



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112020522 A

(43) 申请公布日 2020.12.01

(21) 申请号 202080002414.1

(22) 申请日 2020.01.15

(30) 优先权数据

10-2019-0006226 2019.01.17 KR

10-2019-0172478 2019.12.20 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.10.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2020/000748 2020.01.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/149643 KO 2020.07.23

(71) 申请人 LG化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 李叡真 宋愨擎 洪大植 李惠京

金重洙 申殷姈 郭晋盈

(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 李维盈

(51) Int.Cl.

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 210/14 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 2/01 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

权利要求书4页 说明书16页

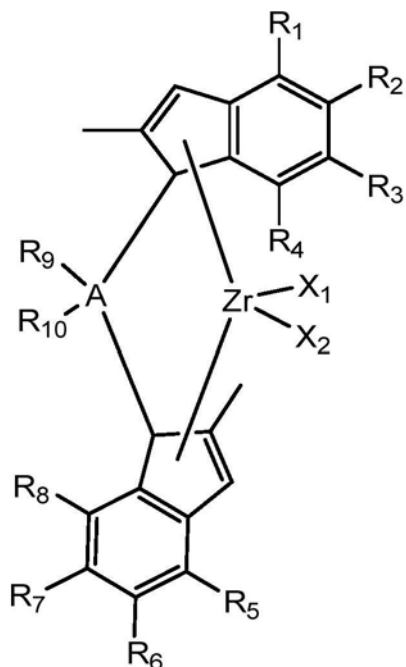
(54) 发明名称

混杂负载型茂金属催化剂及使用其制备烯烃聚合物的方法

(57) 摘要

根据本公开,提供了催化剂组合物和使用所述催化剂组合物制备烯烃聚合物的方法,所述催化剂组合物不仅可以在烯烃聚合反应中表现出高活性且因此有助于降低催化剂成本,而且表现出高共聚性,这可以确保优异的加工性和长期物理性质,且因此适用于提供用于管材的聚合物。

1. 一种混杂负载型催化剂,包括:
 由以下化学式1表示的第一茂金属化合物,
 由以下化学式2表示的第二茂金属化合物,以及
 负载所述第一和第二茂金属化合物的载体
 [化学式1]



在化学式1中,

X₁和X₂各自独立地是卤素,

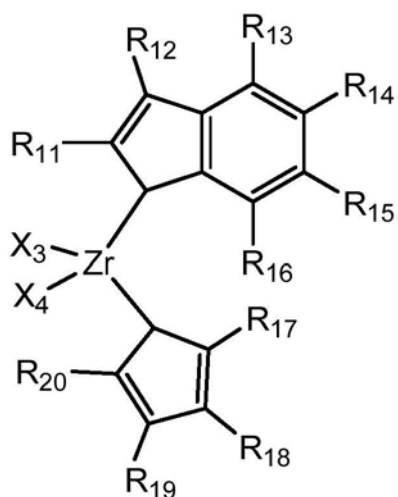
R₁和R₅各自独立地是被C₁₋₂₀烷基取代的C₆₋₂₀芳基,

R₂至R₄和R₆至R₈各自独立地为氢、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₁₋₂₀烷基硅烷基、C₁₋₂₀硅烷基烷基、C₁₋₂₀烷氧基硅烷基、C₁₋₂₀醚基、C₁₋₂₀硅烷基醚基、C₁₋₂₀烷氧基、C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀烷基芳基或C₇₋₂₀芳基烷基,

A是碳、硅或锆,以及

R₉和R₁₀各自独立地为C₁₋₂直链烷基;或被C₁₋₁₀烷氧基取代的C₃₋₁₀直链烷基,其中R₉和R₁₀的至少一个是被C₁₋₁₀烷氧基取代的C₃₋₁₀直链烷基,

[化学式2]



在化学式2中，

X₃和X₄各自独立地是卤素，

R₁₁至R₂₀各自独立地为氢、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₁₋₂₀烷基硅烷基、C₁₋₂₀硅烷基烷基、C₁₋₂₀烷氧基硅烷基、C₁₋₂₀醚基、C₁₋₂₀硅烷基醚基、C₁₋₂₀烷氧基、C₂₋₂₀烷氧基烷基、C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀烷基芳基或C₇₋₂₀芳基烷基，

其中，R₁₁和R₁₂中的至少一个是C₂₋₂₀烷氧基烷基，以及

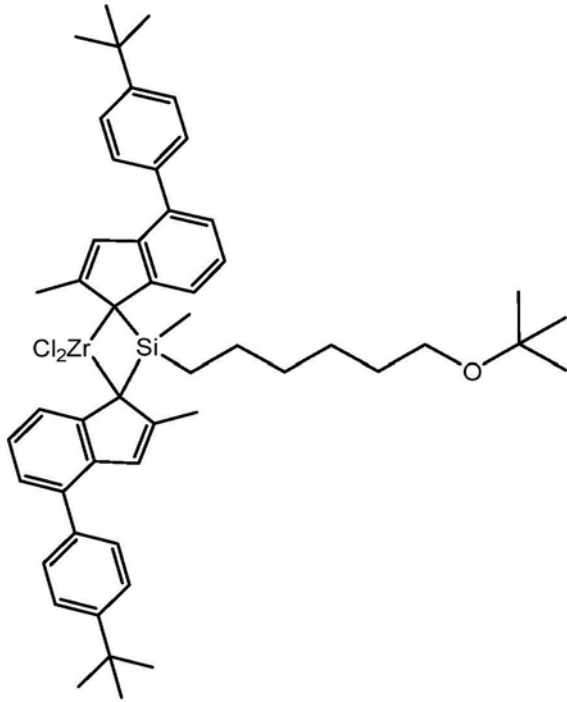
R₁₇至R₂₀中的至少一个是C₁₋₂₀烷基。

2. 根据权利要求1所述的混杂负载型茂金属催化剂，其中，R₁和R₅各自独立地是被C₃₋₆支链烷基取代的苯基。

3. 根据权利要求1所述的混杂负载型茂金属催化剂，其中，R₉和R₁₀各自独立地是甲基；或被叔丁氧基取代的C₅₋₉直链烷基，且R₉和R₁₀的至少一个是叔丁氧基取代的C₅₋₉直链烷基。

4. 根据权利要求1所述的混杂负载型茂金属催化剂，其中，所述由化学式1表示的第一茂金属化合物是以下化学式1-1：

[化学式1-1]

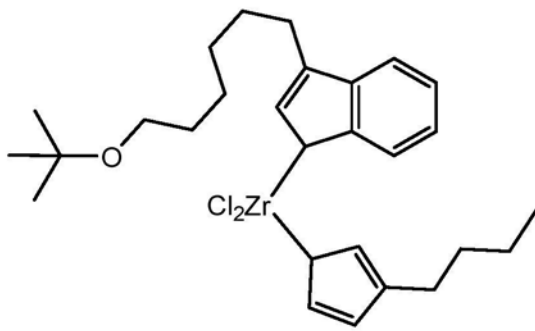


5. 根据权利要求1所述的混杂负载型茂金属催化剂,其中, R_{12} 是叔丁氧基取代的 C_{5-9} 直链烷基。

6. 根据权利要求1所述的混杂负载型茂金属催化剂,其中, R_{18} 和 R_{19} 之一是正丁基。

7. 根据权利要求1所述的混杂负载型茂金属催化剂,其中,所述由化学式2表示的第二茂金属化合物是以下化学式2-1:

[化学式2-1]

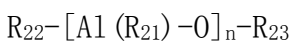


8. 根据权利要求1所述的混杂负载型茂金属催化剂,其中,所述第一茂金属化合物与所述第二茂金属化合物的摩尔比是1:1至15:1。

9. 根据权利要求1所述的混杂负载型茂金属催化剂,其中,所述载体包括选自氧化硅、氧化铝和氧化镁的任意一种,或其两种或更多种的混合物。

10. 根据权利要求1所述的混杂负载型茂金属催化剂,其进一步包括选自由以下化学式3至5表示的化合物的至少一种助催化剂:

[化学式3]



在化学式3中,

R_{21} 、 R_{22} 和 R_{23} 各自独立地为氢、卤素、 C_{1-20} 烷基或被卤素取代的 C_{1-20} 烷基,以及

n为2或更大的整数，

[化学式4]

$D(R_{24})_3$

在化学式4中，

D是铝或硼，以及

每个 R_{24} 独立地为卤素、 C_{1-20} 烷基， C_{1-20} 烷氧基或被卤素取代的 C_{1-20} 烷基，

[化学式5]

$[L-H]^+[W(A)_4]^-$ 或 $[L]^+[W(A)_4]^-$

在化学式5中，

L是中性或阳离子性路易斯碱，

H是氢原子，

W是第13族原子，以及

每个A独立地为以下之一： C_{1-20} 烷基； C_{1-20} 烷氧基；和其中上述取代基的至少一个氢原子被至少一个选自卤素、 C_{1-20} 烷氧基和 C_{1-20} 烷基(氧基)硅烷基中的取代基取代的取代基。

11. 一种制备烯烃聚合物的方法，包括在权利要求1所述的混杂负载型茂金属催化剂的存在下使烯烃单体进行聚合反应的步骤。

12. 根据权利要求11所述的制备烯烃聚合物的方法，其中，在半间歇反应器中进行所述聚合反应。

13. 根据权利要求11所述的制备烯烃聚合物的方法，其中，所述烯烃单体包括选自乙烯、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、降冰片烯、降冰片二烯、乙叉基降冰片烯、苯基降冰片烯、乙烯基降冰片烯、二环戊二烯、1,4-丁二烯、1,5-戊二烯、1,6-己二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯和3-氯甲基苯乙烯中的至少一种。

14. 一种烯烃聚合物，其通过权利要求11的制备方法制备，并具有22至50的熔体流动速率比(MFRR)，1000至3000小时的全缺口蠕变试验(FNCT)，以及0.8至3.0的BOCD(宽正交共聚单体分布)指数。

15. 根据权利要求14所述的烯烃聚合物，其为乙烯-1-丁烯聚合物。

混杂负载型茂金属催化剂及使用其制备烯烃聚合物的方法

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求享有向韩国知识产权局于2019年1月17日提交的韩国专利申请第10-2019-0006226号和于2019年12月20日提交的韩国专利申请第10-2019-0172478号的优先权的权益,其公开内容通过引用整体并入本文中。

[0003] 本公开涉及一种具有高活性和高聚合性的混杂负载型茂金属催化剂,及使用其制备烯烃聚合物的方法。

背景技术

[0004] 在现有的聚烯烃聚合物的商业制备工艺中,已广泛使用钛或钒化合物的齐格勒-纳塔催化剂。尽管齐格勒-纳塔催化剂具有高活性,但是它是多活性位点催化剂,且因此所产生的聚合物的分子量分布宽且共聚单体的组成分布不均匀,因此,在确保所需的物理性质方面存在限制。

[0005] 因此,近来,已经开发并广泛使用了茂金属催化剂,其中包含环戊二烯官能团的配体与如钛、锆、钪等过渡金属结合。通常,茂金属化合物在使用前以铝氧烷、硼烷、硼酸盐或其它活化剂活化。例如,具有包含环戊二烯基的配体和两个 σ -氯离子配体的茂金属化合物使用铝氧烷作为活化剂。这样的茂金属催化剂是具有一种活性位点的单一位点催化剂,并且其优点在于所产生的聚合物的分子量分布窄,并且可以根据催化剂和配体的结构控制分子量,立构规整度,结晶度,特别是共聚单体的反应性。然而,使用茂金属催化剂聚合的聚烯烃聚合物具有窄的分子量分布,并且如果用于某些产品,则由于挤出负荷等而导致生产率显著降低,这使得现场应用变得困难。

[0006] 特别地,在现有的PE-RT(耐热聚乙烯)管材产品的情况下,尽管它是使用茂金属催化剂的乙烯共聚物,但是其优点在于分子量分布窄并且因此可以获得期望的物理性质。另一方面,存在的问题在于,由于分子量分布窄,与常规的PE-RT管材相比,诸如全缺口蠕变试验(FNCT)的长期物理性质和加工性降低。

发明内容

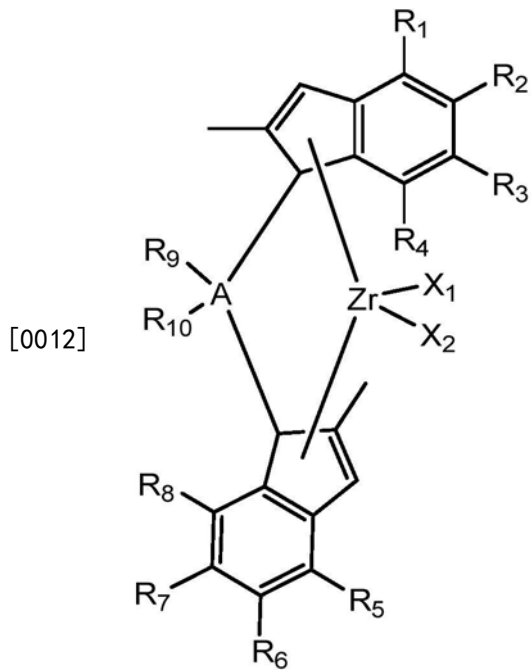
[0007] 【技术问题】

[0008] 本公开的目的是提供一种混杂负载型茂金属催化剂和使用其制备烯烃聚合物的方法,该混杂负载型茂金属催化剂可以通过改善BOCD(宽正交共聚单体分布)和熔体流动速率比(MFRR)来弥补产品加工中的缺点,并且可以制备具有优异的物理性质的用于管材的烯烃聚合物。

[0009] 【技术方案】

[0010] 在本公开的一个方面,提供了一种混杂负载型茂金属催化剂,其包含由以下化学式1表示的第一茂金属化合物、由以下化学式2表示的第二茂金属化合物以及负载所述第一和第二茂金属化合物的载体

[0011] [化学式1]



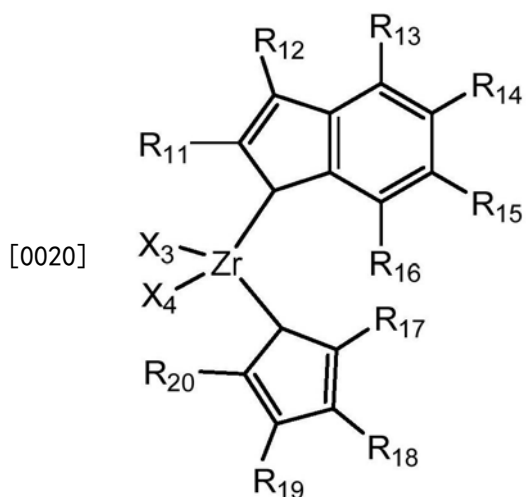
[0013] 在化学式1中，

[0014] X_1 和 X_2 各自独立地是卤素，[0015] R_1 和 R_5 各自独立地是被 C_{1-20} 烷基取代的 C_{6-20} 芳基，[0016] R_2 至 R_4 和 R_6 至 R_8 各自独立地为氢、卤素、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{1-20} 烷基硅烷基、 C_{1-20} 硅烷基烷基、 C_{1-20} 烷氧基硅烷基、 C_{1-20} 醚基、 C_{1-20} 硅烷基醚基、 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，

[0017] A是碳、硅或锆，以及

[0018] R_9 和 R_{10} 各自独立地为 C_{1-2} 直链烷基；或被 C_{1-10} 烷氧基取代的 C_{3-10} 直链烷基，其中 R_9 和 R_{10} 的至少一个是被 C_{1-10} 烷氧基取代的 C_{3-10} 直链烷基，

[0019] [化学式2]



[0021] 在化学式2中，

[0022] X_3 和 X_4 各自独立地是卤素，[0023] R_{11} 至 R_{20} 各自独立地为氢、卤素、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{1-20} 烷基硅烷基、 C_{1-20} 硅烷基

烷基、C₁₋₂₀烷氧基硅烷基、C₁₋₂₀醚基、C₁₋₂₀硅烷基醚基、C₁₋₂₀烷氧基、C₂₋₂₀烷氧基烷基、C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀烷基芳基或C₇₋₂₀芳基烷基，

[0024] 其中，R₁₁和R₁₂中的至少一个是C₂₋₂₀烷氧基烷基，以及

[0025] R₁₇至R₂₀中的至少一个是C₁₋₂₀烷基。

[0026] 在本公开的另一方面，提供了一种用于制备烯烃聚合物的方法，该方法包括在所述混杂负载型茂金属催化剂的存在下使烯烃单体进行聚合反应。

[0027] 在本公开的另一方面，提供了一种烯烃聚合物，其通过所述烯烃聚合物的制备方法制备，并且具有22至50的熔体流动速率比 (MFRR)，1000至3000小时的全缺口蠕变试验 (FNCT)，以及0.8至3.0的BOCD (宽正交共聚单体分布) 指数。

[0028] 【有益效果】

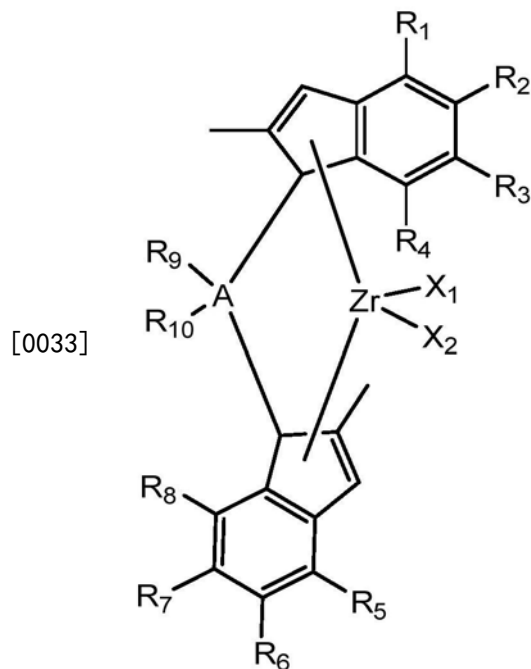
[0029] 根据本公开，可以提供一种混杂负载型茂金属催化剂和使用所述混杂负载型茂金属催化剂制备烯烃聚合物的方法，该混杂负载型茂金属催化剂不仅可以在烯烃聚合物的生产期间表现出高活性和聚合性，而且可以使合成的烯烃聚合物的分子量分布略微变宽以确保优异的加工性和长期物理性质，并进一步有助于降低催化剂成本。因此，根据本公开的方法制备的烯烃聚合物在加工性和长期物理性质方面优异，且因此适用于管材。

具体实施方式

[0030] 在下文中，将描述根据本公开的具体实施方式的混杂负载型茂金属催化剂，使用该催化剂制备烯烃聚合物的方法以及由其制备的烯烃聚合物。

[0031] 根据本公开的一个实施方式，提供了一种混杂负载型茂金属催化剂，其包含由以下化学式1表示的第一茂金属化合物、由以下化学式2表示的第二茂金属化合物以及负载所述第一和第二茂金属化合物的载体

[0032] [化学式1]



[0034] 在化学式1中，

[0035] X₁和X₂各自独立地是卤素，

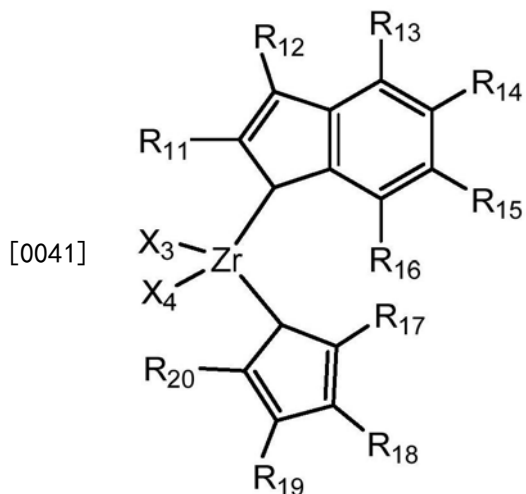
[0036] R_1 和 R_5 各自独立地是被 C_{1-20} 烷基取代的 C_{6-20} 芳基，

[0037] R_2 至 R_4 和 R_6 至 R_8 各自独立地为氢、卤素、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{1-20} 烷基硅烷基、 C_{1-20} 硅烷基烷基、 C_{1-20} 烷氧基硅烷基、 C_{1-20} 醚基、 C_{1-20} 硅烷基醚基、 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，

[0038] A是碳、硅或锆，以及

[0039] R_9 和 R_{10} 各自独立地为 C_{1-2} 直链烷基；或被 C_{1-10} 烷氧基取代的 C_{3-10} 直链烷基，其中 R_9 和 R_{10} 的至少一个是被 C_{1-10} 烷氧基取代的 C_{3-10} 直链烷基，

[0040] [化学式2]



[0042] 在化学式2中，

[0043] X_3 和 X_4 各自独立地是卤素，

[0044] R_{11} 至 R_{20} 各自独立地为氢、卤素、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{1-20} 烷基硅烷基、 C_{1-20} 硅烷基烷基、 C_{1-20} 烷氧基硅烷基、 C_{1-20} 醚基、 C_{1-20} 硅烷基醚基、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{2-20} 烷氧基烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{7-20} 烷基芳基或 C_{7-20} 芳基烷基，其中， R_{11} 和 R_{12} 中的至少一个是 C_{2-20} 烷氧基烷基，以及

[0045] R_{17} 至 R_{20} 中的至少一个是 C_{1-20} 烷基。

[0046] 在本文中，除非特别限制，下列术语可以如下定义。

[0047] 卤素可以是氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)或碘(I)。

[0048] C_{1-20} 烷基可以是直链、支链或环状的烷基。具体而言，所述 C_{1-20} 烷基可以是 C_{1-20} 直链烷基； C_{1-10} 直链烷基； C_{1-5} 直链烷基； C_{3-20} 支链或环状烷基； C_{3-15} 支链或环状烷基；或 C_{3-10} 支链或环状烷基。更具体而言，所述 C_{1-20} 烷基可以是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基或环己基等。

[0049] C_{2-20} 烯基可以是直链、支链或环状的烯基。具体而言， C_{2-20} 烯基可以是 C_{2-20} 直链烯基、 C_{2-10} 直链烯基、 C_{2-5} 直链烯基、 C_{3-20} 支链烯基、 C_{3-15} 支链烯基、 C_{3-10} 支链烯基、 C_{5-20} 环状烯基或 C_{5-10} 环状烯基。更具体而言，所述 C_{2-20} 烯基可以是乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基或环己烯基等。

[0050] C_{6-20} 芳基是指单环、双环或三环芳香族烃。具体而言，所述 C_{6-20} 芳基可以是苯基、萘基、或蒽基等。

[0051] C_{7-20} 烷基芳基是指其中一个或多个氢原子被烷基取代的芳基。具体而言，所述 C_{7-20} 烷基芳基可以是甲基苯基、乙基苯基、正丙基苯基、异丙基苯基、正丁基苯基、异丁基苯基、

叔丁基苯基、或环己基苯基等。

[0052] C₇₋₂₀芳基烷基是指其中一个或多个氢原子被芳基取代的烷基。具体而言，C₇₋₂₀芳基烷基可以是苜基、苯基丙基或苯基己基等。

[0053] C₁₋₂₀烷氧基可以是甲氧基、乙氧基、苯氧基、环己氧基、叔丁氧基己基等。

[0054] 在显示出与预期效果相同或类似的效果的范围内，上述取代基可以任选地被一个或多个选自羟基、卤素、烷基、杂环烷基、烷氧基、烯基、硅烷基、磺酸酯基/根、砜基、芳基和杂芳基的取代基取代。

[0055] 根据一个实施方式的混杂负载型茂金属催化剂一起使用由化学式1表示的第一茂金属化合物和由化学式2表示的第二茂金属化合物，因此，不仅可以表现出高活性和聚合性，而且可以使合成的烯烃聚合物的分子量分布略微变宽，从而改善BOCD和熔体流动速率比(MFRR)，由此确保了优异的加工性。另外，它可以确保合成的烯烃聚合物的长期物理性质，例如全缺口蠕变试验(FNCT)，从而该烯烃聚合物可以适合用作管材。

[0056] 具体而言，在由化学式1表示的第一茂金属化合物中，作为配体的两个茛基的所有2-位均被甲基取代，并且4位(R₁和R₅)分别被由烷基取代的苯基而取代，从而通过能够提供充分电子的诱导效应而表现出更优异的催化活性。

[0057] 另外，由于第一茂金属化合物包括锆(Zr)作为中心金属，因此与如铪(Hf)的其他第14族元素相比，它具有更多的能够容纳电子的轨道，因此表现出可以容易地键合至具有更高亲和性的单体的特征，从而可以表现出改善催化活性的更优异的效果。

[0058] 更具体而言，化学式1中的R₁和R₅各自独立地是被C₁₋₁₀烷基取代的C₆₋₁₂芳基，或被C₃₋₆支链烷基取代的苯基，更具体是叔丁基苯基。另外，烷基相对于苯基的取代位置可以是对应于R₁或R₅位的4位和与茛基键合的对位。

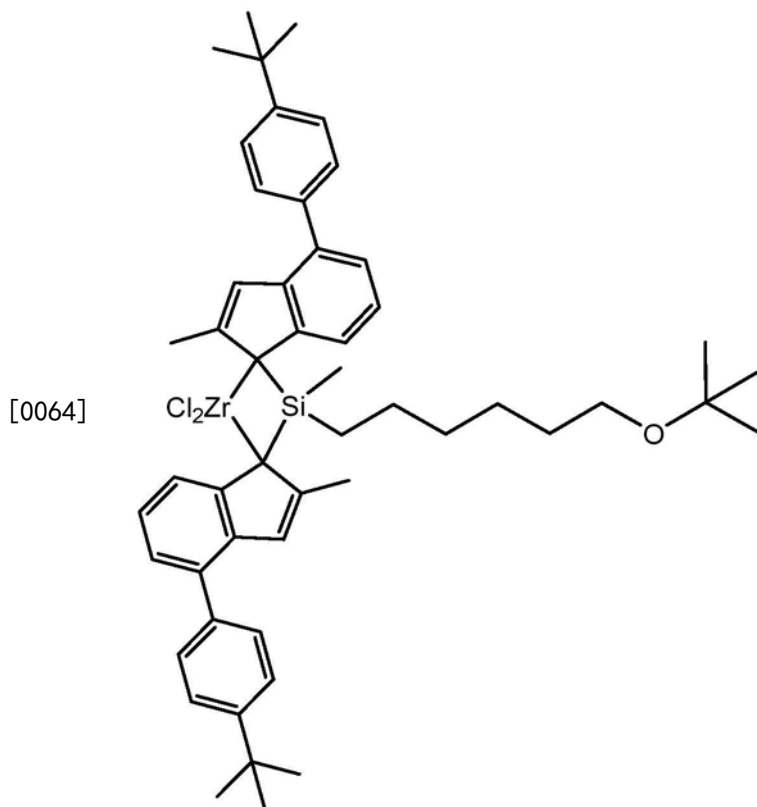
[0059] 另外，化学式1中的R₂至R₄和R₆至R₈可以是氢，并且X₁和X₂可以是氯。

[0060] 此外，化学式1中的A可以是硅。

[0061] 另外，A的取代基R₉和R₁₀各自独立地是甲基；或被叔丁氧基取代的C₅₋₉直链烷基，且R₉和R₁₀的至少一个可以是叔丁氧基取代的C₅₋₉直链烷基。更具体而言，R₉是甲基，并且R₁₀可以是叔丁氧基取代的正己基。通过引入互不相同的取代基作为这些桥取代基，它可以表现出催化活性和优异的负载反应性。具体而言，在R₉或R₁₀中，当R₉和R₁₀彼此相同时，可能存在以下问题：制备负载型催化剂时的溶解性不好，从而降低了负载反应性。

[0062] 由化学式1表示的第一茂金属化合物的代表性实例可以是以下化学式1-1。

[0063] [化学式1-1]



[0065] 可以通过采用已知的反应来合成由化学式1表示的第一茂金属化合物,且对于详细的合成方法,可以参考以下所述的实施例。

[0066] 同时,由化学式2表示的第二茂金属化合物具有其中茚基和环戊二烯基不交联的结构,并且可以容易地控制过渡金属锆(Zr)周围的电子/位阻环境。结果,可以容易地调节所制备的烯烃聚合物的性质,例如化学结构、分子量分布和机械性质。

[0067] 另外,由于第二茂金属化合物包括锆(Zr)作为中心金属,因此与如铪(Hf)的其他第14族元素相比,它具有更多的能够容纳电子的轨道,因此表现出可以容易地键合至具有更高亲和性的单体的特征,从而可以表现出改善催化活性的更优异的效果。

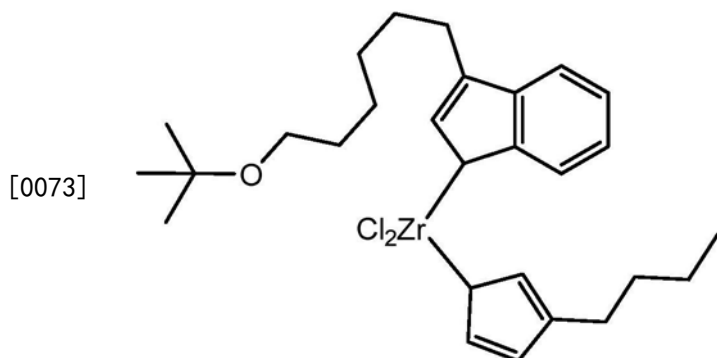
[0068] 更具体而言,在化学式2中,茚基的至少一个位置(R_{11} 至 R_{16} 中的任何一个)可以被 C_{2-20} 烷氧基烷基取代。具体而言, R_{11} 或 R_{12} 可以被 C_{2-20} 烷氧基烷基取代。更具体而言, R_{11} 或 R_{12} 可以被由叔丁氧基取代的 C_{5-9} 直链烷基或由叔丁氧基取代的己基取代。通过用 C_{2-20} 烷氧基烷基取代至少一个茚基,它可以影响 α -烯烃共聚单体(如1-丁烯,或1-己烯)的共聚性,具体而言,它可以使合成的烯烃聚合物的分子量分布略微变宽,以确保优异的加工性和长期物理性质。此外,被茚基取代的 C_{2-20} 烷氧基烷基可以通过与用作载体的氧化硅表面上的硅烷醇基团的紧密相互作用而形成共价键,因此可以进行稳定的负载聚合。

[0069] 此外,环戊二烯基的至少一个位置(R_{17} 至 R_{20} 中的一个)可以被 C_{1-20} 烷基取代,具体而言, R_{18} 和 R_{19} 中的一个可以被 C_{1-20} 烷基取代。更具体而言, R_{18} 和 R_{19} 之一可以被正丁基取代。

[0070] 另外,在化学式2中, R_{11} 、 R_{13} 至 R_{17} 、 R_{19} 和 R_{20} 可以是氢,并且 X_3 和 X_4 可以是氯。

[0071] 由化学式2表示的第二茂金属化合物的代表性实例可以是以下化学式2-1。

[0072] [化学式2-1]



[0074] 可以通过采用已知的反应来合成由化学式2表示的第二茂金属化合物,且对于更详细的合成方法,可以参考以下所述的实施例。

[0075] 同时,所述第一和第二茂金属化合物具有上述结构特征,因此可以稳定地负载在载体上。

[0076] 可以使用在表面含有羟基或硅氧烷基团的载体作为所述载体。具体而言,作为所述载体,可以使用在高温下干燥以除去表面上的水分,因此含有高反应性的羟基或硅氧烷基团的载体。更具体而言,可以使用氧化硅、氧化铝、氧化镁或其混合物作为所述载体。所述载体可以在高温下干燥,并且通常包含氧化物、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐组分,例如Na₂O、K₂CO₃、BaSO₄和Mg(NO₃)₂等。

[0077] 所述载体的干燥温度优选为200至800℃,更优选300至600℃,以及最优选300至400℃。如果所述载体的干燥温度低于200℃,则其保持过量的水,且因此表面水分可与助催化剂反应;而如果干燥温度高于800℃,则载体表面上的孔隙可能结合在一起而减少表面积,并且在表面上可能损失许多羟基,而仅留下硅氧烷基团,从而减少与助催化剂的反应位点,这不是优选的。

[0078] 载体表面上的羟基的量可以优选为0.1至10mmol/g,更优选为0.5至5mmol/g。可以通过载体的制备方法和条件,或干燥条件(如温度、时间、真空度、或喷雾干燥等)来控制载体表面上羟基的量。

[0079] 如果羟基的量小于0.1mmol/g,则与助催化剂的反应位点少,且如果其超过10mmol/g,除了载体颗粒表面上存在的羟基以外,还可能源自于水分,这不是优选的。

[0080] 根据一个实施方式的混杂负载型茂金属催化剂可进一步包含用于活化作为催化剂前体的过渡金属化合物的助催化剂。所述助催化剂是含有第13族金属的有机金属化合物,并且没有特别限制,只要在通常的茂金属催化剂的存在下聚合烯烃时能够使用其即可。具体而言,所述助催化剂可以是选自由以下化学式3至5表示的化合物中的至少一种化合物。

[0081] [化学式3]

[0082] $R_{22}-[Al(R_{21})-O]_n-R_{23}$

[0083] 在化学式3中,

[0084] R₂₁、R₂₂和R₂₃各自独立地为氢、卤素、C₁₋₂₀烷基或被卤素取代的C₁₋₂₀烷基,以及

[0085] n为2或更大的整数;

[0086] [化学式4]

[0087] $D(R_{24})_3$

- [0088] 在化学式4中,
- [0089] D是铝或硼,以及
- [0090] 每个R₂₄独立地为卤素、C₁₋₂₀烷基,C₁₋₂₀烷氧基或被卤素取代的C₁₋₂₀烷基;
- [0091] [化学式5]
- [0092] [L-H]⁺[W(A)₄]⁻或[L]⁺[W(A)₄]⁻
- [0093] 在化学式5中,
- [0094] L是中性或阳离子性路易斯碱,
- [0095] H是氢原子,
- [0096] W是第13族原子,以及
- [0097] 每个A独立地为以下之一:C₁₋₂₀烷基;C₁₋₂₀烷氧基;和其中上述取代基的至少一个氢原子被至少一个选自卤素、C₁₋₂₀烷氧基和C₁₋₂₀烷基(氧基)硅烷基中的取代基取代的取代基。
- [0098] 在本文中,除非特别限制,下列术语可以如下定义。
- [0099] 烷基是其中从烃除去氢原子的一价官能团,且其可以包括烷基、烯基、炔基、芳基、芳基烷基、芳基烯基、芳基炔基、烷基芳基、烯基芳基、炔基芳基等。以及,C₁₋₂₀烷基可以是C₁₋₁₅或C₁₋₁₀烷基。具体而言,C₁₋₂₀烷基可以是直链、支链或环状烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、环己基等;或芳基,例如苯基、萘基、蒽基等。
- [0100] 烷氧基是其中烷基键合至氧的官能团。具体而言,C₁₋₂₀烷氧基可以是C₁₋₁₅或C₁₋₁₀烷氧基。更具体而言,C₁₋₂₀烷氧基可以是直链、支链或环状烷氧基,例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正庚氧基、环己氧基等;或芳氧基,例如苯氧基、萘氧基等。
- [0101] 烷基(氧基)硅烷基是其中-SiH₃的1至3个氢原子被1至3个烷基或烷氧基取代的官能团。具体而言,C₁₋₂₀烷基(氧基)硅烷基可以是C₁₋₁₅、C₁₋₁₀、或C₁₋₅烷基(氧基)硅烷基。更具体而言,C₁₋₂₀烷基(氧基)硅烷基可以是烷基硅烷基,如甲基硅烷基、二甲基硅烷基、三甲基硅烷基、二甲基乙基硅烷基、二乙基甲基硅烷基、二甲基丙基硅烷基等;烷氧基硅烷基,如甲氧基硅烷基、二甲氧基硅烷基、三甲氧基硅烷基、二甲氧基乙氧基硅烷基等;或烷氧基烷基硅烷基,如甲氧基二甲基硅烷基、二乙氧基甲基硅烷基、二甲氧基丙基硅烷基等。
- [0102] 由化学式3表示的化合物的非限制性实例可以包括甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、或叔丁基铝氧烷等。并且,由化学式4表示的化合物的非限制性实例可以包括三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三丙基铝、三丁基铝、二甲基氯化铝、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、二甲氧基乙氧基铝等。最后,由化学式5表示的化合物的非限制性实例可以包括三甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐、三乙基铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵正丁基三(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵苄基三(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(4-(叔丁基二甲基硅烷基)-2,3,5,6-四氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(4-(三异丙基硅烷基)-2,3,5,6-四氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵五氟苯氧基三(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、N,N-二甲基苯铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、十六烷基二甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐、N-甲基-N-十二烷基

苯铵四(五氟苯基)硼酸盐或甲基双(十二烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0103] 可以根据期望的混杂负载型茂金属催化剂的物理性质或效果适当地调节所使用的助催化剂的量。

[0104] 例如,可以通过包括在载体上负载助催化剂的步骤,以及在负载了助催化剂的载体上负载作为催化剂前体的上述第一和第二茂金属化合物的步骤的工艺来生产根据一个实施方式的混杂负载型茂金属催化剂。

[0105] 具体而言,在将助催化剂负载在载体上的步骤中,可以通过将助催化剂添加至在高温下干燥的载体上并在约20至120°C的温度下将其搅拌来制备负载了助催化剂的载体。

[0106] 并且,在将催化剂前体负载在负载了助催化剂的载体上的步骤中,可以通过将第一和第二茂金属化合物添加到在将助催化剂负载在载体上的步骤中获得的负载了助催化剂的载体上,并再次在约20至120°C的温度下搅拌混合物来制备负载型催化剂。

[0107] 在将催化剂前体负载在负载了助催化剂的载体上的步骤中,可以通过向负载了助催化剂的载体加入第一和第二茂金属化合物,搅拌混合物,然后进一步加入助催化剂来生产负载型催化剂。

[0108] 可以根据期望的负载型催化剂的物理性质或效果而适当地调节在根据一个实施方式的混杂负载型茂金属催化剂中使用的载体、助催化剂、负载了助催化剂的载体和过渡金属化合物的含量。

[0109] 具体而言,在混杂负载型茂金属催化剂中,第一茂金属化合物与第二茂金属化合物的摩尔比可以为1:1至15:1。通过上述混合摩尔比包含第一和第二茂金属化合物,可以提供与常规催化剂相比具有高活性和高共聚性的混杂负载型茂金属催化剂。另外,当通过使用所述混杂负载型茂金属催化剂制备烯烃聚合物时,它可以使分子量分布变宽,从而改善长期物理性质,例如全缺口蠕变试验(FNCT),并改善BOCD和熔体流动速率比(MFRR),从而提高加工性。

[0110] 然而,如果第一茂金属化合物与第二茂金属化合物的摩尔比小于1:1,则共聚性和加工性可能劣化。如果摩尔比超过15:1,则活性和物理性质可能劣化。

[0111] 另外,在根据一个实施方式的混杂负载型茂金属催化剂中,包括第一和第二茂金属化合物的整个茂金属化合物与载体之间的重量比可以是1:10至1:1,000或1:10至1:500。当以上述范围包含所述载体和所述茂金属化合物时,可展现出最佳的形状。

[0112] 此外,当所述混杂负载型茂金属催化剂进一步包含助催化剂时,助催化剂与载体的重量比可以是1:1至1:100,或1:1至1:50。当以上述重量比包含所述助催化剂和所述载体时,可以使活性和聚合物微结构优化。

[0113] 可以使用如戊烷、己烷和庚烷的烃溶剂;或者,如苯或甲苯的芳香族溶剂作为在所述混杂负载型催化剂的生产期间的反应溶剂。

[0114] 对于制备所述负载型催化剂的更具体的方法,可以参考以下所述的实施例。然而,所述负载型催化剂的制备方法不限于本文中描述的内容,且该制备方法可以进一步采用本公开所属技术领域常用的步骤。可通过通常可变化的步骤修改所述制备方法的步骤。

[0115] 同时,根据另一个实施方式,提供了一种用于制备烯烃聚合物的方法,该方法包括在所述混杂负载型茂金属催化剂的存在下使烯烃单体进行聚合反应的步骤。

[0116] 如上所述,与使用常规茂金属化合物催化剂聚合的烯烃聚合物相比,所述混杂负

载型茂金属催化剂由于特定的结构而具有宽的分子量分布,因此,提供了能够确保优异的加工性和长期物理性质的烯烃聚合物。

[0117] 可与所述混杂负载型催化剂聚合的烯烃单体的实例包括乙烯、 α -烯烃和环烯烃等,并且也可聚合具有两个或更多个双键的基于二烯烯烃的单体或基于三烯烯烃的单体。所述单体的具体实例包括乙烯、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、降冰片烯、降冰片二烯、乙叉基降冰片烯、苯基降冰片烯、乙烯基降冰片烯、二环戊二烯、1,4-丁二烯、1,5-戊二烯、1,6-己二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯、3-氯甲基苯乙烯等,且可将这些单体中的两种或更多种混合并共聚。在烯烃聚合物是乙烯与另外的共聚单体的共聚物时,所述共聚单体优选是选自丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯的一种或多种共聚单体。

[0118] 对于烯烃单体的聚合反应,可以使用已知用于烯烃单体的聚合反应的各种聚合工艺,如连续溶液聚合工艺、本体聚合工艺、悬浮聚合工艺、淤浆聚合工艺,或乳液聚合工艺。更具体而言,可以在半间歇反应器中进行聚合反应。

[0119] 具体而言,可以在约50至110°C或约60至100°C的温度下在约1至100kgf/cm²或约1至50kgf/cm²的压力下进行聚合反应。

[0120] 此外,在聚合反应中,可以在戊烷、己烷、庚烷、壬烷、癸烷、甲苯、苯、二氯甲烷、氯苯等溶剂中溶解或稀释的状态下使用所述混杂负载型催化剂。在这种情况下中,可以用少量的烷基铝等处理所述溶剂,从而可以预先除去可能不利地影响催化剂的少量水或空气等。

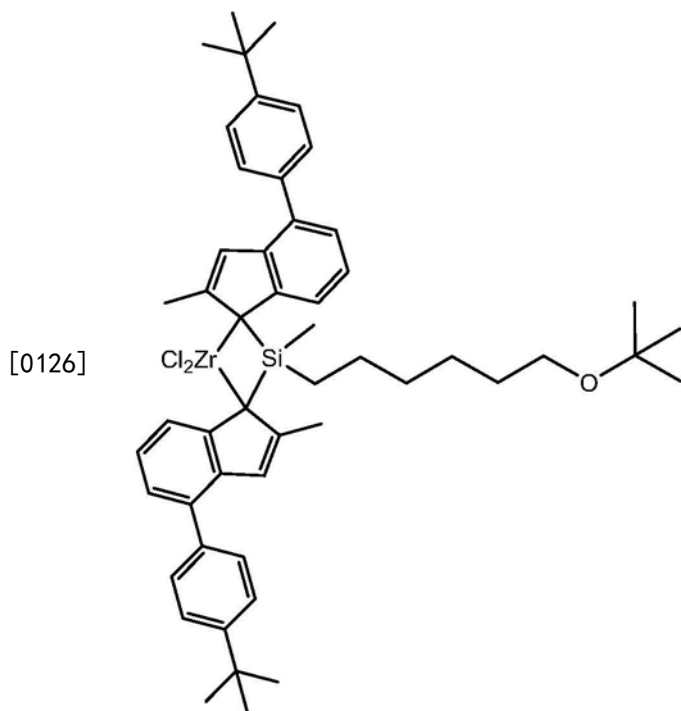
[0121] 由于通过上述方法制备的烯烃聚合物是通过使用上述混杂负载型茂金属催化剂制备的,因此其具有略微宽的分子量分布,并且可以通过改善BOCD和熔体流动速率比(MFRR)来确保优异的加工性,并且可以进一步确保合成的烯烃聚合物的长期物理性质,如全缺口蠕变试验(FNCT)。

[0122] 具体而言,所述烯烃聚合物具有22至50或25至32的熔体流动速率比(MFRR),1000至3000小时或1000至2000小时的全缺口蠕变试验(FNCT),以及0.8至3.0或0.9至1.4的BOCD(宽正交共聚单体分布)指数。

[0123] 另外,当使用上述混杂负载型催化剂聚合的聚合物为,例如,乙烯- α -烯烃共聚物,优选为乙烯-1-丁烯聚合物时,可以更适当地满足上述物理性质。

[0124] 在下文中,将参考具体实施例更详细地解释本公开的作用和效果。然而,提出这些实施例只是作为本发明的说明,本公开的范围不限于此。

[0125] 制备实施例1:第一茂金属化合物(A)的制备



[0127] 步骤1: ((6-(叔丁氧基)己基)甲基硅烷-二基)-双((2-甲基-4-叔丁基-苯基茚基)硅烷)的制备

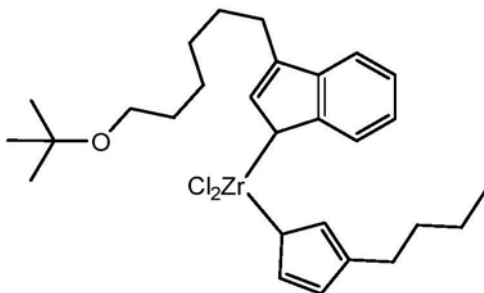
[0128] 将2-甲基-4-叔丁基-苯基茚(10.0g, 化合物1)溶于76.2mL乙醚(Et₂O)中, 然后冷却至-25℃。然后, 缓慢滴加16.0mL的正丁基锂溶液(2.5M, 己烷溶剂), 然后在室温下搅拌4小时。冷却至-25℃后, 添加1mol%的氰化铜(CuCN), 然后将2.92mL的(6-(叔丁氧基)己基)甲基二氯硅烷溶解在38mL的乙醚中并缓慢滴加, 然后将混合物在室温搅拌16小时。然后, 添加二氯甲烷(DCM)和水以分离有机层, 然后使用硫酸镁(MgSO₄)从有机层去除水, 过滤, 然后减压蒸馏除去溶剂, 以得到((6-(叔丁氧基)己基)甲基硅烷-二基)-双((2-甲基-4-叔丁基-苯基茚基)硅烷)。

[0129] 步骤2: [((6-(叔丁氧基)己基)甲基硅烷-二基)-双((2-甲基-4-叔丁基-苯基茚基))]二氯化锆的制备

[0130] 将在步骤1中制备的((6-(叔丁氧基)己基)甲基硅烷-二基)-双((2-甲基-4-叔丁基-苯基茚基)硅烷)溶于95.3mL乙醚(Et₂O)中, 然后冷却至-25℃。缓慢滴加8mL的正丁基锂溶液(2.5M), 然后在室温下搅拌4小时。然后, 将混合物冷却至-25℃, 并滴加3.59g的四氯化锆四氢呋喃络合物[ZrCl₄·2THF], 将混合物在室温下搅拌16小时。在减压下除去反应溶液的溶剂, 然后加入二氯甲烷并过滤, 并减压蒸馏滤液。由二氯甲烷重结晶, 以得到[((6-(叔丁氧基)己基)甲基硅烷-二基)-双((2-甲基-4-叔丁基-苯基茚基))]二氯化锆(1.0g, 收率: 14%)。

[0131] 制备实施例2: 第二茂金属化合物(B)的制备

[0132]



[0133] 步骤1:3-(6-(叔丁氧基)己基)-1H-茚的制备

[0134] 将10.8g (100mmol)的氯己醇充入干燥的250mL舒伦克瓶中,然后加入10g分子筛和100mL的MTBE(甲基叔丁基醚),并在30分钟内缓慢加入20g硫酸。随着时间的流逝,反应混合物缓慢变成粉红色,并且在16小时后,将其倒入用冰冷却的饱和碳酸氢钠溶液中。使用100mL乙醚将混合物萃取四次,并将合并的有机层经MgSO₄干燥,过滤,然后在减压下除去溶剂,从而获得10g(收率:60%)的1-(叔丁氧基)-6-氯己烯,为黄色液体。

[0135] 将4.5g (25mmol)上述合成的1-(叔丁氧基)-6-氯己烯充入干燥的250mL舒伦克瓶中,并溶于40mL的THF中。向其中缓慢加入20mL的茚化钠的THF溶液,然后将混合物搅拌过夜。通过添加50mL水淬灭反应混合物,用酯(50mL×3)萃取,然后将收集的有机层用盐水充分洗涤。残余水分用MgSO₄干燥,过滤,然后在真空减压下除去溶剂,从而获得3-(6-(叔丁氧基)己基)-1H-茚,其为定量收率的深棕色粘稠形式的产物。

[0136] 步骤2:3-(6-(叔丁氧基)己基)-1H-茚-1-基(3-丁基环戊-2,4-二烯-1-基)二氯化锆的制备

[0137] 将4.57g (20mmol)上述制备的3-(6-(叔丁氧基)己基)-1H-茚充入干燥的250mL舒伦克瓶中,并溶于60mL的乙醚和40mL的THF中。向其中加入13mL的正丁基锂的2.0M己烷溶液并搅拌过夜,然后在-78℃下缓慢添加正丁基环戊二烯ZrCl₃的甲苯溶液(浓度:0.378mmol/g)。当升至室温时,反应混合物变成在澄清的棕色溶液中具有黄色固体漂浮的白色悬浮液形状。12小时后,将100mL己烷加入到反应混合物中以形成另一沉淀。然后将其在氩气下过滤以获得黄色滤液,将其干燥,从而确认生产出期望的化合物3-(6-(叔丁氧基)己基)-1H-茚-1-基(3-丁基环戊-2,4-二烯-1-基)二氯化锆。

[0138] 制备实施例3:齐格勒-纳塔催化剂(Z/N催化剂)的制备

[0139] 为了制备齐格勒-纳塔催化剂,将500kg的乙醇酸镁分散在足量的己烷中,然后在85℃下于5.5小时内缓慢滴加1700kg的四氯化钛,随后在120℃下回火。此后,除去含有钛化合物的未反应的副产物,直到整个溶液的钛浓度变为500mmol,然后通过三乙基铝在120℃下接触2小时而预活化,并除去未反应的副产物以得到最终的催化剂。

[0140] 实施例1:混杂负载型催化剂的制备和使用其的烯烃聚合物的制备

[0141] (1)混杂负载型催化剂的制备

[0142] 在200℃的温度下将氧化硅(SYLOPOL 948,格雷斯-戴维逊公司制造)真空脱水15小时。将10g干燥的氧化硅装入玻璃反应器中,并进一步添加100mL的甲苯并搅拌。添加50mL的10wt%的甲基铝氧烷(MAO)/甲苯溶液。将温度升至60℃后,在搅拌下使混合物反应12小时。在将反应器温度降低至40℃后,停止搅拌并进行沉降10分钟,然后将反应溶液倾析。填充甲苯至所述反应器的100mL,并且将0.01mmol的制备实施例1的第一茂金属化合物(A)溶

解于10mL的甲苯中并添加在一起,并反应1小时。反应完成后,将0.01mmol的制备实施例2的第二茂金属化合物(B)溶解在10ml的甲苯中,然后添加在一起,接着进一步反应1小时。

[0143] (2) 烯烃聚合物的制备

[0144] 将2ml的TEAL (1.0M的己烷溶液) 和10g的1-丁烯充入2L的高压釜反应器中,加入0.8kg的己烷,然后在500rpm下搅拌的同时将温度升高至80℃。

[0145] 将50mg的上述制备的负载型催化剂和己烷放入50mL小瓶中,然后充入反应器中,并且当反应器内部的温度达到78℃时,使混合物在9bar的乙烯压力下以500rpm搅拌的同时反应1小时。在反应完成后,首先通过过滤器除去己烷,并在80℃的真空烘箱中干燥4小时以获得烯烃聚合物。

[0146] 实施例2:混杂负载型催化剂的制备和使用其的烯烃聚合物的制备

[0147] 除了在实施例1中以0.05mmol的量使用制备实施例1的第一茂金属化合物(A)以外,以与实施例1中相同的方式制备混杂负载型催化剂和烯烃聚合物。

[0148] 实施例3:混杂负载型催化剂的制备和使用其的烯烃聚合物的制备

[0149] 除了在实施例1中以0.1mmol的量使用制备实施例1的第一茂金属化合物(A)以外,以与实施例1中相同的方式制备混杂负载型催化剂和烯烃聚合物。

[0150] 实施例4:混杂负载型催化剂的制备和使用其的烯烃聚合物的制备

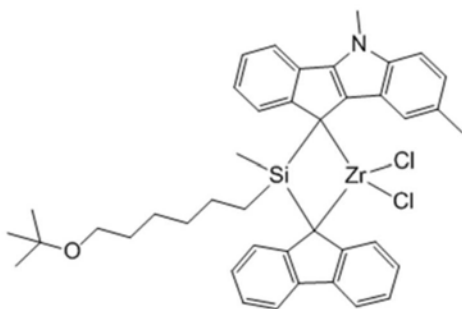
[0151] 除了在实施例1中以0.15mmol的量使用制备实施例1的第一茂金属化合物(A)以外,以与实施例1中相同的方式制备混杂负载型催化剂和烯烃聚合物。

[0152] 对比实施例1:混杂负载型催化剂的制备和使用其的烯烃聚合物的制备

[0153] 除了以如下表1所示的摩尔比(1/1)使用0.01mmol的制备实施例2的第二茂金属化合物(B)和0.01mmol的由以下化学式C表示的茂金属化合物(C)代替在实施例1中的第一和第二茂金属化合物的组成(A/B)以外,以与实施例1中相同的方式制备混杂负载型催化剂和烯烃聚合物。

[0154] [化学式C]

[0155]



[0156] 对比实施例2:使用齐格勒-纳塔催化剂的烯烃聚合物的制备

[0157] 除了在实施例1中以0.1mmol的量使用制备实施例3的齐格勒-纳塔催化剂(Z/N催化剂)以外,以与实施例1中相同的方式制备烯烃聚合物。

[0158] 对比实施例3:负载型催化剂的制备和使用其的烯烃聚合物的制备

[0159] 除了在实施例1中以0.1mmol的量仅使用制备实施例1的第一茂金属化合物(A)以外,以与实施例1中相同的方式制备混杂负载型催化剂和烯烃聚合物。

[0160] 对比实施例4:负载型催化剂的制备和使用其的烯烃聚合物的制备

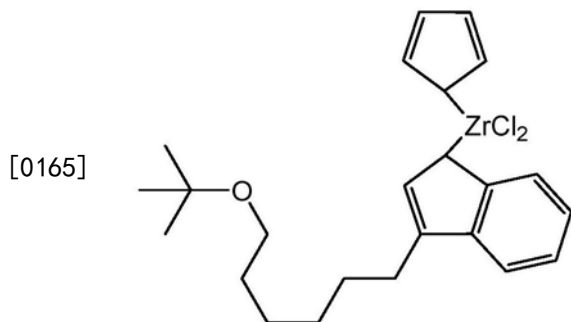
[0161] 除了在实施例1中以0.1mmol的量仅使用制备实施例2的第二茂金属化合物(B)以

外,以与实施例1中相同的方式制备混杂负载型催化剂和烯烃聚合物。

[0162] 对比实施例5:混杂负载型催化剂的制备和使用其的烯烃聚合物的制备

[0163] 除了以如下表1所示的摩尔比 (1/1) 使用0.01mmol的制备实施例2的第二茂金属化合物 (B) 和0.01mmol的由以下化学式D表示的茂金属化合物 (C) 代替在实施例1中的第一和第二茂金属化合物的组成 (A/B) 以外,以与实施例1中相同的方式制备混杂负载型催化剂和烯烃聚合物。

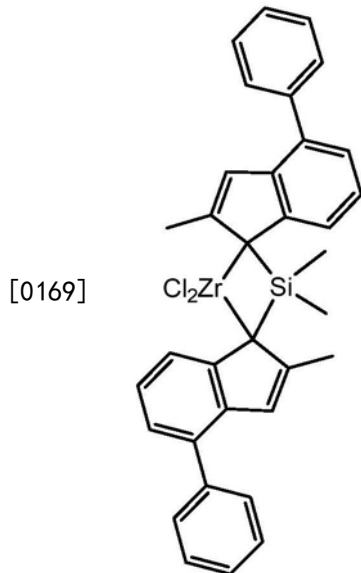
[0164] [化学式D]



[0166] 对比实施例6:混杂负载型催化剂的制备和使用其的烯烃聚合物的制备

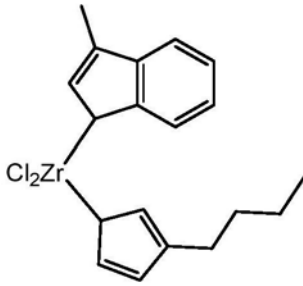
[0167] 除了以如下表1所示的摩尔比 (1/1) 使用0.01mmol的由以下化学式E表示的茂金属化合物和0.01mmol的由以下化学式F表示的茂金属化合物代替在实施例1中的第一和第二茂金属化合物的组成 (A/B) 以外,以与实施例1中相同的方式制备混杂负载型催化剂和烯烃聚合物。

[0168] [化学式E]



[0170] [化学式F]

[0171]

[0172] 试验实施例：混杂负载型催化剂的活性和烯烃聚合物的物理性质的评价

[0173] 通过以下方法测量实施例1至4和对比实施例1至5的催化剂和烯烃聚合物的催化活性、熔体指数、熔体流动速率比 (MFRR)、全缺口蠕变试验 (FNCT) 和BOCD指数,并且结果示于下表1中。

[0174] (1) 催化活性 (kg PE/g SiO₂)

[0175] 催化活性计算为单位时间 (h) 内,所生产的聚合物的重量 (kg PE) /催化剂含量 (g SiO₂) 的比率。

[0176] (2) 聚合物的熔体指数 (MI 2.16)

[0177] 根据ASTM D 1238在190°C下在2.16kg的载荷下测量熔体指数 (MI 2.16),并表示为10分钟熔融并排出的聚合物的重量 (g)。

[0178] (3) 熔体流动速率比 (MFRR: MFR₂₀/MFR₂): 它是MFR₂₀熔体指数 (MI, 21.6kg的载荷) 除以MFR₂ (MI, 2.16kg的载荷) 的比。

[0179] (4) BOCD指数 (宽正交共聚单体分布指数): 在分析GPC-FTIR测量结果时,基于重均分子量 (M_w),在分子量分布 (MWD) 的左侧和右侧30% (共60%) 的范围内测量SCB含量 (单位: 个数/1,000C)。通过以下数学式1计算BOCD指数。

[0180] [数学式1]

$$[0181] \quad \text{BOCD指数} = \frac{(\text{高分子量侧的 SCB 含量} - \text{低分子量侧的 SCB 含量})}{(\text{低分子量侧的 SCB 含量})}$$

[0182] (5) 全缺口蠕变试验 (FNCT, hr): 作为乙烯聚合物成型制品的评价方法, M.Flissner在Kunststoffe 77 (1987) 第45页等部分中记载了全缺口蠕变试验的试验方法,且这对应于当前生效的ISO/FDIS 16770。对于乙二醇,它是在80°C下使用3.5MPa的张力的应力开裂促进介质,而且由于通过缺口 (1.6mm/安全剃须刀片) 而缩短了应力产生时间,因此缩短了断裂时间。

[0183] 对于样品的制备,向在实施例和对比实施例中的每种乙烯聚合物 (PE) 添加750ppm的初级抗氧化剂 (Irganox 1010, CIBA), 1500ppm的二级抗氧化剂 (Irgafos 168, CIBA) 和1000ppm的加工助剂 (SC110, Ca-St, Duboon Yuhaw公司), 并使用双螺杆挤出机 (W&P双螺杆挤出机, 75pie, L/D=36) 在170°C至220°C的挤出温度下进行造粒。树脂加工性的挤出试验是在190至220°C (温度曲线 (°C): 190/200/210/220) 的条件下通过使用Haake单螺杆挤出机 (19pie, L/D=25) 进行的。另外,管材通过使用单螺杆挤出机 (Battenfeld Pipe M/C, 50pie, L/D=22, 压缩比=3.5) 在220°C的挤出温度下挤出并成型,从而使得外直径为32mm,且厚度为2.9mm。

[0184] 随后,通过从被压缩为10mm厚度的板上锯切样品来制造三个具有10mm (宽度),

10mm (高度) 和90mm (长度) 尺寸的样品。为了实现该目的,在专门制造的切口装置中使用安全剃刀刀片,并在试样上设置中央切口。切口的深度为1.6mm。

[0185] 【表1】

前体	催化剂	A/B 比例	活性 (KgPE/gSiO ₂)	MI 2.16	MFRR	BOCD 指数	FNCT (hr)
实施例 1	A/B	1/1	23	0.6	25	0.9	1000
实施例 2	A/B	5/1	22	0.6	28	1.1	1700
实施例 3	A/B	10/1	20	0.5	30	1.4	2000
实施例 4	A/B	15/1	17	0.3	32	1.3	1800
[0186] 对比实施例 1	B/C	1/1	10	0.2	20	0.5	700
对比实施例 2	Z/N 催化剂	-	11	0.4	18	0.1	800
对比实施例 3	A	-	10	0.02	12	0.6	700
对比实施例 4	B	-	25	5.0	5	0.1	10
对比实施例 5	B/D	1/1	12	17	18	0.5	600
对比实施例 6	E/F	1/1	8	3.0	15	0.5	30

[0187] 如表1所示,证实了通过使用采用特定前体的组合的负载型催化剂,本公开的实施例1至4的聚合物表现出高活性。另外,证实了在实施例1至4的聚合物中,MFRR、BOCD和FNCT全部显著优于对比实施例,并且因此,可以提供具有改善的加工性和长期物理性质的用于管材的聚合物。