



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106715480 A

(43)申请公布日 2017.05.24

(21)申请号 201580050649.7

(22)申请日 2015.12.10

(30)优先权数据

10-2014-0177145 2014.12.10 KR

10-2015-0175284 2015.12.09 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.03.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2015/013529 2015.12.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/093644 KO 2016.06.16

(71)申请人 LG化学株式会社

地址 韩国首尔

(72)发明人 裴鍾永 宋洛圭 朴麟奎 崔二永

(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 李维盈 徐琳

(51)Int.Cl.

C08F 10/00(2006.01)

C08F 4/655(2006.01)

C08F 4/6592(2006.01)

C08F 110/02(2006.01)

D01F 6/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

用于制备纤维的聚烯烃粒料以及包含该聚烯烃粒料的纤维

(57)摘要

本发明涉及一种用于制备纤维的聚烯烃粒料,以及包含该聚烯烃粒料的纤维。根据本发明,提供了一种聚烯烃,其显示出高的分子量范围和窄的分子量分布,并且其中降低了使纤维质量劣化的凝胶的形成。因此,通过使用所述聚烯烃粒料,本发明显示出与常规聚烯烃相当的分子量、密度和窄的分子量分布,但具有高韧性和优异的拉伸性,并且因为减少了凝胶形成而可以高度取向,并且因此,由于在使用该聚烯烃粒料的复丝操作期间的高拉伸比和结晶度,本发明可以适用于各种工业产品。

1. 一种用于制备纤维的聚烯烃粒料,其中,
密度为 0.94 至 0.96g/cm^3 ;
分子量分布 (PDI) 为 2.0 至 3.0 ;
熔体指数 (MI: 190°C , 2.16kg) 为 0.1 至 $1.5\text{g}/10\text{min}$;并且
当所述聚烯烃粒料在 190°C 下被制造成流延膜时,粒径为 $250\mu\text{m}$ 以上且小于 $650\mu\text{m}$ 的凝胶的数量小于每单位面积 (m^2) 50个。
2. 根据权利要求1所述的用于制备纤维的聚烯烃粒料,其中,重均分子量为 $100,000$ 至 $300,000\text{g/mol}$ 。
3. 根据权利要求1所述的用于制备纤维的聚烯烃粒料,其中,所述聚烯烃通过在茂金属催化剂、烷基铝清除剂和氢气的存在下使烯烃单体聚合而获得。
4. 根据权利要求3所述的用于制备纤维的聚烯烃粒料,其中,在反应器中所述烷基铝清除剂和水分 (H_2O) 的摩尔比为 $0.8:1$ 至 $1.2:1$ 。
5. 根据权利要求3所述的用于制备纤维的聚烯烃粒料,其中,所述氢气的加入量为 30 至 $90\text{L}/\text{min}$ 。
6. 根据权利要求3所述的用于制备纤维的聚烯烃粒料,其中,所述茂金属催化剂是混合负载型茂金属催化剂,其中,两种或更多种不同种类的茂金属催化剂负载在载体中。
7. 一种纤维,其包含根据权利要求1至6中任意一项所述的聚烯烃。
8. 根据权利要求7所述的纤维,其中,根据ASTM D 638测量的韧性为 9 至 $20\text{gf}/\text{旦尼尔}$ 。
9. 根据权利要求7所述的纤维,其中,拉伸比 (RPM2/RPM1) 为 10 至 24 倍。
10. 复丝材料,其包含权利要求8所述的纤维。
11. 根据权利要求10所述的复丝材料,其中,所述复丝材料是土工格栅、纤维石、防护手套、船用绳索、渔网或工业织物。

用于制备纤维的聚烯烃粒料以及包含该聚烯烃粒料的纤维

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2014年12月10日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2014-0177145号和于2015年12月9日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2015-0175284号的权益,其公开内容通过引用全部并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种用于制备纤维的聚烯烃粒料,以及包含该聚烯烃粒料的纤维。更具体地,本发明涉及一种聚烯烃粒料,其显示出高的分子量和窄的分子量分布,但是具有高韧性和优异的拉伸性,并且由于减少了凝胶形成可以高度取向,并且由于在使用该聚烯烃粒料的复丝操作期间的高拉伸比和结晶度,本发明可以适合于各种工业产品。

背景技术

[0004] 用于制备高韧性纤维聚合物的方法主要分为两种方法,即,合成具有刚性分子结构的新型聚合物材料并液晶纺丝的方法,和通过在拉伸方向上尽可能展开聚合物链以便可以最大限度地发挥韧性而对由柔性分子链组成的现有广泛使用的聚合物材料进行结构改造的方法。

[0005] 它们当中,后一种方法正用于制备高韧性纤维(如绳、渔网等)的高密度聚乙烯。

[0006] 作为参考,与现有低密度聚乙烯不同,高密度聚乙烯(HDPE)可以在低温低压下制备,并且指密度为 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的聚乙烯。高密度聚乙烯的分子量可以从几千至几百万分布。不仅高密度聚乙烯的物理性能(如,耐冲击性、抗撕强度、耐环境应力开裂性、伸长率等),而且加工性(如,熔体粘度)也根据分子量、分子量分布和密度等改变。因此,需要根据高密度聚乙烯的应用和使用范围适当控制这些性能。

[0007] 与此同时,已知随着高密度聚乙烯的分子量分布变窄,纤维产品的机械性能更优异。即,如果高密度聚乙烯的分子量分布窄,则其具有高拉伸比性能,并且由于高度拉伸可具有高韧性。然而,如果高密度聚乙烯的分子量分布太窄,则加工性可能劣化。例如,尽管使用普通的齐格勒-纳塔催化剂、铬催化剂等制备的高密度聚乙烯具有优异的加工性,但是高度取向和拉伸受到限制并且韧性低,以及尽管使用普通的茂金属催化剂制备的高密度聚乙烯可以高度取向和拉伸,具有3以下的分子量分布,并且因此具有优异的韧性,但是其具有差的加工性。

[0008] 因此,需要对于具有窄的分子量和改善的加工性的高韧性纤维产品进行研究。

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 为了克服现有技术的问题,本发明的一个目的是提供一种用于制备纤维的聚烯烃粒料,其显示出高的分子量和窄的分子量分布,并且因此具有优异的拉伸性,并且通过降低凝胶的形成,可以高度取向并显示出改善的加工性。

[0011] 本发明的另一个目的是提供一种包含所述聚烯烃粒料的纤维和使用所述纤维的复丝材料。

[0012] 技术方案

[0013] 为了实现所述目的,本发明的一个方面提供了一种用于制备纤维的聚烯烃粒料,其中

[0014] 密度为 0.94 至 $0.96\text{g}/\text{cm}^3$;

[0015] 分子量分布(PDI)为 2.0 至 3.0 ;

[0016] 熔体指数(MI: 190°C , 2.16kg)为 0.1 至 $1.5\text{g}/10\text{min}$;并且

[0017] 当所述聚烯烃粒料在 190°C 下被制造成流延膜时,粒径为 $250\mu\text{m}$ 以上且小于 $650\mu\text{m}$ 的凝胶的数量小于每单位面积(m^2) 50个。

[0018] 本发明的另一个方面提供了包含上述烯烃粒料的纤维。

[0019] 本发明的又一个方面提供了包含上述纤维的复丝材料。

[0020] 有益效果

[0021] 根据本发明,可以提供聚烯烃粒料,其显示出高的分子量范围和窄的分子量分布,其中,降低了使纤维质量和加工性劣化的凝胶的形成。

[0022] 因此,本发明所述的聚烯烃粒料显示出与常规聚烯烃相比相当的分子量和密度,以及更窄的分子量分布,但是显示出显著降低的凝胶数量,并且因此,具有优异的韧性、拉伸性和加工性,并且可以高度取向,并且因此,由于复丝制造期间的高拉伸比和结晶度可提供适用于各种工业产品的挤出成型制品。

具体实施方式

[0023] 在此使用的术语仅用来解释具体的实施方式,并不意欲限制本发明。单数形式包括其复数形式,除非由上下文明确地说明或显而易见这不是想要的。如在此使用的术语“包含”或“具有”等,意欲表明存在所实践的特性、数量、步骤、结构元件或它们的组合,并且它们不意欲排除存在或者加入一种或多种其他特性、数量、步骤、结构元件或它们的组合的可能性。

[0024] 尽管可以对本发明做出各种修改,并且本发明可以具有各种形式,仍将在下文中详细说明并解释。然而,应当理解的是,这些具体的实施例不意欲将本发明限制到具体的公开内容,并且在不脱离本发明的精神和技术范围的情况下,本发明包括其所有修改、等价或替代方式。

[0025] 以下,将详细解释本发明。

[0026] 根据本发明的一个实施方式,提供了一种用于制备纤维的聚烯烃粒料,其中,密度为 0.94 至 $0.96\text{g}/\text{cm}^3$;分子量分布(PDI)为 2.0 至 3.0 ;熔体指数(MI: 190°C , 2.16kg)为 0.1 至 $1.5\text{g}/10\text{min}$;并且当所述聚烯烃粒料在 190°C 下被制造成流延膜时,粒径为 $250\mu\text{m}$ 以上且小于 $650\mu\text{m}$ 的凝胶的数量小于每单位面积(m^2) 50个。

[0027] 在此使用的术语“聚烯烃粒料”或“聚烯烃树脂粒料”指通过将通过聚合获得的细颗粒形式的聚烯烃树脂自身造粒,或将其在与其它添加剂混合后造粒制成的粒径大于刚聚合后的聚烯烃树脂的颗粒形式的粒料。

[0028] 在用于替代高韧性纤维的聚烯烃树脂中,由于在挤出过程中不适当的溶解和由此

发生的树脂粒料的团聚而形成的凝胶,导致在树脂粒料的拉伸过程中产生单纱或断纤,并且因此,成为实现树脂的高韧性的显著障碍。

[0029] 尤其是,尽管在注射成型产品的情况下,凝胶的数量没有显著影响,但是在制备挤出成型的产品(高韧性单纱)的情况下,需要高度取向和拉伸以便实现纤维的高韧性,并且因此,如果大量凝胶存在于所述聚烯烃树脂粒料中,则由于所述凝胶可能产生单纱,并且不能制备高质量纤维产品。因此,即使其他性能是优异的,如果大量凝胶存在于所述聚烯烃树脂粒料中,则不能制备高质量纤维产品,并且因此,为了高度取向和拉伸需要抑制凝胶形成。凝胶形成的原因有多种,其包括聚烯烃树脂的性能不平衡、聚合过程中的不平衡、聚合期间产生的积垢、由催化剂造成的积垢等。

[0030] 尤其是,因为包含聚烯烃的高分子量区域的常规树脂粒料在挤出过程中没有适当地溶解,所以可以形成凝胶。为了克服这种凝胶形成的问题,本发明提供了一种聚烯烃粒料,其具有与常规粒料相当的密度和熔体指数,但其中凝胶形成显著降低。

[0031] 本发明所述的聚烯烃树脂在聚合后通过由挤出等来造粒而制备成粒料的形式。此时,如需要,可以混合添加剂(如抗氧化剂、加工助剂等)来制备粒料。并且,在通过挤出而将聚烯烃树脂制备成粒料的形式后,制备的粒料可以通过加工(如挤出、注塑等)制造成纱线/膜和复丝材料。

[0032] 所述聚烯烃粒料中的凝胶数量的测量如下进行,更具体地,使用单螺杆挤出机在190℃下历时10分钟将所述聚烯烃粒料制造成用于凝胶分析的流延膜(54mm*33m),并且用挤出机配备的激光分析器测量除了膜的边缘之外在中心1m²区域(约30mm*约33m)中产生的凝胶的数量。重复该过程3次,并且将平均值确定为凝胶的数量。这里,在激光分析器中产生折射率不同于其余部分的区域被定义为凝胶,并且,可以在测量所述凝胶时,根据粒径将凝胶分成粒径小于250μm的凝胶、粒径为250μm以上且小于650μm的凝胶和粒径大于650μm的凝胶。

[0033] 根据本发明的一个实施方式,当通过上述方法测量时,粒径为250μm以上且小于650μm的凝胶的数量可以小于50,优选为0至小于30,更优选为0以上且小于20,甚至更优选为0以上且小于10。

[0034] 本发明所述的聚烯烃的重均分子量可以是大约100,000至大约300,000g/mol,或大约100,000至大约180,000g/mol。

[0035] 根据本发明所述的聚烯烃的熔体流动指数(190℃,2.16kg负载条件)可以是大约0.1至大约1.5g/10分钟,并且其优选为大约0.2至大约1.0g/10分钟,其为能够平衡成形加工性和机械性能的最佳点。

[0036] 并且,本发明所述的聚烯烃的分子量分布(PDI)可以是大约2.0至大约3.0,或大约2.2至大约2.8。

[0037] 根据本发明,因为如上所述,所述凝胶的数量显著降低,可以制备具有优异质量的纤维,并且可以提供具有高的分子量范围和极窄的分子量分布的聚烯烃粒料。

[0038] 同样地,本发明所述的聚烯烃粒料显示出高的分子量和窄的分子量分布,但是因为降低了使纤维产品的质量和加工性劣化的粒径为250μm以上且小于650μm的凝胶的数量,所以显示出优异的韧性并且可以高度取向,并且因此,可以有效用于高韧性纤维的制备。

[0039] 在根据本发明所述的聚烯烃中,密度、熔体指数和分子量分布性能与使用该聚烯

烃制备高韧性纤维产品时显示出的拉伸比、韧性和加工性有关。

[0040] 随着聚烯烃均聚物的分子量分布变窄,拉伸比更优异。并且因为拉伸比较高,所以韧性更优异,并且在相同拉伸比下,因为密度较高并且分子量较高,所以其更优异。

[0041] 即,可见分子量分布应当窄,以便实现高拉伸比。然而,分子量分布过窄,可能劣化加工性,并且因此,当如上所述分子量分布为大约2.0至大约3.0时,可以实现高拉伸比和适当的加工性。并且,尽管随着分子量变高,韧性更优异,即,熔体指数较小,但是如果分子量过高,则加工设备可能负载很重从而劣化挤出加工性和生产率。因此,当熔体指数为大约0.1至大约1.5g/10min,更优选为大约0.2至大约1.0g/10min时,可以显示出优异的加工性。

[0042] 根据本发明所述的聚烯烃可以是乙烯均聚物或包含乙烯和 α 烯烃共聚单体的共聚物。 α 烯烃共聚单体可包括1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯或1-二十碳烯等,但是不局限于此。其中,优选具有4至10个碳原子的 α 烯烃,并且 α 烯烃的一种或多种可以一起用作共聚单体。共聚物中 α 烯烃共聚单体的含量可以优选为大约0.1至大约45wt%,更优选大约0.1至大约20wt%,并且最优选大约0.1至4wt%。

[0043] 根据本发明所述的聚烯烃具有优异的加工性,显示出每单位面积少量的凝胶,并且具有高拉伸比和高韧性等,并且因此,可以用于制备高韧性纤维。

[0044] 与此同时,根据本发明的一个实施方式,显示出上述性能的聚烯烃可以通过在贵金属催化剂、烷基铝清除剂和氢气的存在下使烯烃单体聚合来获得。

[0045] 更具体地,当通过控制反应器的冲洗、烷基铝清除剂和水分(H_2O)的比、烷基铝清除剂的浓度和氢气(H_2)的加入量可以以经济的方法聚合具有高的分子量和窄的分子量分布的聚烯烃,同时有效抑制凝胶形成。

[0046] 根据本发明的一个实施方式,反应器中的烷基铝清除剂和水分摩尔比可以是大约0.8:1至大约1.2:1,或大约0.9:1至大约1.1:1。当烷基铝清除剂和水分摩尔比在上述范围内时,可以获得抑制凝胶数量的效果。

[0047] 氢气的加入量可成为用于确定产品的熔体流动指数(MFI)的重要因素。根据本发明的一个实施方式,氢气的加入量可以是大约30至大约90L/min,或大约45至大约75L/min。当氢气的加入量在上述范围内时,可以聚合具有高的分子量和窄的分子量分布的聚烯烃。

[0048] 烷基铝清除剂可以去除反应器中的水分,并且稳定催化活性位点,从而改善聚合的均匀性。根据本发明的一个实施方式,烷基铝清除剂的浓度可以是大约0.1至大约0.3mM,并且当烷基铝清除剂的浓度在上述范围内时,可以聚合具有高的分子量和窄的分子量分布的聚烯烃。

[0049] 烷基铝清除剂可包括由以下化学式3表示的化合物,但是不局限于此。

[0050] [化学式3]

[0051] $Al(R)_3$

[0052] 在化学式3中,

[0053] 三个R可以是相同或不同的,并且各自独立地是C1-20烷基。

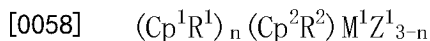
[0054] 由化学式3表示的化合物的实例可包括三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三丙基铝、三丁基铝、二甲基氯铝、三异丙基铝、三仲丁基铝、三环戊基铝、三戊基铝、三异戊基铝、三己基铝、三辛基铝、乙基二甲基铝、甲基二乙基铝、三苯基铝、三对甲苯基铝、二甲基甲氧

基铝、二甲基乙氧基铝等,并且优选地,其可以是三甲基铝、三乙基铝或三异丁基铝。

[0055] 根据本发明的一个实施方式,所述茂金属催化剂可以是混合负载型茂金属催化剂,其包含彼此不同的至少两种第一茂金属化合物和第二茂金属化合物。

[0056] 其中,所述第一茂金属化合物可以由以下化学式1表示,并且所述第二茂金属化合物可以由以下化学式2表示。

[0057] [化学式1]



[0059] 在化学式1中,

[0060] M^1 是第4族过渡金属;

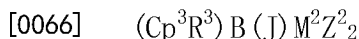
[0061] Cp^1 和 Cp^2 是相同或不同的,并且各自独立地是选自可以被C1-20烷基取代的环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢-1-茚基和芴基的一个基团;

[0062] R^1 和 R^2 是相同或不同的,并且各自独立地是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烷芳基、C7-40芳烷基、C8-40芳烯基或C2-10炔基;

[0063] Z^1 是卤素原子、C1-20烷基、C2-10烯基、C7-40烷芳基、C7-40芳烷基、C6-20芳基、取代或未取代的C1-20烷叉基、取代或未取代的氨基、C2-20烷基烷氧基或C7-40芳基烷氧基;

[0064] n 是1或0;

[0065] [化学式2]



[0067] 在化学式2中,

[0068] M^2 是第4族过渡金属;

[0069] Cp^3 是选自可以被C1-20烷基取代的环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢-1-茚基和芴基的一个基团;

[0070] R^3 是氢、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烷芳基、C7-40芳烷基、C8-40芳烯基或C2-10炔基;

[0071] Z^2 是卤素原子、C1-20烷基、C2-10烯基、C7-40烷芳基、C7-40芳烷基、C6-20芳基、取代或未取代的C1-20烷叉基、取代或未取代的氨基、C2-20烷基烷氧基或C7-40芳基烷氧基;

[0072] B 是交联 Cp^3R^3 环和 J 的含有碳、锆、硅、磷或氮原子中的一个或多个的基团,或它们的组合;

[0073] J 是选自 NR^4 、 O 、 PR^4 和 S 的一种,并且 R^4 是C1-20烷基、芳基、取代的烷基或取代的芳基。

[0074] 在混合负载型茂金属催化剂成分中,第一茂金属化合物主要用于制造低分子量聚烯烃,并且第二茂金属化合物主要用于制造高分子量聚烯烃,因此能够制备具有双峰或多峰分子量分布的聚烯烃。

[0075] 可通过第一茂金属化合物获得的特征聚烯烃具有大约1,000至大约100,000g/mol的低分子量,并且可通过第二茂金属化合物获得的聚烯烃具有大约10,000至大约1,000,000g/mol的高分子量,并且优选的是,可通过第二茂金属化合物获得的聚烯烃具有高于可通过第一茂金属化合物获得的聚烯烃的分子量。

[0076] 所述混合负载型茂金属催化剂可以通过如下方法来制备:a)使负载有至少一种茂

金属化合物的负载型茂金属催化剂与助催化剂接触反应以制备活化的负载型茂金属催化剂;和b)在所述活化的负载型茂金属催化剂上额外负载不同于所述茂金属化合物的一种或多种茂金属化合物。

[0077] 例如,即使在单个反应器中进行反应,也可以通过使诱导低分子量聚烯烃的一种茂金属化合物和诱导高分子量聚烯烃的一种茂金属化合物与助催化剂一起浸渍在一个载体中来制备可以容易地控制分子量分布的混合负载型茂金属催化剂。

[0078] 可以用于活化茂金属化合物的代表性助催化剂可包括基于烷基铝的化合物(如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、丁基铝氧烷等),基于硼的中性或离子化合物(如三(五氟苯基)硼、三丁基铵四(五氟苯基)硼等),但是不局限于此。

[0079] 对于烯烃聚合优选的是,本发明最终制备的混合负载型茂金属催化剂中的元素周期表的第4族过渡金属的含量是大约0.1至大约20wt%,更优选大约0.1至大约10wt%,最优选大约1至大约3wt%。如果元素周期表的第4族过渡金属的含量超过20wt%,则所述催化剂可从载体离开而在聚合期间造成如积垢的问题,并且制备成本可增加,其在商业方面不是优选的。

[0080] 并且,所述助催化剂包含元素周期表的第13族金属,并且混合负载型茂金属催化剂中的元素周期表的第13族金属/第4族金属的摩尔比优选为大约1至大约10,000,更优选大约1至大约1,000,并且最优选大约10至大约100。

[0081] 并且,优选的是,基于1摩尔的第一茂金属化合物,第二茂金属化合物以大约0.5至大约2的摩尔比负载,从而多方面控制最终聚烯烃的分子量分布。

[0082] 优选的是,每一摩尔包括在第一和第二茂金属化合物中的金属,助催化剂的负载量是,基于包括在助催化剂中的金属,大约1至大约10,000摩尔。

[0083] 所述混合负载型茂金属催化剂可以自身用于烯烃聚合,并且其可以通过与烯烃单体(如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等)接触用于预聚。

[0084] 本发明所述的混合负载型茂金属催化剂可以在C5-12脂族烃溶剂(如异丁烯、戊烷、己烷、庚烷、壬烷、癸烷和它们的异构体)、芳族烃溶剂(如甲苯和苯)、氯取代的烃溶剂(如二氯甲烷和氯苯)中稀释成浆料的形式并加入。优选的是在使用前用少量铝来处理所述溶剂以去除起催化毒物作用的少量水、空气等。

[0085] 具有双峰或多峰分子量分布曲线的聚烯烃共聚物可以使用所述混合负载型茂金属催化剂来制备。当使用所述混合负载型茂金属催化剂时,与 α 烯烃的共聚通过特别制备高分子量部分的第二茂金属化合物诱导,因此能够制备其中 α 烯烃共聚单体集中结合到高分子量链上的高性能聚烯烃共聚物。

[0086] 聚烯烃的制备可以使用单个连续淤浆聚合反应器、环管淤浆反应器、气相反应器或溶液反应器,同时连续供应乙烯和具有4个或更多碳数的 α 烯烃作为共聚单体,根据标准方法进行。

[0087] 使用本发明所述的混合负载型茂金属催化剂共聚乙烯和具有4个或更多碳数的 α 烯烃作为共聚单体的聚合温度优选为大约25至大约500°C,更优选为大约25至大约200°C,甚至更优选为大约50至大约150°C。并且,聚合压力优选为大约1至大约100Kgf/cm²,更优选为大约1至大约50Kgf/cm²,并且最优选为大约5至大约30Kgf/cm²。

[0088] 根据本发明所述的聚烯烃共聚物通过使用上述混合负载型茂金属化合物使烯烃单体和具有4个或更多碳数的 α 烯烃共聚来获得,并且具有双峰或多峰分子量分布。

[0089] 已经熟知的是,用茂金属催化剂聚合的聚烯烃与用齐格勒-纳塔催化剂聚合的聚烯烃相比具有显著较低的催化剂残余物的副反应,并且因此其在性能方面是优异的。然而,由于均匀的分子量,其通常具有窄的分子量,并且还具具有均匀分布的 α 烯烃共聚单体,并且因此具有差的加工性。尤其是,在挤出吹塑成型等中,由于挤压载荷等的影响,生产率显著降低,并且产品外观不好,并且因此,领域应用困难。即,在需要具有优异的耐环境应力开裂性(ESCR)和高冲击强度的树脂并且必须增加分子量以改善这样的性能的应用(例如吹塑制品)这点上,由于在分子量区域中共聚单体含量绝对不足,其在加工性方面有困难。

[0090] 与此同时,根据本发明的另一个方面,提供了包含上述聚烯烃粒料的纤维。

[0091] 根据本发明的一个实施方式,包含所述聚烯烃粒料的纤维通过ASTMD 638测量的韧性为大约9gf/旦尼尔以上,例如,大约9至大约20gf/旦尼尔,或大约10至大约18gf/旦尼尔,或大约13至大约18gf/旦尼尔。

[0092] 虽然先前使用的商业纤维的韧性仅为大约4至大约6gf/旦尼尔,但是根据本发明所述的纤维如上所述显示出高的韧性。

[0093] 并且,根据本发明的一个实施方式,包含所述聚烯烃粒料的纤维的拉伸比(RPM2/RPM1)为大约10至大约24倍,或大约12至大约24倍,或大约15至大约22倍,并且因此,与常规聚烯烃纤维相比可具有高度拉伸性能。

[0094] 作为制备纤维的方法,可以应用常规纤维制备法,并且例如,其可包含,使用包含聚烯烃的树脂组合物通过挤出机来加工的步骤。

[0095] 根据本发明,提供了包含所述纤维的复丝材料。

[0096] 所述复丝材料可以是需要韧性和抗断纤性的各种工业产品,并且其具体实例可包括土工格栅、纤维石、防护手套、船用绳索、渔网或工业织物等。

[0097] 以下,提供优选的实施例以更好的理解本发明,但是提供这些实施例仅用于说明本发明,并且对本领域中的普通技术人员显而易见的是,在本发明的技术思想的范畴和范围内可以做出各种改变和修改,并且这样的改变和修改落入所附权利要求内是合理的。

[0098] <实施例>

[0099] 第一茂金属催化剂的制备

[0100] 合成实施例1: [叔丁基-0-(CH₂)₆-C₅H₄]₂ZrCl₂的合成

[0101] 通过文献(Tetrahedron Lett. 2951 (1988))中提出的方法,使用6-氯己醇制备叔丁基-0-(CH₂)₆-Cl,并与NaCp反应以得到叔丁基-0-(CH₂)₆-C₅H₅(产率60%, b. p. 80°C/0.1mmHg)。然后,在-78°C下将叔丁基-0-(CH₂)₆-C₅H₅溶解在THF中,向其中缓慢加入正丁基锂,将溶液的温度升至室温,然后使溶液反应8小时。将合成的锂盐再次在-78°C下缓慢加入到ZrCl₄(THF)₂(1.70g, 4.50mmol)/THF(30mL)的悬浮液中,并将溶液在室温下进一步反应6小时。将所有挥发性物质真空干燥,并向所得油状液体物质中加入己烷溶剂以过滤。将过滤的溶液真空干燥,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以得到白色固体形式的化合物[叔丁基-0-(CH₂)₆-C₅H₄]₂ZrCl₂(产率92%)。

[0102] 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)。

[0103] ^{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。

[0104] 第二茂金属催化剂的制备

[0105] 合成实施例2: [甲基(6-叔丁氧基己基)甲硅烷基(η^5 -四甲基Cp)(叔丁基酰氨基)] TiCl_2 的合成

[0106] 在室温下将50g的Mg加入到10L反应器中,然后向其中加入300mL的THF。加入大约0.5g的 I_2 ,并且将反应器的温度调节至 50°C 。在反应器的温度稳定后,使用进料泵以5mL/min的速度将250g的6-叔丁氧基己基氯(6-t-butoxyhexyl chloride)加入到所述反应器中。观察到当加入6-叔丁氧基己基氯时,反应器的温度增加大约 $4\sim 5^\circ\text{C}$ 。在连续加入6-叔丁氧基己基氯的同时,将溶液搅拌12小时。反应12小时后,可以获得黑色反应溶液。取出2mL所制备的黑色溶液,加入水获得有机层,通过有机层的 ^1H -NMR可以确认6-叔丁氧基己烷,并且从6-叔丁氧基己烷中可以看出,格利雅反应(Grignard reaction)进行良好。因此,合成6-叔丁氧基己基氯化镁。

[0107] 将500g的 MeSiCl_3 和1L的THF加入反应器中,然后将所述反应器冷却至 -20°C 。使用进料泵以5mL/min的速度将560g合成的6-叔丁氧基己基氯化镁加入到所述反应器中。在格氏试剂的注入完成后,将溶液搅拌12小时,同时将反应器的温度缓慢升至室温。反应12小时后,确认产生白色 MgCl_2 盐。加入4L的己烷,并通过加压脱水和过滤装置(labdori, Han Kang 工程有限公司(Han Kang Engineering Co., Ltd.))去除所述盐以获得滤液。将所得滤液加入到反应器中,然后在 70°C 下去除己烷以得到浅黄色液体。通过 ^1H -NMR确认所得溶液是所需的甲基(6-叔丁氧基己基)二氯硅烷化合物。

[0108] ^1H -NMR (CDCl_3): 3.3 (t, 2H), 1.5 (m, 3H), 1.3 (m, 5H), 1.2 (s, 9H), 1.1 (m, 2H), 0.7 (s, 3H)。

[0109] 将1.2摩尔(150g)的四甲基环戊二烯和2.4L的THF加入反应器中,然后将所述反应器冷却至 -20°C 。使用进料泵以5mL/min的速度将480mL的正丁基锂加入到反应器中。在加入正丁基锂后,将溶液搅拌12小时,同时将反应器的温度缓慢升至室温。反应12小时后,向所述反应器中快速加入等量的甲基(6-叔丁氧基己基)二氯硅烷(326g, 350mL)。将溶液搅拌12小时后,同时将反应器的温度缓慢升至室温,将所述反应器再次冷却至 0°C ,然后加入2当量的叔丁基 NH_2 。在将反应器的温度缓慢升至室温的同时,将溶液搅拌12小时。反应12小时后,去除THF,加入4L的己烷,通过labdori去除盐,得到滤液。将滤液再次加入反应器中,在 70°C 下去除己烷以获得黄色溶液。通过 ^1H -NMR确认所得黄色溶液为甲基(6-叔丁氧基己基)(四甲基CpH)叔丁基氨基硅烷化合物。

[0110] 在 -78°C 向THF溶液中的由正丁基锂和配体二甲基(四甲基CpH)叔丁基氨基硅烷合成的配体的二锂盐中快速加入 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (10mmol)。将反应溶液搅拌12小时,同时将温度从 -78°C 缓慢升至室温。搅拌12小时后,在室温下将等量的 PbCl_2 (10mmol)加入到反应溶液中,并且将溶液搅拌12小时。搅拌12小时后,获得蓝黑色溶液。

[0111] 在所制备的反应溶液中去掉THF,然后加入己烷以过滤产物。在去除所得滤液中的己烷后,通过 ^1H -NMR确认获得所需的甲基(6-叔丁氧基己基)甲硅烷基(η^5 -四甲基Cp)(叔丁基酰氨基)] TiCl_2 。

[0112] ^1H -NMR (CDCl_3): 3.3 (s, 4H), 2.2 (s, 6H), 2.1 (s, 6H), 1.8~0.8 (m), 1.4 (s, 9H), 1.2

(s, 9H), 0.7 (s, 3H)

[0113] <混合负载型催化剂的制备实施例>

[0114] 制备实施例1

[0115] 将二氧化硅(由格雷斯戴维森公司(Grace Davison Company)制造, XPO 2412)脱水, 同时在800℃真空15小时。将1.0g的二氧化硅放入玻璃反应器中, 向其中加入10mL的己烷, 每次向其中加入其中溶解0.1g在合成实施例1中获得的第一茂金属化合物的己烷溶液10mL, 然后将该溶液在90℃下搅拌反应4小时。反应完成后, 停止搅拌, 并且通过分层去除己烷, 随后用20mL的己烷溶液洗涤三次, 然后减压以去除己烷, 从而获得固体粉末。向其中加入在甲苯中含有12mmol铝的甲基铝氧烷(MAO)的溶液, 并且溶液在40℃下在搅拌下缓慢反应。然后, 用足够量的甲苯洗涤以去除未反应的铝化合物, 随后在50℃下减压以去除剩余的甲苯。

[0116] 然后, 为了制备混合催化剂, 将上述获得的负载型催化剂和其中溶解有0.1g在合成实施例2中制备的第二茂金属化合物的甲苯溶液加入到玻璃反应器中, 并使溶液在40℃下在搅拌下反应。然后, 用足够量的甲苯洗涤, 并且真空干燥以获得固体粉末。将制备的最终催化剂直接用于聚合, 或在加入30psig的乙烯2分钟后, 将其用于在室温下进行1小时的预聚合。

[0117] 聚烯烃粒料的制备

[0118] 实施例1

[0119] 将制备实施例1中获得的混合负载型茂金属催化剂加入单环淤浆聚合法中以制备聚烯烃。

[0120] 进行反应器的冲洗, 直到己烷中异物的浓度变为50ppm以下, 将反应器中烷基铝清除剂三乙基铝与水分的摩尔比调节至1:1, 烷基铝清除剂的浓度保持在0.2至0.3mM内, 并且以60mL/min的速度加入氢气。使用1-己烯作为共聚单体。

[0121] 测量所得聚烯烃的PDI (Mw/Mn), 并且一起在下表1中汇总。

[0122] 向聚烯烃(PE)中, 加入750ppm的主抗氧化剂(Irganox 1010, CIBA公司), 1,500ppm的辅助抗氧化剂(Irgafos 168, CIBA公司)和3,000ppm的加工助剂(SC110, Ca-St, Doobon化学有限公司), 并且使用双螺杆挤出机(W&P双螺杆挤出机, 75pi, L/D=36)在170至220℃的挤出温度下造粒来制备粒料。

[0123] 使用Haake单螺杆挤出机(19pi, L/D=25)在240至280℃(温度曲线(℃): 240/260/270/280)的条件下测试树脂粒料的挤出加工性。并且, 对于复丝成形, 使用单螺杆挤出机(韩国EM有限公司单丝M/C, 90pi, L/D=30), 在240至280℃(温度曲线(℃): 240/260/270/280)的挤出温度下, 在22倍的拉伸比下, 将其挤出成型为500旦尼尔的复丝尺寸。

[0124] 实施例2

[0125] 对于实施例1中制备的聚烯烃粒料, 除了以20倍的拉伸比制备复丝之外, 重复与实施例1相同的方法。

[0126] 实施例3

[0127] 对于实施例1中制备的聚烯烃粒料, 除了以18倍的拉伸比制备复丝之外, 重复与实施例1相同的方法。

[0128] 实施例4

[0129] 对于实施例1中制备的聚烯烃粒料,除了以16倍的拉伸比制备复丝之外,重复与实施例1相同的方法。

[0130] 对比实施例1

[0131] 除了在实施例1中将反应器中烷基铝清除剂三乙基铝和水分的摩尔比调节至0.5:1,将烷基铝清除剂的浓度保持在0.01mM,并且以20mL/min的速率加入氢气之外,通过与实施例1相同的方法制备聚烯烃。

[0132] 然后,通过与实施例1相同的方法制备粒料,并以16倍的拉伸比制备复丝。

[0133] 对比实施例2

[0134] 除了获取使用齐格勒-纳塔催化剂(负载在镁载体中并具有TiC₄活性位点)代替茂金属催化剂聚合的聚烯烃以制备实施例1中的复丝组合物之外,进行与实施例1相同的方法。

[0135] <实验实施例>

[0136] 对于实施例1~4和对比实施例1~2的树脂或纤维,通过以下方法评价性能,结果示于表2中。

[0137] 1) 凝胶计数分析:使用单螺杆挤出机(科林博士公司(Dr. Collin Company), Teachline E20T)在190℃下将聚烯烃粒料制造成用于凝胶分析的流延膜(54mm*33m)历时10分钟,并且通过挤出机装备的激光分析器测量在除膜的边缘之外的中心1m²区域(大约30mm*大约33m)内产生的凝胶的数量。将该过程重复三次,然后将平均值确定为凝胶的数量。这里,将在激光分析器中产生折射率不同于膜的其余部分的区域确定为凝胶,并且计数粒径为250μm以上且小于650μm的凝胶的数量。

[0138] 2) 密度:ASTM D 1505

[0139] 3) 熔体指数(MI, 2.16kg/10min):测量温度190℃,ASTM D 1238

[0140] 4) 分子量、分子量分布:使用凝胶渗透色谱法(GPC)在测量温度160℃下测量数均分子量、重均分子量和Z平均分子量。分子量分布表示为重均分子量与数均分子量的比。

[0141] 5) 韧性(单位:gf/旦尼尔):韧性是指长丝断裂点的强度,并且根据ASTM D 638测量。这里,试验速率为200mm/min,对一个样本测量韧性6次,并取平均值。作为参考,旦尼尔是用来表示长丝的粗细的国际单位,并且将9,000m标准长度的1g单位重量确定为1旦尼尔。

[0142] 6) 拉伸比:其通过牵引辊的旋转速度(RPM2)与转移辊(PRM1)的旋转速度的比(RPM2/RPM1)来测量。

[0143] 6) 断纤:测量在挤出产品形成长丝期间是否产生断纤。

[0144] [表1]

[0145]

类别	催化剂	MI _{2.16} (单位: g/10min)	密度 (单位: g/cm ³)	重均分子量 (单位: *10 ³ g/mol)	PDI (Mw/Mn)	每单位面积粒径为 250 μm 以上且小于 650 μm 的凝胶数量
实施例 1	制备实 施例 1	0.6	0.952	130	2-3	<50
实施例 2	制备实 施例 1	0.6	0.952	130	2-3	<50
实施例 3	制备实 施例 1	0.6	0.952	130	2-3	<50
实施例 4	制备实 施例 1	0.6	0.952	130	2-3	<50
对比实 施例 1	制备实 施例 1	0.6	0.952	130	2-3	<200
对比实 施例 2	齐格勒- 纳塔	0.8	0.953	120	3-4	<200

[0146] [表2]

[0147]

	拉伸比	韧性 (g/旦尼尔)	类别	断纤
实施例 1	22 倍	18	复	无
实施例 2	20 倍	16	复	无
实施例 3	18 倍	14	复	无
实施例 4	16 倍	12	复	无
对比实 施例 1	16 倍	-	复	产生

[0148]

对比实 施例 2	-	-	复	产生
-------------	---	---	---	----

[0149] 如表1所示,在根据本发明的实施例1至4的聚烯烃粒料中,每单位面积(1m²)产生小于50个粒径为250μm以上且小于650μm的凝胶,并且其可以形成拉伸比为16至22倍且韧性为12至18g/旦尼尔的高韧性、高度拉伸的复丝。

[0150] 相反,在对比实施例1和2中,大量产生粒径为250μm以上且小于650μm的凝胶,每单位面积(1m²)约200个,并且在形成长丝时产生断纤,并且因此,不可能测量拉伸比和韧性。

[0151] 因此,确认了在对比实施例1和2的情况下,由于形成许多凝胶,所以在复丝加工期

间由于凝胶(非熔融聚合物)而难以被高度拉伸,并且在实现最大性能之前已经在临界点产生断纤。