₀烷氧基、C₂₋₂₀烷氧基烷基、C₃₋₂₀杂环烷基或C₅₋₂₀杂芳基;

[0038] D为-O-、-S-、-N(R)-或-Si(R)(R')-,其中R和R'彼此相同或不同,并且各自独立地为氢、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基或C₆₋₂₀芳基;

[0039] L为C₁₋₁₀直链或支链亚烷基;

[0040] B为碳、硅或锆;

[0041] Q为氢、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀烷基芳基或C₇₋₂₀芳基烷基;

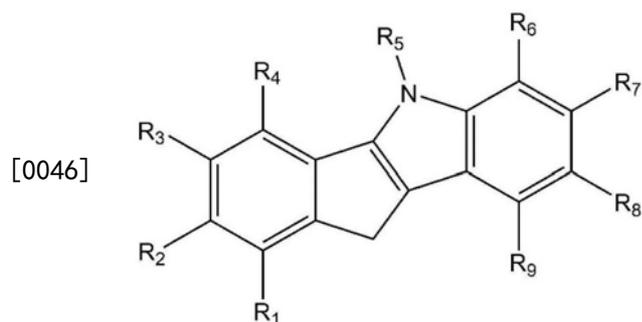
[0042] M为第4族过渡金属;

[0043] X¹和X²彼此相同或不同,并且各自独立地为卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₆₋₂₀芳基、硝基、酰氨基、C₁₋₂₀烷基甲硅烷基、C₁₋₂₀烷氧基或C₁₋₂₀磺酸盐基(sulfonate);

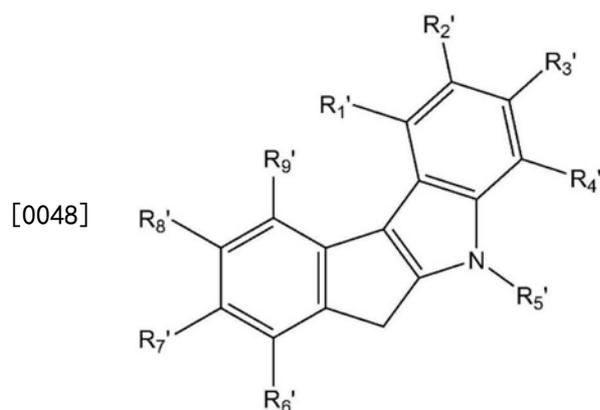
[0044] C¹和C²彼此相同或不同,并且各自独立地由以下化学式2a、2b或2c之一表示,条件

是排除C¹和C²均为化学式2c的情况，

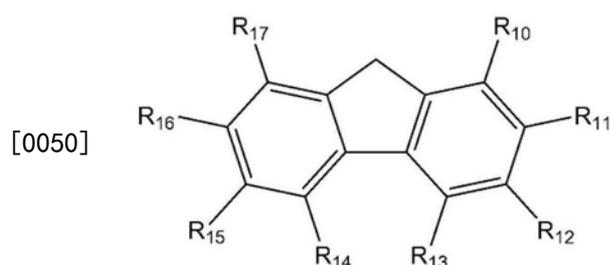
[0045] [化学式2a]



[0047] [化学式2b]



[0049] [化学式2c]



[0051] 在化学式2a、2b和2c中，R₁至R₁₇和R₁'至R₉'彼此相同或不同，并且各自独立地为氢、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₁₋₂₀烷基甲硅烷基、C₁₋₂₀甲硅烷基烷基、C₁₋₂₀烷氧基甲硅烷基、C₁₋₂₀烷氧基、C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀烷基芳基或C₇₋₂₀芳基烷基，并且相邻的两个或多个R₁₀至R₁₇彼此连接形成取代或未取代的脂肪环或芳香环；

[0052] [化学式3]

[0053] $(Cp^1R^a)_n(Cp^2R^b)M^1Z^{1-3-n}$

[0054] 在化学式3中，

[0055] M¹是第4族过渡金属；

[0056] Cp¹和Cp²彼此相同或不同，并且各自独立地为选自环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢-1-茚基以及茚基中的任一种，所述环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢-1-茚基以及茚基可被具有1至20个碳原子的烃取代；

[0057] R^a和R^b彼此相同或不同，并且各自独立地为氢、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基、C₂₋₂₀烷氧基烷基、C₆₋₂₀芳基、C₆₋₁₀芳氧基、C₂₋₂₀烯基、C₇₋₄₀烷基芳基、C₇₋₄₀芳基烷基、C₈₋₄₀芳基烯基或C₂₋₁₀

炔基；

[0058] Z^1 为卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{7-40} 烷基芳基、 C_{7-40} 芳基烷基、 C_{6-20} 芳基、取代或未取代的 C_{1-20} 烷撑基、取代或未取代的氨基、 C_{2-20} 烷基烷氧基或 C_{7-40} 芳基烷氧基；

[0059] n 为1或0；

[0060] [化学式4]

[0061] $(Cp^3R^c)_m B^1 (Cp^4R^d) M^2 Z^2_{3-m}$

[0062] 在化学式4中，

[0063] M^2 是第4族过渡金属；

[0064] Cp^3 和 Cp^4 彼此相同或不同，并且各自独立地为选自环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢-1-茚基以及芴基中的任一种，所述环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢-1-茚基以及芴基可被具有1至20个碳原子的烃取代；

[0065] R^c 和 R^d 彼此相同或不同，并且各自独立地为氢、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{2-20} 烷氧基烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{6-10} 芳氧基、 C_{2-20} 烯基、 C_{7-40} 烷基芳基、 C_{7-40} 芳基烷基、 C_{8-40} 芳基烯基或 C_{2-10} 炔基；

[0066] Z^2 为卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{7-40} 烷基芳基、 C_{7-40} 芳基烷基、 C_{6-20} 芳基、取代或未取代的 C_{1-20} 烷撑基、取代或未取代的氨基、 C_{2-20} 烷基烷氧基或 C_{7-40} 芳基烷氧基；

[0067] B^1 为使 Cp^3R^c 环与 Cp^4R^d 环交联或者使一个 Cp^4R^d 环与 M^2 交联的含自由基的碳、锆、硅、磷或氮原子中的至少一种，它们的组合；

[0068] m 为1或0；

[0069] [化学式5]

[0070] $(Cp^5R^e) B^2 (J) M^3 Z^3_2$

[0071] 在化学式5中，

[0072] M^3 为第4族过渡金属；

[0073] Cp^5 为选自环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢-1-茚基以及芴基中的任一种，所述环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢-1-茚基以及芴基可被具有1至20个碳原子的烃取代；

[0074] R^e 为氢、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{2-20} 烷氧基烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{6-10} 芳氧基、 C_{2-20} 烯基、 C_{7-40} 烷基芳基、 C_{7-40} 芳基烷基、 C_{8-40} 芳基烯基或 C_{2-10} 炔基；

[0075] Z^3 为卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{7-40} 烷基芳基、 C_{7-40} 芳基烷基、 C_{6-20} 芳基、取代或未取代的 C_{1-20} 烷撑基、取代或未取代的氨基、 C_{2-20} 烷基烷氧基或 C_{7-40} 芳基烷氧基；

[0076] B^2 为使 Cp^5R^e 环与 J 交联的含自由基的碳、锆、硅、磷或氮原子中的至少一种，或它们的组合；

[0077] J 为选自 NR^f 、 O 、 PR^f 以及 S 中的任一种，并且 R^f 为 C_{1-20} 烷基、芳基、取代的烷基或取代的芳基。

[0078] 化学式1、3、4和5的取代基将更具体地描述如下。

[0079] C_{1-20} 烷基包括直链或支链烷基，其具体实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基等，但不限于此。

[0080] C_{2-20} 烯基包括直链或支链烯基，其具体实例包括烯丙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基等，但不限于此。

[0081] C_{6-20} 芳基包括单环或稠环型芳基，其具体实例包括苯基、联苯基、萘基、菲基、芴基

等,但不限于此。

[0082] C₅₋₂₀杂芳基包括单环或稠环型杂芳基,其具体实例包括咪唑基、吡啶基、喹啉、异喹啉、噻吩基、呋喃基、咪唑、噁唑基、噻唑基、三嗪、四氢吡喃基、四氢呋喃基等,但不限于此。

[0083] C₁₋₂₀烷氧基包括甲氧基、乙氧基、苯氧基、环己氧基等,但不限于此。

[0084] 第4族过渡金属的实例包括钛、锆、钪等,但不限于此。

[0085] 化学式2a、2b和2c中的R₁至R₁₇和R₁'至R₉'各自独立地为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、苯基、卤素、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基甲基、甲氧基或乙氧基,但不限于此。

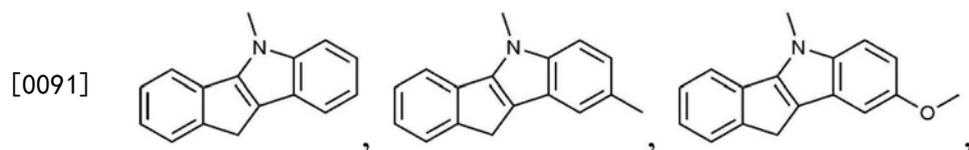
[0086] 化学式1中的L更优选为直链或支链C₄₋₈亚烷基,但不限于此。此外,所述亚烷基可以被C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基或C₆₋₂₀芳基取代或未被取代。

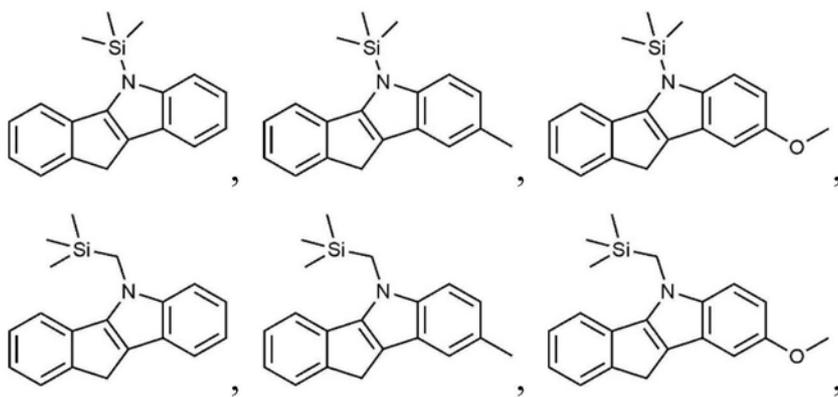
[0087] 此外,化学式1中的A优选为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、甲氧基甲基、叔丁氧基甲基、1-乙氧基乙基、1-甲基-1-甲氧基乙基、四氢吡喃基或四氢呋喃基,但不限于此。

[0088] 此外,化学式1中的B优选为硅,但不限于此。

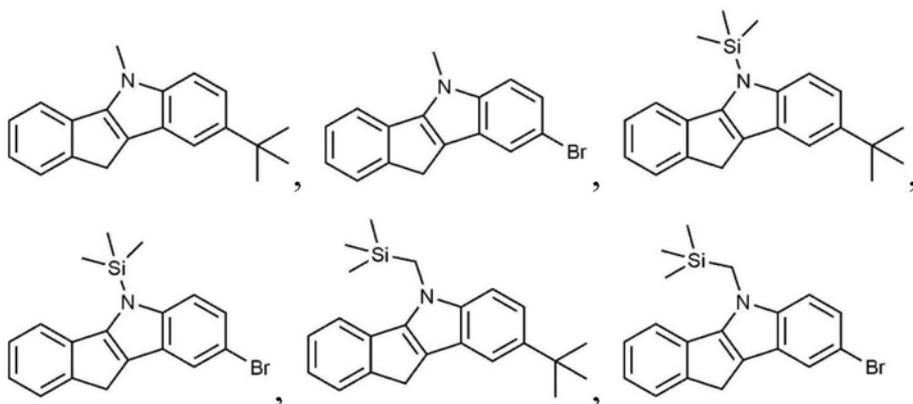
[0089] 化学式1的第一金属茂化合物形成茚并吡啉衍生物和/或芴衍生物经由桥交联的结构,并且具有可以在配体结构中用作路易斯碱的非共用电子对,从而即使被负载在载体的具有路易斯酸性质的表面上时也显示出高聚合活性。此外,通过包含富电子的茚并吡啉基和/或芴基而活性高,并且由于配体适当的空间位阻和电子效应,不仅氢反应性低,而且即使在氢的存在下仍保持高活性。此外,聚合物链的β-氢(茚并吡啉衍生物的氮原子在这里生长)通过氢键而变稳定,以抑制β-氢消除,从而聚合形成超高分子量烯烃聚合物。

[0090] 根据本发明的一个实施方式,由化学式2a表示的化合物的具体实例可以包括由以下结构式中的任一个表示的化合物,但本发明不限于此。

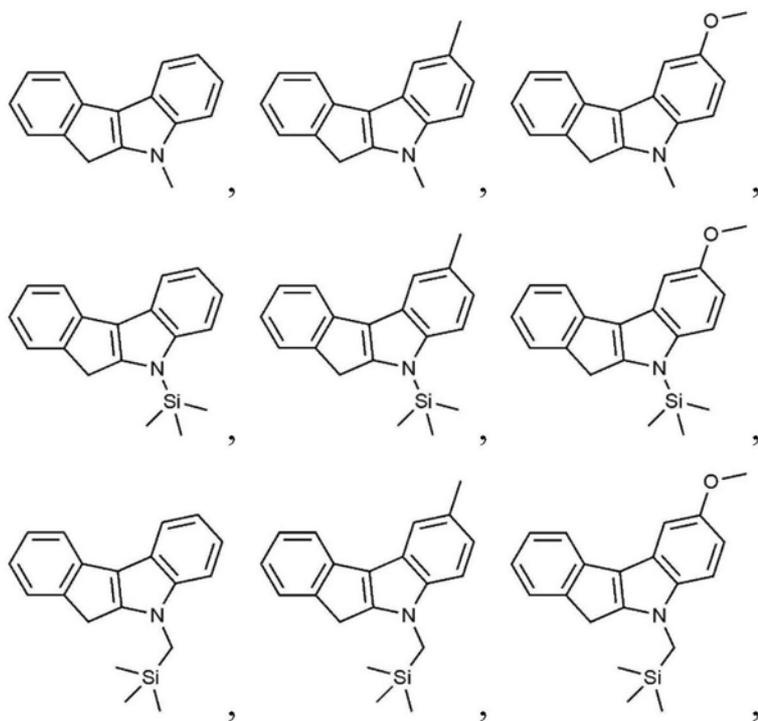




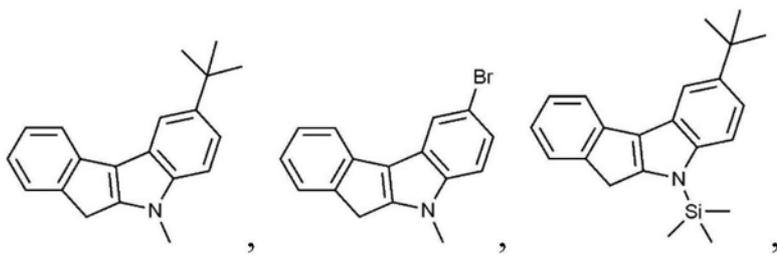
[0092]



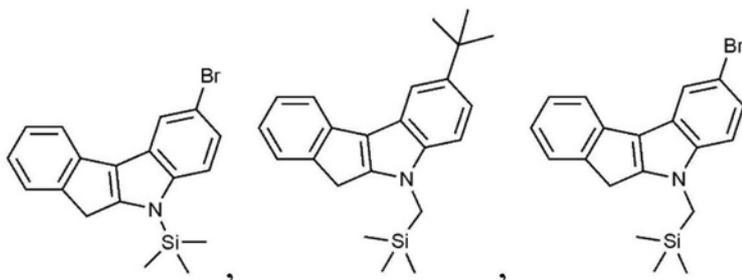
[0093] 根据本发明的一个实施方式,由化学式2b表示的化合物的具体实例可以包括由以下结构式之一表示的化合物,但本发明不限于此。



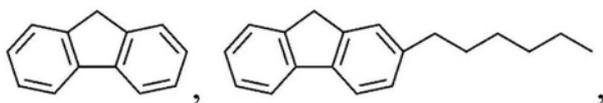
[0094]



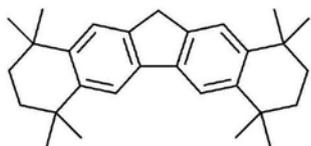
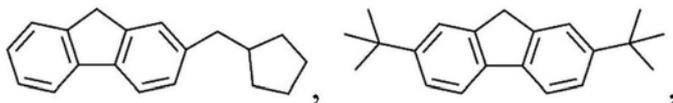
[0095]



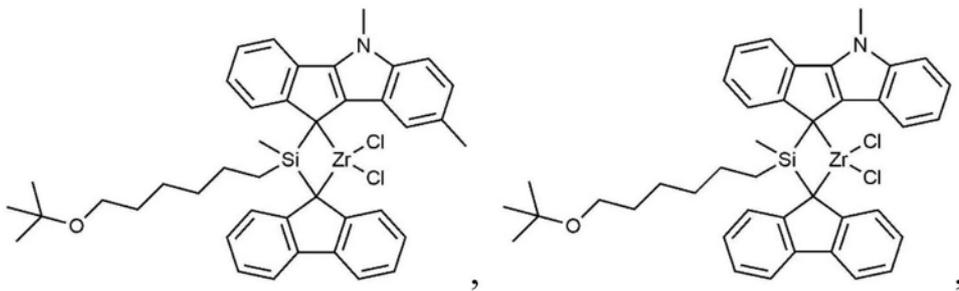
[0096] 根据本发明的一个实施方式,由化学式2c表示的化合物可以包括由以下结构式之一表示的化合物,但本发明不限于此。



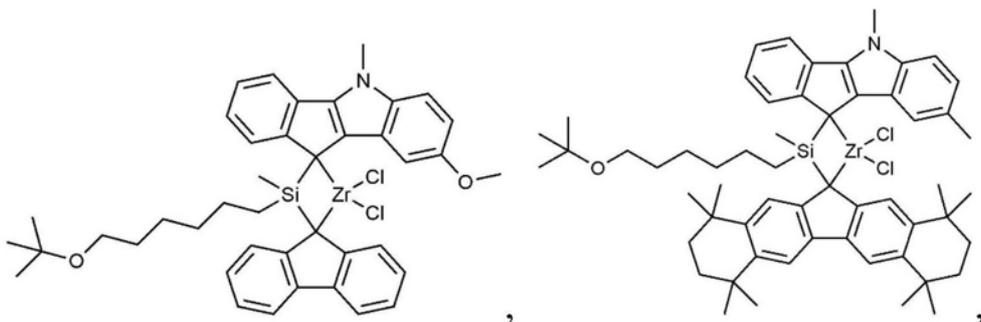
[0097]



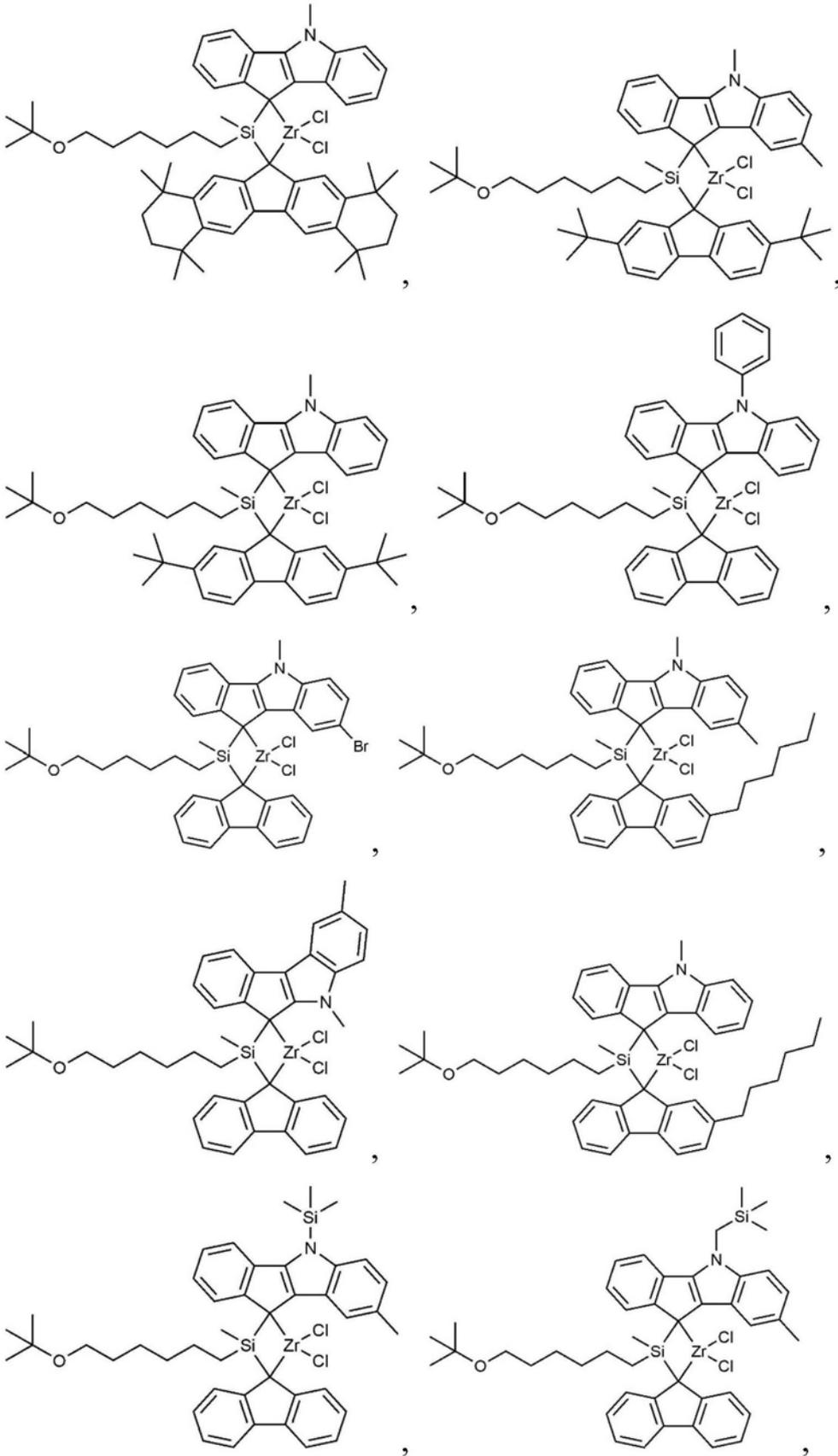
[0098] 根据本发明的一个实施方式,由化学式1表示的第一金属茂化合物的具体实例可以包括由以下结构式之一表示的化合物,但不限于此。

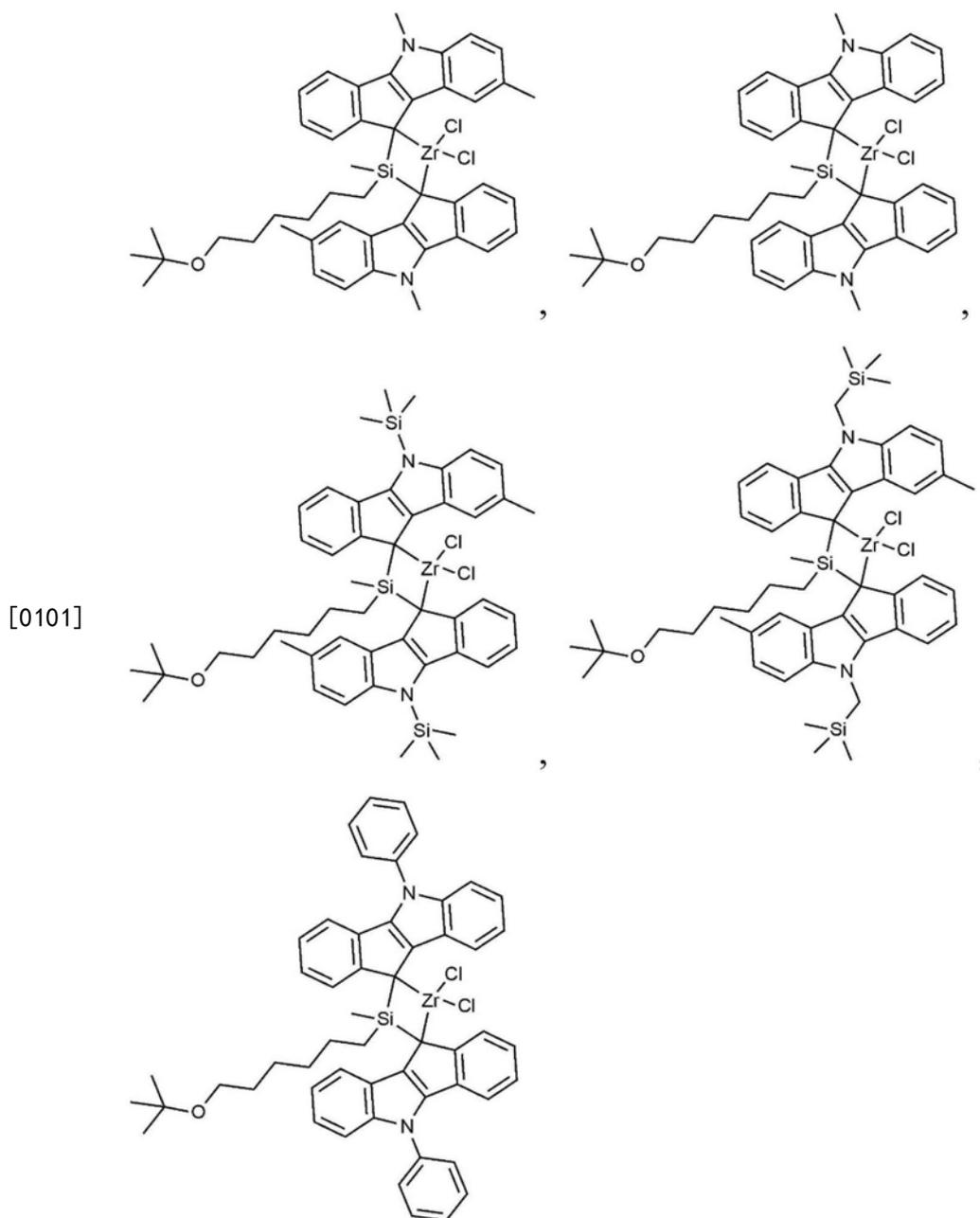


[0099]



[0100]

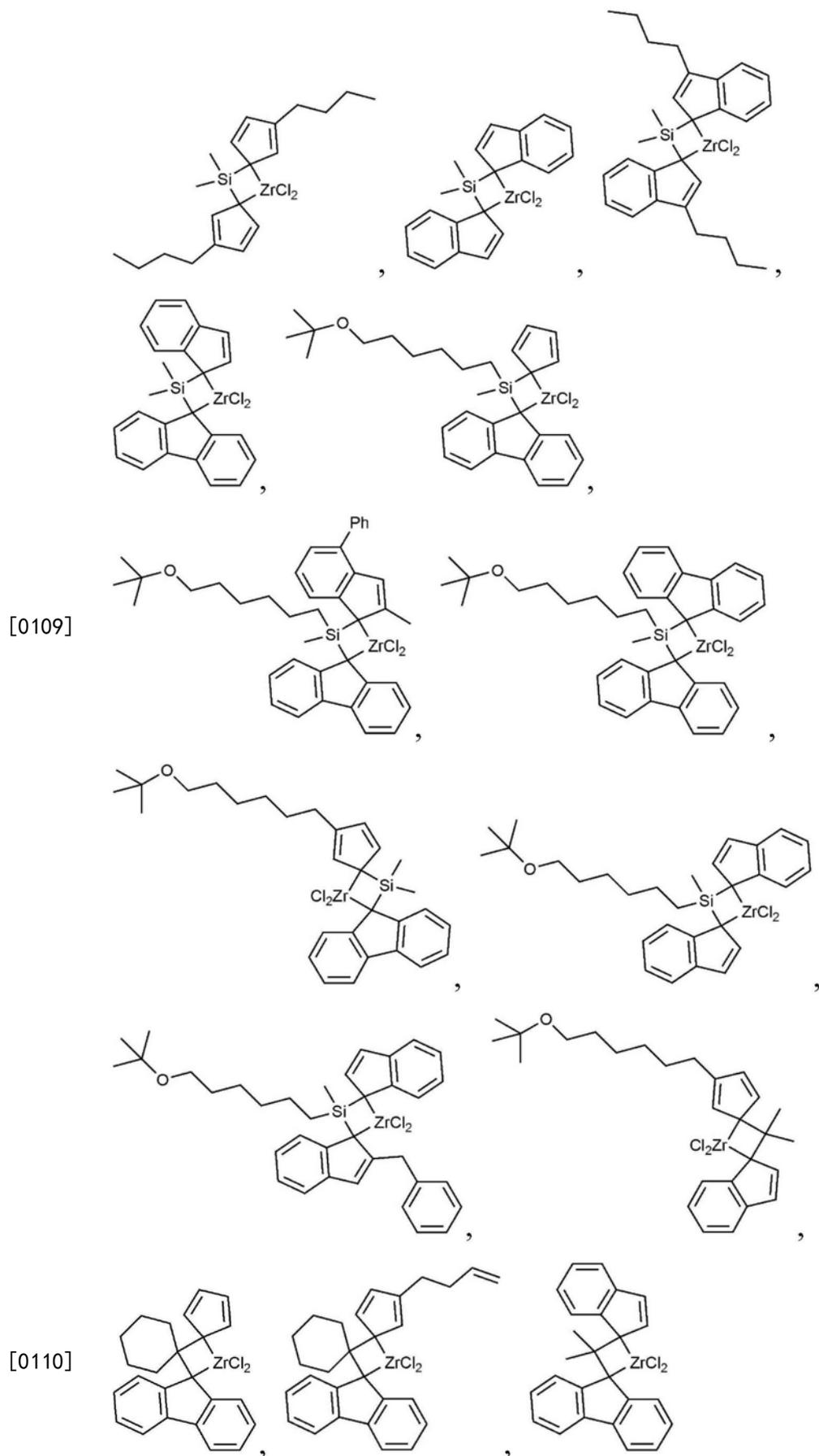




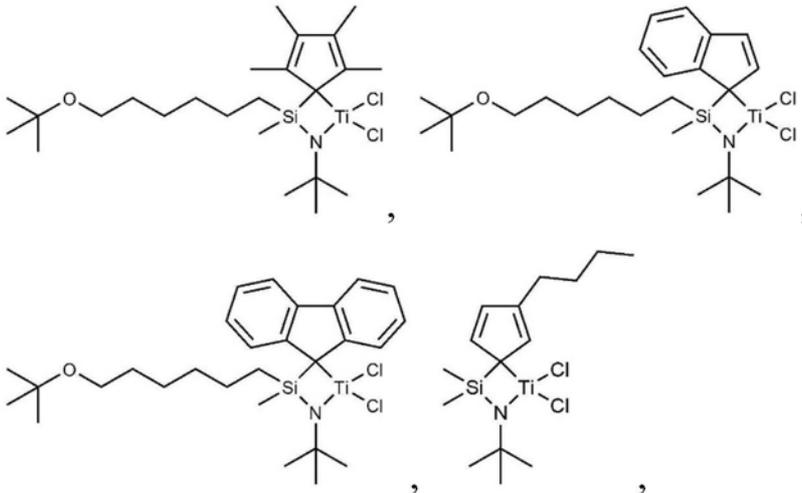
[0102] 化学式1的第一金属茂化合物具有优异的活性并能聚合具有高分子量的乙烯/ α -烯烃共聚物。特别是即使以负载在载体上的状态使用也能够表现出高的聚合活性,因此可以制造具有超高分子量的乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0103] 此外,即使聚合反应在氢的存在下进行以便产生同时具有高分子量和宽分子量分布的乙烯/ α -烯烃共聚物,根据本发明的化学式1的第一金属茂化合物仍显示出低的氢反应性,因此仍然可以以高活性聚合具有超高分子量的乙烯/ α -烯烃共聚物。因此,即使将其与具有不同特性的催化剂用作混合物,也可以制备满足高分子量特性的乙烯/ α -烯烃共聚物而不降低活性,从而容易制备具有宽分子量分布的乙烯/ α -烯烃共聚物同时含有具有高分子量的乙烯/ α -烯烃共聚物。

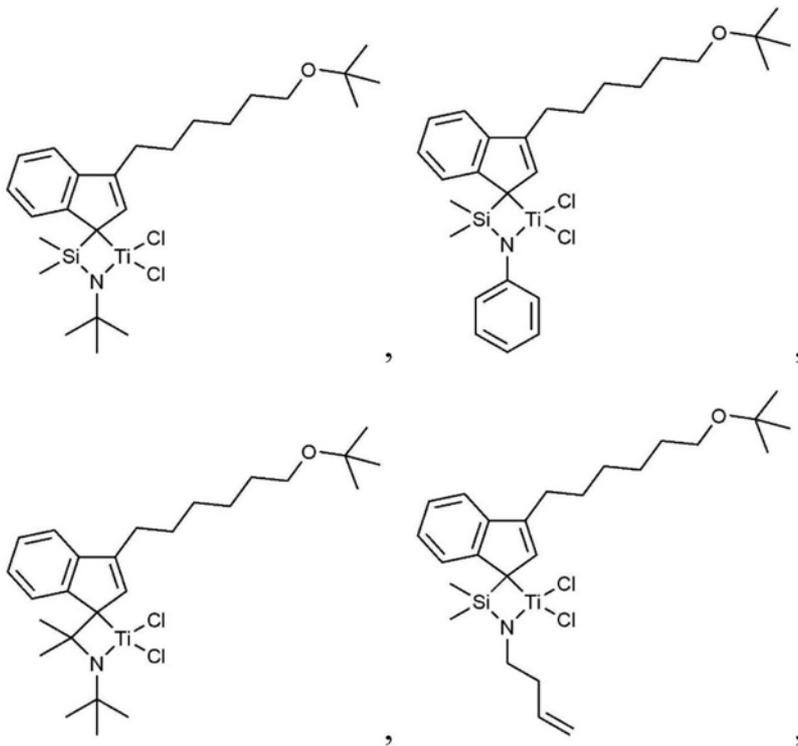
[0104] 化学式1的第一金属茂化合物可以通过以下方法制备:经由桥联化合物连接茚并吡啉衍生物和/或茚衍生物制备配体化合物,然后在其中引入金属前体化合物进行金属化。



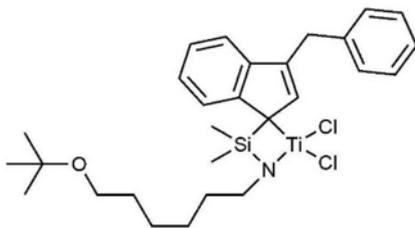
此。



[0112]



[0113]



[0114] 用于本发明的金属茂催化剂可以是以下所述的一种金属茂催化剂,在该金属茂催化剂中,由化学式1表示的第一金属茂化合物中的至少一种和选自化学式3至5表示的化合物中的第二金属茂化合物中的至少一种与助催化剂化合物一起被负载在载体上。

[0115] 此外,负载型金属茂催化剂可以诱导LCB(长链分支)在待制备的乙烯/ α -烯烃共聚物中的产生。

[0116] 在根据本发明的负载型金属茂催化剂中,用于活化金属茂化合物而负载在载体上

的助催化剂为含有第13族金属的有机金属化合物,只要其在一般金属茂催化剂存在下可用于使烯烃聚合,则对其没有特别限定。

[0117] 具体来讲,助催化剂化合物可以包括以下化学式6的含铝第一助催化剂和以下化学式7的含硼第二助催化剂中的至少一种。

[0118] [化学式6]

[0119] $-[Al(R_{18})-O]_k-$

[0120] 在化学式6中, R_{18} 各自独立地为卤素、卤素取代或未取代的具有1至20个碳原子数的烃基,且k为2以上的整数,

[0121] [化学式7]

[0122] $T^+[BG_4]^-$

[0123] 在化学式7中, T^+ 为+1价多原子离子,B是+3价氧化态的硼,G各自独立地选自氢化物、二烷基酰胺基、卤化物、醇盐、芳氧基、烃基、卤化碳基和卤素取代的烃基,其中G具有20个以下的碳原子,条件是G在一个或更少位置为卤化物。

[0124] 通过使用如上所述的第一和第二助催化剂,最终制备的聚烯烃可以具有更均匀的分子量分布,同时可以提高聚合活性。

[0125] 化学式6的第一助催化剂可以是其中重复单元组合成线形、环形或网状的基于烷基铝氧烷的化合物。第一助催化剂的具体实例包括甲基铝氧烷(MAO)、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、丁基铝氧烷等。

[0126] 此外,化学式7的第二助催化剂可以是三取代的铵盐、二烷基铵盐或三取代的磷酸盐型硼酸盐化合物。第二助催化剂的具体实例包括三取代铵盐形式的基于硼酸盐的化合物,例如三甲基铵四苯基硼酸盐、甲基双十八烷基铵四苯基硼酸盐、三乙基铵四苯基硼酸盐、三丙基铵四苯基硼酸盐、三(正丁基)铵四苯基硼酸盐、甲基十四烷基十八烷基铵四苯基硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四苯基硼酸盐、N,N-二乙基苯铵四苯基硼酸盐、N,N-二甲基(2,4,6-三甲基苯铵)四苯基硼酸盐、三甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐、甲基双十四烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐、甲基双十八烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐、三乙基铵四(五氟苯基)硼酸盐、三丙基铵四(五氟苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、三(仲丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二乙基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基(2,4,6-三甲基苯铵)四(五氟苯基)硼酸盐、三甲基铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、三乙基铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、三丙基铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、二甲基(叔丁基)铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、N,N-二乙基苯铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐或N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐等;二烷基铵盐形式的基于硼酸盐的化合物,例如双十八烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐、双十四烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐或二环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐;或者三取代磷盐形式的基于硼酸盐的化合物,例如三苯基磷四(五氟苯基)硼酸盐、甲基双十八烷基磷四(五氟苯基)硼酸盐或三(2,6-二甲基苯基)磷四(五氟苯基)硼酸盐。

[0127] 在根据本发明的负载型金属茂催化剂中,由化学式1表示的第一金属茂化合物或由化学式3至5表示的第二金属茂化合物所含的全部过渡金属与载体的质量比可以为1:10至1:1000。当以上述质量比的范围内包含载体和金属茂化合物时,可以提供最佳形状。助催

化剂化合物与载体的质量比可以为1:1至1:100。

[0128] 在根据本发明的负载型金属茂催化剂中,作为载体,可以使用在其表面含有羟基的载体,优选可以使用表面被干燥并除去水分,并具有高反应性羟基和硅氧烷基的载体。

[0129] 例如,可以使用在高温下干燥的氧化硅、氧化硅-氧化铝、氧化硅-氧化镁等,它们通常可以含有氧化物、碳酸盐、硫酸盐和硝酸盐,如 Na_2O 、 K_2CO_3 、 BaSO_4 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 。

[0130] 载体的干燥温度优选为200℃至800℃,更优选为300℃至600℃,最优选为300℃至400℃。如果载体的干燥温度低于200℃,则保留太多水分,以致表面上的水分与助催化剂反应。如果干燥温度高于800℃,则载体表面上的孔隙彼此结合而减少了表面积,并且在表面上许多羟基损失,仅留下硅氧烷基团。因此,由于与助催化剂的反应性位点减少而不是优选的。

[0131] 载体表面上羟基的量优选为0.1mmol/g至10mmol/g,更优选为0.5mmol/g至5mmol/g。可以根据载体的制备方法和条件,或干燥条件(如温度、时间、真空度、喷雾干燥等)来控制载体表面上羟基的量。

[0132] 如果羟基的量小于0.1mmol/g,则与助催化剂的反应位点减少。如果羟基的量超过10mmol/g,除了载体颗粒表面上存在的羟基以外,还可能由水分引起,因此是不期望的。

[0133] 另一方面,可以通过在上述负载型金属茂催化剂的存在下使乙烯和 α -烯烃聚合来制备根据本发明的乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0134] 可以通过使用连续淤浆聚合反应器、环流淤浆反应器、气相反应器或溶液反应器使乙烯和 α -烯烃共聚来进行聚合反应。

[0135] 聚合温度可以为约25℃至约500℃,优选约25℃至约200℃,更优选约50℃至约150℃。此外,聚合压力可以为约1Kgf/cm²至约100Kgf/cm²,优选约1Kgf/cm²至约50Kgf/cm²,更优选约5Kgf/cm²至约30Kgf/cm²。

[0136] 可以将负载型金属茂催化剂在具有5至12个碳原子的脂肪族烃溶剂(如戊烷、己烷、庚烷、壬烷、癸烷及其异构体),芳香族烃溶剂(如甲苯和苯)或者被氯原子取代的烃溶剂(如二氯甲烷和氯苯)中溶解或稀释之后将其注入。优选在用少量的烷基铝处理以除去作为催化剂毒物的少量水、空气等后,使用溶剂。也可以使用额外的助催化剂来进行。

[0137] 可以使用主要聚合低分子量聚合物链的化学式3至5的催化剂和主要聚合高分子量聚合物链的化学式1的催化剂,通过使乙烯和 α -烯烃单体共聚来制备根据本发明的乙烯/ α -烯烃共聚物。由于这两种或更多种催化剂之间的相互作用,可以获得在分子量区域包含较高含量的聚合物链的聚合物,同时整体上具有宽的分子量分布。

[0138] 有益效果

[0139] 根据本发明的乙烯/ α -烯烃共聚物具有优异的加工性能和表面特性,因此可用于各种产品。

附图说明

[0140] 图1示出了在本发明的一个实施例中制备的聚合物的球晶的观察图像。

[0141] 图2和图3示出了在本发明的对比实施例中制备的聚合物的球晶的观察图像。

具体实施方式

[0142] 下文中,为了更好地理解本发明,提供优选的实施例。然而,这些实施例仅用于说明目的,本发明不受这些实施例的限制。

[0143] 制备实施例1

[0144] 步骤1) 配体化合物的制备

[0145] 将2g芴溶于5mL MTBE和100mL己烷中,并在干冰/丙酮浴中滴加5.5mL 2.5M n-BuLi的己烷溶液,并在室温下搅拌过夜。将3.6g (6-(叔丁氧基)己基)二氯(甲基)硅烷溶解在50mL己烷中,并在干冰/丙酮浴下30分钟内转移芴-Li浆液,并在室温下搅拌过夜。同时,将5,8-二甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶(12mmol, 2.8g)溶于60mL THF中,并在干冰/丙酮浴下滴加5.5mL 2.5M n-BuLi的己烷溶液并在室温下搅拌过夜。对芴和(6-(叔丁氧基)己基)二氯(甲基)硅烷的反应溶液进行NMR检验以确认反应完成,然后在干冰/丙酮浴下转移5,8-二甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-Li溶液。将混合物在室温下搅拌过夜。反应后,用乙醚/水萃取反应混合物,并用MgSO₄除去有机层中的剩余水分,得到配体化合物(Mw 597.90, 12mmol),通过¹H-NMR证实产生两种异构体。

[0146] ¹H NMR (500MHz, d₆-苯): -0.30~-0.18 (3H, d), 0.40 (2H, m), 0.65~1.45 (8H, m), 1.12 (9H, d), 2.36~2.40 (3H, d), 3.17 (2H, m), 3.41~3.43 (3H, d), 4.17~4.21 (1H, d), 4.34~4.38 (1H, d), 6.90~7.80 (15H, m)

[0147] 步骤2) 金属茂化合物的制备

[0148] 将7.2g (12mmol) 在步骤1中合成的配体化合物溶解在50mL二乙醚中,并在干冰/丙酮浴下滴加11.5mL的2.5M n-BuLi己烷溶液,并在室温下搅拌过夜。将混合物真空干燥,得到具有棕色颜色的粘性油。将该油溶解在甲苯中,得到浆液。准备ZrCl₄(THF)₂,并向其中加入甲苯(50mL)以制备浆液。在干冰/丙酮浴下转移ZrCl₄(THF)₂(50mL)的甲苯浆液。随着混合物在室温下搅拌过夜,颜色变为紫色。过滤反应溶液以除去LiCl。将滤液真空干燥除去甲苯,向其加入己烷,并超声处理该混合物1小时。过滤浆液,得到6g具有深紫色的金属茂化合物(Mw 758.02, 7.92mmol, 产率66mol%)作为滤出的固体。通过¹H-NMR观察到两种异构体。

[0149] ¹H NMR (500MHz, CDCl₃): 1.19 (9H, d), 1.71 (3H, d), 1.50~1.70 (4H, m), 1.79 (2H, m), 1.98~2.19 (4H, m), 2.58 (3H, s), 3.38 (2H, m), 3.91 (3H, d), 6.66~7.88 (15H, m)

[0150] 制备实施例2

[0151] 按照Tetrahedron Lett. 2951 (1988) 描述的方法,使用6-氯己醇制备叔丁基-0-(CH₂)₆-Cl,然后与NaCp反应得到叔丁基-0-(CH₂)₆-C₅H₅(产率60%,沸点80°C/0.1mmHg)。

[0152] 此外,在-78°C下将叔丁基-0-(CH₂)₆-C₅H₅溶于THF中,向其缓慢加入n-BuLi,将混合物升温至室温,然后反应8小时。再次在-78°C的温度下,将由此制备的锂盐溶液缓慢加入到ZrCl₄(THF)₂(1.70g, 4.50mmol)/THF(30mL)的悬浮液中,并使混合物在室温下进一步反应6小时。

[0153] 所有挥发性物质在真空下干燥,并将己烷溶剂加入到所得油状液体物质中,然后过滤。将滤液真空干燥,加入己烷以在低温(-20°C)下诱导沉淀。将所得沉淀物在低温下过滤,得到为白色固体的[tBu-0-(CH₂)₆-C₅H₄]₂ZrCl₂化合物(产率92%)。

[0154] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): 6.28 (t, J=2.6Hz, 2H), 6.19 (t, J=2.6Hz, 2H), 3.31 (t, 6.6Hz, 2H), 2.62 (t, J=8Hz), 1.7-1.3 (m, 8H), 1.17 (s, 9H) .

[0155] ^{13}C NMR (CDCl_3): 135.09, 116.66, 112.28, 72.42, 61.52, 30.66, 30.61, 30.14, 29.18, 27.58, 26.00.

[0156] 制备实施例3

[0157] 步骤1) 载体的干燥

[0158] 将氧化硅 (Grace Davison公司制造的SYLOPOL 948) 在真空状态下400℃的温度下脱水15小时。

[0159] 步骤2) 负载型载体的制备

[0160] 将10g步骤1的干燥氧化硅引入到另外加入100mL甲苯的玻璃反应器中并搅拌。向其中加入50mL的10重量%的甲基铝氧烷 (MAO) /甲苯溶液,并在40℃下搅拌下使混合物缓慢反应。此后,将反应溶液用足量的甲苯洗涤以除去未反应的铝化合物,并在减压下除去剩余的甲苯。再向其中加入100mL甲苯,一起加入了溶解在甲苯中的0.25mmol的制备实施例1中制备的金属茂催化剂,并反应1小时。反应完成后,加入溶解在甲苯中的0.25mmol的制备实施例2中制备的金属茂催化剂,并进一步反应1小时。反应完成后,停止搅拌,通过层分离除去甲苯,向其中加入1.0mmol的苯铵硼酸盐 (N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐,AB),并搅拌1小时。然后在50℃下减压除去甲苯,得到负载型催化剂。

[0161] 实施例1: 乙烯/ α -烯烃共聚物

[0162] 将50mg制备实施例3中制备的负载型催化剂在干燥箱中称重并引入到50mL玻璃瓶中。用橡胶隔膜密封该瓶并从干燥箱中取出以制备用于注入的催化剂。在配置有机械搅拌器并能够控制温度并在高压下使用的2L金属合金反应器中进行聚合反应。

[0163] 将含有1.0mmol三乙基铝和1-己烯 (5mL) 的1L己烷引入反应器中,然后不与空气接触向其中引入制备的负载型催化剂。然后,在9Kgf/cm²的压力下连续提供气态乙烯单体的同时在80℃下进行聚合1小时。通过停止搅拌并排出乙烯来终止聚合。滤除由此获得的大部分聚合溶剂后,将所得聚合物在80℃真空烘箱中干燥4小时。

[0164] 实施例2: 乙烯/ α -烯烃共聚物

[0165] 除了1-己烯的添加量小于5mL以外,以与实施例1相同的方式制备乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0166] 对比实施例

[0167] 以下产品用作对比实施例。

[0168] 对比实施例1: 2010J (乐天化学)

[0169] 对比实施例2: LUTENE-H ME 8000 (LG化学株式会社)

[0170] 对比实施例3: RigidexHD 6070UA (英力士)

[0171] 实验实施例: 聚合物的物理性质的评价

[0172] 以下列方式评价以上述实施例和对比实施例中制备的聚合物的物理性质。

[0173] 1) 密度: ASTM 1505

[0174] 2) 熔体流动指数 (MFR, 5kg/2.16kg): 测量温度190℃, ASTM D1238

[0175] 3) MFRR (MFR₅/MFR_{2.16}): MFR₅熔体指数 (MI, 负荷: 5kg) 除以MFR_{2.16} (MI, 负荷: 2.16kg) 的比例。

[0176] 4) Mn, Mw, MWD, GPC曲线: 使用PL-SP260在160℃下将样品溶解并在含有0.0125% BHT的1,2,4-三氯苯中预处理10小时,使用PL-GPC220在160℃的温度下测定数均分子量和

重均分子量。分子量分布由重均分子量与数均分子量的比值表示。

[0177] 5) 球晶尺寸:用显微镜观察样品的表面。具体来讲,在乙烯/ α -烯烃共聚物在190℃下完全熔融,然后以10℃/min的速度达到结晶温度后测量球晶的直径。这里,球晶的直径是根据球晶的生长各个球晶重叠时的尺寸。

[0178] 6) 半结晶时间(123℃下的 $\tau_{1/2}$):使用差示扫描量热法(DSC)测定半结晶时间,该半结晶时间是在乙烯/ α -烯烃共聚物在190℃下完全熔化,淬火(80℃/min)直到结晶温度(123℃)后出现的热量峰值一半时的时间。

[0179] 结果示于下表1中。另外,在图1-3中示出各共聚物球晶的观察结果。

[0180] [表1]

	单位	实施例 1	实施例 2	对比实施 例 1	对比实施 例 2	对比实施 例 3
密度	g/cm^3	0.962	0.957	0.956	0.957	0.955
$\text{MI}_{2.16}$	-	5	7.52	6.94	8.04	7.27
$\text{MFRR}(\text{MI}_5/\text{MI}_{2.16})$	-	3.88	3.58	2.62	2.87	2.89
分子量 (MW, $\times 10^4$)	g/mol	8.6	8.2	6.9	7.3	8.0
分子量分布(MWD)	-	5.14	3.96	2.54	5.18	4.53
LCB 的存在	-	O	O	X	X	X
球晶的尺寸	μm	< 20	< 20	> 20	> 20	> 20
123℃下的 $\tau_{1/2}$	分钟	2.5	4.1	1.8	8.9	9.2

[0182] 如上表1中所示,确认根据本发明的实施例的球晶的尺寸小于20 μm ,而对比实施例的球晶的尺寸超过20 μm 。还证实,半结晶速度明显快于分子量和分子量分布与本发明实施例类似的对比实施例3的半结晶速度。

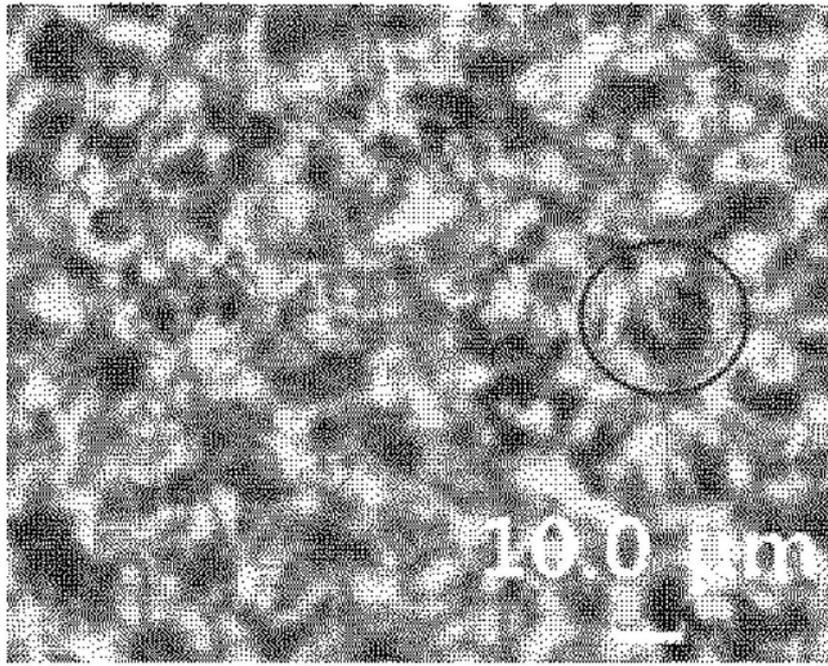


图1

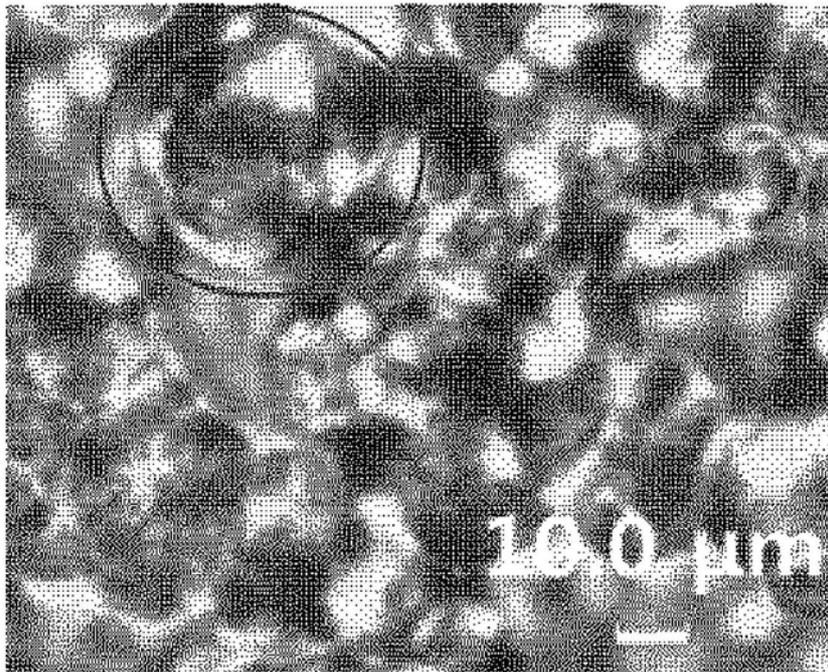


图2

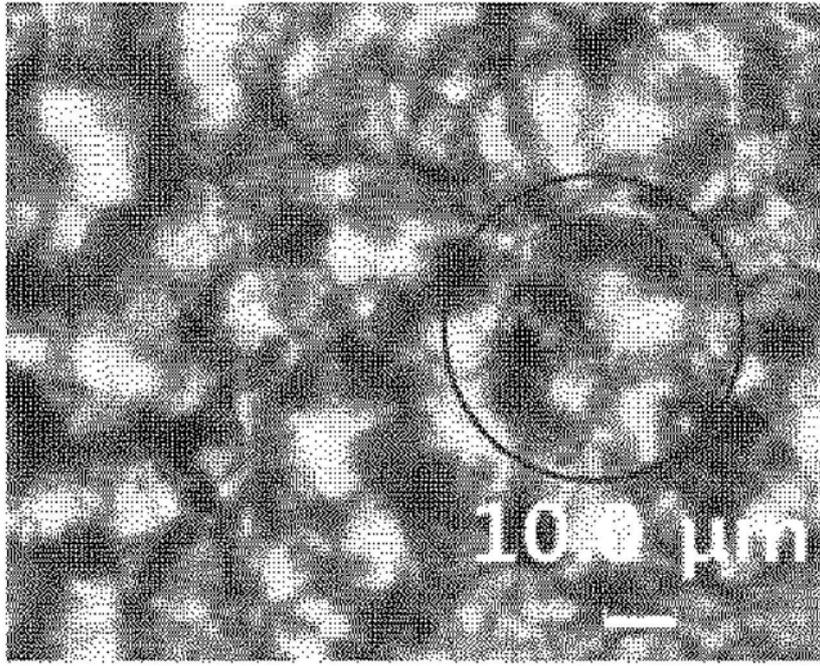


图3