



(10) 申请公布号 CN 120282995 A

(43) 申请公布日 2025. 07. 08

(21) 申请号 202380080904.7

(22) 申请日 2023.11.24

(30) 优先权数据

10-2022-0160246 2022.11.25 KR

10-2022-0163034 2022.11.29 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.05.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2023/019165 2023.11.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/112165 KO 2024.05.30

(71) 申请人 乐天化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 洪妍真 李来河 蔡秉勋 李庆龙

许纂化 朴喜万 闵庚大

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

公司 11018

专利代理师 辛雪花 朴圣洁

(51) Int. Cl.

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/0807 (2025.01)

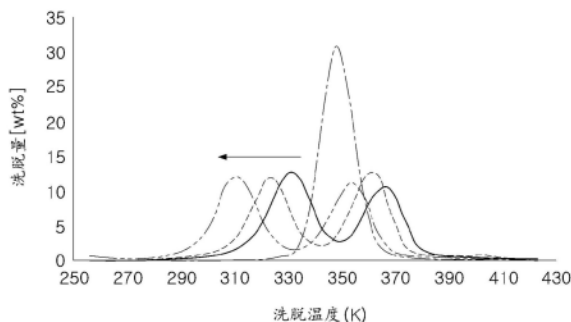
权利要求书2页 说明书23页 附图1页

(54) 发明名称

乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物及其制备方法、包括该共聚物的树脂组合物和模制品

(57) 摘要

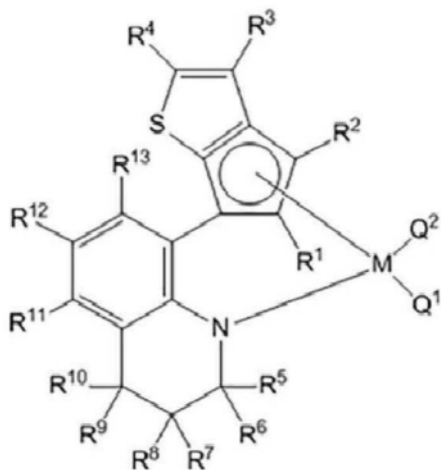
本发明涉及一种乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物及包括该共聚物的树脂组合物,更详细而言,提供一种乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物及其制备方法、包括该烯烃类共聚物的树脂组合物和模制品,所述乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物包括乙烯结构单元和  $\alpha$ -烯烃结构单元,在进行热梯度相互作用色谱 (Thermal Gradient Interaction Chromatography, TGIC) 分析时,该乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物在250K至430K的温度范围内包括两个以上的相互不同的洗脱峰。



1. 一种乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物,包括乙烯结构单元和 $\alpha$ -烯烃结构单元,其中,  
在进行热梯度相互作用色谱(TGIC)分析时,所述乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物在250K至430K的温度范围内包括两个以上的相互不同的洗脱峰。
2. 根据权利要求1所述的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物,其中,  
在包括两个相互不同的洗脱峰时,通过热梯度相互作用色谱(TGIC)分析时具有第一洗脱温度和第二洗脱温度,所述第一洗脱温度与所述第二洗脱温度之差为10K至60K。
3. 根据权利要求2所述的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物,其中,  
所述第一洗脱温度为310K至345K,所述第二洗脱温度为350K至380K。
4. 根据权利要求2所述的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物,其中,  
所述第一洗脱温度与所述第二洗脱温度的比例为0.5至0.91。
5. 根据权利要求2所述的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物,其中,  
所述第一洗脱温度下的洗脱量与所述第二洗脱温度下的洗脱量的比例为0.5至7.3。
6. 根据权利要求1所述的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物,其中,  
所述乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物的密度为0.857g/ml至0.903g/ml。
7. 一种乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物的制备方法,用于制备权利要求1至6中任一项所述的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物,包括以下步骤:

在包括由下述化学式1表示的过渡金属化合物的主催化剂化合物和选自由下述化学式2至化学式4表示的化合物中的一种以上助催化剂的存在下,使乙烯与至少一种烯烃类单体聚合,

[化学式1]



在上述化学式1中,

M为第4族过渡金属,

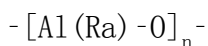
$Q^1$ 和 $Q^2$ 分别独立地为卤素、 $(C_1-C_{20})$ 烷基、 $(C_2-C_{20})$ 烯基、 $(C_2-C_{20})$ 炔基、 $(C_6-C_{20})$ 芳基、 $(C_1-C_{20})$ 烷基 $(C_6-C_{20})$ 芳基、 $(C_6-C_{20})$ 芳基 $(C_1-C_{20})$ 烷基、 $(C_1-C_{20})$ 烷基酰胺基、 $(C_6-C_{20})$ 芳基酰胺基或 $(C_1-C_{20})$ 亚烷基,

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 和 $R^{10}$ 分别独立地为氢;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_1-C_{20})$ 烷基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_2-C_{20})$ 烯基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_1-C_{20})$ 烷基 $(C_6-C_{20})$ 芳基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_6-C_{20})$ 芳基 $(C_1-C_{20})$

烷基;或者包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基甲硅烷基,所述R<sup>1</sup>和所述R<sup>2</sup>可相互连接而形成环,所述R<sup>3</sup>和所述R<sup>4</sup>可相互连接而形成环,所述R<sup>5</sup>至所述R<sup>10</sup>中的两个以上可相互连接而形成环,

R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>和R<sup>13</sup>分别独立地为氢;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)烯基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)芳基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基甲硅烷基;(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷氧基;或者(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)芳氧基,所述R<sup>11</sup>和所述R<sup>12</sup>或者所述R<sup>12</sup>和所述R<sup>13</sup>可相互连接而形成环,

[化学式2]

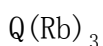


在上述化学式2中,

Ra分别独立地为卤素;或者被卤素取代或未取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烃基,

n为2以上的整数,

[化学式3]

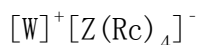


在上述化学式3中,

Q为铝或硼,

Rb分别独立地为卤素;或者被卤素取代或未取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烃基,

[化学式4]



在上述化学式4中,

[W]<sup>+</sup>为阳离子性路易斯酸;或者键合有氢原子的阳离子性路易斯酸,

Z为第13族元素,

Rc分别独立地为被选自卤素、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烃基、烷氧基和苯氧基中的一个或两个以上取代基取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)芳基;被选自卤素、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烃基、烷氧基和苯氧基中的一个或两个以上取代基取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基。

8. 根据权利要求7所述的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物的制备方法,其中,所述过渡金属化合物是R型和S型的立体化合物共存的化合物。

9. 一种聚丙烯树脂组合物,包括:

聚丙烯;和

权利要求1至6中任一项所述的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物。

10. 一种模制品,其由权利要求9所述的树脂组合物制备。

## 乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物及其制备方法、包括该共聚物的树脂组合物和模制品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物及其制备方法、包括该共聚物的树脂组合物和模制品,更详细而言,涉及一种具有两种链分布从而改善伸长率和低温冲击强度的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物及其制备方法、包括该共聚物的树脂组合物和模制品。

### 背景技术

[0002] 聚烯烃是广泛使用的高分子材料,为了改善这种聚烯烃的低温物性和机械物性,主要混合乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物来使用。

[0003] 据报道,在以往的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚反应中使用的陶氏化学(Dow Chemical)公司的 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{NiBu}]\text{TiCl}_2$ (限定几何构型催化剂;Constrained-Geometry Catalyst,“CGC”)催化剂对如1-己烯和1-辛烯的空间位阻大的 $\alpha$ -烯烃具有优异的共聚性,聚合后的烯烃聚合物不仅分子量分布(MWD)窄,而且具有支链分布恒定的单链结构。

[0004] 另一方面,据报道,由于这种以往的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物具有支链分布基本均匀的单链结构,因此难以同时满足与其他树脂的相容性、加工性、强度和冲击强度等的所要求的物性。

[0005] 例如,为了通过将乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物与聚丙烯复合来改善低温物性,需要混合相对低密度的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物来使用,但如果大量混合这种低密度的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物,会导致复合树脂的拉伸强度下降的问题。

[0006] 因此,需要研究一种在不降低拉伸强度等物性的情况下改善复合树脂的低温物性和机械物性的方法。

### 发明内容

[0007] 本发明的一个观点提供一种乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物及其制备方法,所述乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物使用R型和S型立体化合物共存的单种茂金属催化剂,从而包括支链含量不同的两种链结构。

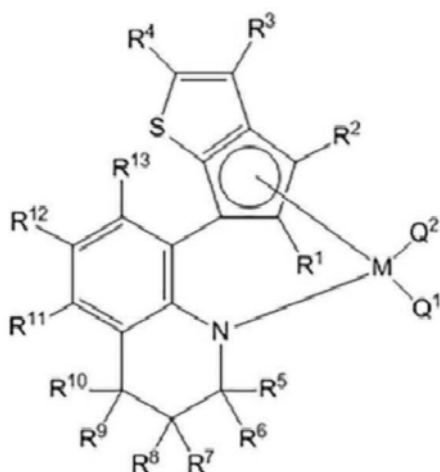
[0008] 本发明的另一个观点提供一种树脂组合物和模制品,其包括上述本发明的共聚物,从而伸长率、冲击强度、拉伸强度和收缩率得到改善。

[0009] 本发明的一个方面提供一种乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物,其包括乙烯结构单元和 $\alpha$ -烯烃结构单元,其中,在进行热梯度相互作用色谱(Thermal Gradient Interaction Chromatography, TGIC)分析时,所述乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物在250K至430K的温度范围内包括两个以上的相互不同的洗脱峰。

[0010] 本发明的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物的制备方法包括以下步骤:在包括由下述化学式1表示的过渡金属化合物的主催化剂化合物和选自由下述化学式2至化学式4表示的化合物中的一种以上助催化剂的存在下,使乙烯与至少一种烯烃类单体聚合。

[0011] [化学式1]

[0012]



[0013] (在上述化学式1中,

[0014] M为第4族过渡金属,

[0015]  $Q^1$ 和 $Q^2$ 分别独立地为卤素、 $(C_1-C_{20})$ 烷基、 $(C_2-C_{20})$ 烯基、 $(C_2-C_{20})$ 炔基、 $(C_6-C_{20})$ 芳基、 $(C_1-C_{20})$ 烷基 $(C_6-C_{20})$ 芳基、 $(C_6-C_{20})$ 芳基 $(C_1-C_{20})$ 烷基、 $(C_1-C_{20})$ 烷基酰胺基、 $(C_6-C_{20})$ 芳基酰胺基或 $(C_1-C_{20})$ 亚烷基,

[0016]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 和 $R^{10}$ 分别独立地为氢;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_1-C_{20})$ 烷基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_2-C_{20})$ 烯基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_1-C_{20})$ 烷基 $(C_6-C_{20})$ 芳基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_6-C_{20})$ 芳基 $(C_1-C_{20})$ 烷基;或者包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_1-C_{20})$ 烷基甲硅烷基,所述 $R^1$ 和所述 $R^2$ 可相互连接而形成环,所述 $R^3$ 和所述 $R^4$ 可相互连接而形成环,所述 $R^5$ 至所述 $R^{10}$ 中的两个以上可相互连接而形成环,

[0017]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 和 $R^{13}$ 分别独立地为氢;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_1-C_{20})$ 烷基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_2-C_{20})$ 烯基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_1-C_{20})$ 烷基 $(C_6-C_{20})$ 芳基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_6-C_{20})$ 芳基 $(C_1-C_{20})$ 烷基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_1-C_{20})$ 烷基甲硅烷基; $(C_1-C_{20})$ 烷氧基;或者 $(C_6-C_{20})$ 芳氧基,所述 $R^{11}$ 和所述 $R^{12}$ 或者所述 $R^{12}$ 和所述 $R^{13}$ 可相互连接而形成环。)

[0018] [化学式2]

[0019]  $-[Al(Ra)-O]_n-$ 

[0020] (在上述化学式2中,

[0021] Ra分别独立地为卤素;或者被卤素取代或未取代的 $(C_1-C_{20})$ 烃基,

[0022] n为2以上的整数),

[0023] [化学式3]

[0024]  $Q(Rb)_3$ 

[0025] (在上述化学式3中,

[0026] Q为铝或硼,

[0027] Rb分别独立地为卤素;或者被卤素取代或未取代的 $(C_1-C_{20})$ 烃基),

[0028] [化学式4]

[0029]  $[W]^+[Z(Rc)_4]^-$ 

[0030] (在上述化学式4中,

- [0031] [W]<sup>+</sup>为阳离子性路易斯酸;或者键合有氢原子的阳离子性路易斯酸,
- [0032] Z为第13族元素,
- [0033] Rc分别独立地为被选自卤素、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基、烷氧基和苯氧基中的一个或两个以上取代基取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) 芳基;被选自卤素、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基、烷氧基和苯氧基中的一个或两个以上取代基取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基)。
- [0034] 所述过渡金属化合物可以是R型和S型立体化合物共存的化合物。
- [0035] 本发明的聚丙烯树脂组合物包括:聚丙烯;和所述乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物。
- [0036] 本发明的模制品可以由所述树脂组合物制备。
- [0037] 根据本发明,使用单种茂金属催化剂得到具有共聚单体含量不同的两种链结构的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物,该共聚物具有支链(Short Chain Branch)含量不同的两种链结构。根据本发明,可以在相同密度范围内制备支链含量不同的两种高分子链,因此可合成包括从低结晶性区域到高结晶性区域整体的聚合物。此时,作为非晶或低结晶性区域的高支链含量的高分子链可以改善低温冲击强度和拉伸伸长率,而低支链含量的高分子链可以同时改善因非晶或低结晶性区域增加而可能降低的拉伸强度和收缩率。

## 附图说明

- [0038] 图1是在实施例1至实施例3和比较例1中获得的各聚合物的低温热梯度相互作用色谱(Thermal Gradient Interaction Chromatography, TGIC)分析结果图表。
- [0039] 图2是表示在实施例4至实施例6中制备的乙烯/1-辛烯共聚物在催化剂组成比下的TGIC面积比的图表。

## 具体实施方式

- [0040] 下面,参照附图说明本发明的优选实施方式。然而,本发明的实施方式可变形为多种其他方式,本发明的范围不限于以下描述说明的实施方式。
- [0041] 本发明中记载的术语“烷基”是指仅由碳和氢原子构成的一价直链或支链饱和烃自由基,这种烷基自由基的例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、十二烷基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基等,但不限于此。
- [0042] 此外,本发明中记载的术语“烯基”是指含有一个以上的碳-碳双键的直链或支链烃自由基,包括乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基等,但不限于此。
- [0043] 此外,本发明中记载的术语“炔基”是指含有一个以上的碳-碳三键的直链或支链烃自由基,包括甲炔基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基等,但不限于此。
- [0044] 此外,本发明中记载的术语“芳基”是指通过去除一个氢原子而从芳香烃衍生的有机自由基,包括单环或稠环系统。具体例子包括苯基、萘基、联苯基、蒽基、茚基、菲基、三亚苯基、芘基、花基、蒎基、并四苯基、荧蒽基等,但不限于此。
- [0045] 此外,本发明中记载的术语“烷基芳基”是指芳基中的一个以上的氢被烷基取代的有机基团,包括甲基苯基、乙基苯基、正丙基苯基、异丙基苯基、正丁基苯基、异丁基苯基、叔丁基苯基等,但不限于此。

[0046] 此外,本发明中记载的术语“芳基烷基”是指烷基中的一个以上的氢被芳基取代的有机基团,包括苯基丙基、苯基己基等,但不限于此。

[0047] 此外,本发明中记载的术语“酰胺基”是指与羰基( $C=O$ )键合的氨基( $-NH_2$ ),“烷基酰胺基”是指酰胺基的 $-NH_2$ 中至少一个氢被烷基取代的有机基团,“芳基酰胺基”是指酰胺基的 $-NH_2$ 中至少一个氢被芳基取代的有机基团。所述烷基酰胺基中的烷基和所述芳基酰胺基中的芳基可以与前述烷基和芳基的例子相同,但不限于此。

[0048] 此外,本发明中记载的术语“亚烷基”是指从烷基的同一碳原子上去除两个氢原子得到的二价脂肪族烃基,包括亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚丁基、亚戊基等,但不限于此。

[0049] 此外,本发明中记载的术语“缩醛”是指由醇和醛键合形成的有机基团,即一个碳上带有两个醚( $-OR$ )键的取代基,包括甲氧基甲氧基、1-甲氧基乙氧基、1-甲氧基丙氧基、1-甲氧基丁氧基、1-乙氧基乙氧基、1-乙氧基丙氧基、1-乙氧基丁氧基、1-(正丁氧基)乙氧基、1-(异丁氧基)乙氧基、1-(仲丁氧基)乙氧基、1-(叔丁氧基)乙氧基、1-(环己氧基)乙氧基、1-甲氧基-1-甲基甲氧基、1-甲氧基-1-甲基乙氧基等,但不限于此。

[0050] 此外,本发明中记载的术语“醚”是指含有至少一个醚键( $-O-$ )的有机基团,包括2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-丁氧基乙基、2-苯氧基乙基、2-(2-甲氧基乙氧基)乙基、3-甲氧基丙基、3-丁氧基丙基、3-苯氧基丙基、2-甲氧基-1-甲基乙基、2-甲氧基-2-甲基乙基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-丁氧基乙基、2-苯氧基乙基等,但不限于此。

[0051] 此外,本发明中记载的术语“甲硅烷基”是指从硅烷(silane)衍生的 $-SiH_3$ 自由基,所述甲硅烷基内的氢原子中的至少一者可以被烷基、卤素等各种有机基团取代,具体包括三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、乙烯基二甲基甲硅烷基、丙基二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、二苯基甲硅烷基、苯基甲硅烷基、三甲氧基甲硅烷基、甲基二甲氧基甲硅烷基、乙基二乙氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基、乙烯基二甲氧基甲硅烷基、三苯氧基甲硅烷基等,但不限于此。

[0052] 此外,本发明中记载的术语“烷氧基”是指 $-O-$ 烷基自由基,其中“烷基”如上所定义。这种烷氧基自由基的例子包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基等,但不限于此。

[0053] 此外,本发明中记载的术语“卤素”是指氟、氯、溴或碘原子。

[0054] 此外,本发明中记载的术语“ $C_n$ ”是指碳原子数为 $n$ 个。

[0055] 本发明旨在提供一种乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物,所述乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物虽然使用单种茂金属催化剂,但通过催化剂异构体具有支链含量不同的两种链。即,本发明可提供一种乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物及包括该共聚物的组合物,其中乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物使用单种茂金属催化剂而具有支链(Short Chain Branch)含量不同的两种链结构。

[0056] 特别是,本发明的共聚物在相同密度范围内包括支链含量不同的两种高分子链,从而包括从低结晶性区域到高结晶性区域,其中作为非晶或低结晶性区域的高支链含量的高分子链可以改善低温冲击强度和拉伸伸长率,而低支链含量的高分子链可以同时改善因非晶或低结晶性区域增加而可能降低的拉伸强度和收缩率。

[0057] 即,本发明中制备的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物是包括乙烯结构单元和 $\alpha$ -烯烃结构单元的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物,在进行热梯度相互作用色谱(Thermal Gradient Interaction Chromatography, TGIC)分析时,在两个相互不同温度下洗脱,从而可以确认生成了支链含

量不同的两种链结构。

[0058] 本发明提供一种乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物,其在进行热梯度相互作用色谱 (Thermal Gradient Interaction Chromatography, TGIC) 分析时,在250K至430K的温度范围内包括两个以上的相互不同的洗脱峰。

[0059] 更具体而言,本发明的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物具有多峰性热梯度相互作用色谱 (Thermal Gradient Interaction Chromatography, TGIC) 分布。在进行TGIC分析时,共聚物的低结晶性区域由于聚合物流动性 (polymer mobility) 高而洗脱温度低,高结晶性区域由于聚合物流动性低而洗脱温度高,因此当低结晶性区域和高结晶性区域同时存在时,具有两个以上的洗脱区间。因此,将本发明的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物与聚烯烃混合形成的树脂组合物可以因乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物的低结晶性区域而改善冲击强度。此外,乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物的高结晶性区域可以防止因树脂组合物中低结晶性区域增加导致的拉伸强度下降,从而提供具有充分的拉伸强度和冲击强度的树脂组合物。

[0060] 根据本发明的一个观点,提供一种乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物,其包括乙烯结构单元和 $\alpha$ -烯烃结构单元,其中,在进行热梯度相互作用色谱 (Thermal Gradient Interaction Chromatography, TGIC) 分析时,所述乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物包括两个相互不同的洗脱峰,并且具有第一洗脱温度和第二洗脱温度,所述第一洗脱温度与所述第二洗脱温度之差为10K至60K。

[0061] 所述 $\alpha$ -烯烃可以是 $C_2$ - $C_{12}$ 或 $C_2$ - $C_8$ 的脂肪族 $\alpha$ -烯烃。更具体而言,可以列举丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯 (1-decene)、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、4,4-二甲基-1-戊烯、4,4-二乙基-1-己烯或3,4-二甲基-1-己烯等,可以使用其中任何一种或两种以上的混合物。

[0062] 根据乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物中存在的乙烯结构单元和 $\alpha$ -烯烃共聚单体结构单元的比例,其物性可以不同。

[0063] 乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物中乙烯结构单元和 $\alpha$ -烯烃结构单元的比例没有特别限制,但乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物中乙烯结构单元和 $\alpha$ -烯烃结构单元的重量比可以是1:0.1至1:1,优选以1:0.15至1:0.75的重量比存在。

[0064] 如果 $\alpha$ -烯烃结构单元含量低于上述范围,拉伸伸长率、低温冲击强度和收缩率的改善效果不明显,如果超过上述范围,可能导致产品间粘连,从而降低加工性。

[0065] 在本发明中,第一洗脱温度可通过下述式(1)计算:

[0066]  $-2.5 \times (\alpha\text{-烯烃单体含量}) + 132.5$  式(1)

[0067] 另一方面,第一洗脱温度下洗脱的高分子满足以下公式:

[0068] 1)  $SCB = 2.5429 \times (\alpha\text{-烯烃含量}) + 6.9429$

[0069] 2)  $Mw = [10.151 \times (\alpha\text{-烯烃含量}) + 198.09] \times 1000$

[0070]  $\alpha$ -烯烃含量越高,第一洗脱温度越低,可提高机械物性。

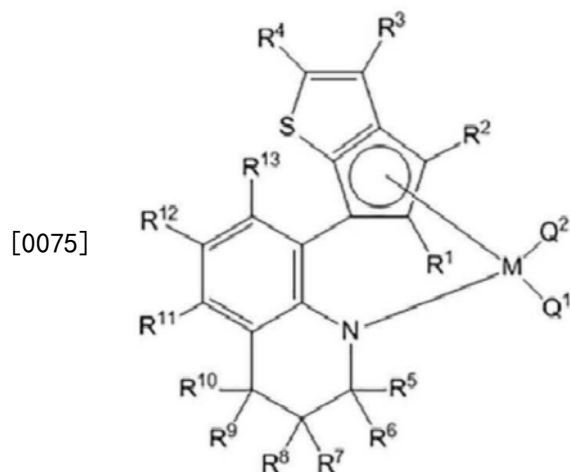
[0071] 另一方面,例如所述第一洗脱温度可以是310K至345K,第二洗脱温度可以是350K至380K,此时所述第一洗脱温度下的洗脱量/所述第二洗脱温度下的洗脱量的比例可以是0.5至7.3,或0.7至2,例如0.76至1.9。

[0072] 此外,例如所述第一洗脱温度/所述第二洗脱温度的比例可以是0.5至0.91,例如

0.55至0.91。

[0073] 在本发明中,乙烯和 $\alpha$ -烯烃的聚合可以在包括由下述化学式1表示的过渡金属化合物的R型和S型的催化剂组合物下执行。

[0074] [化学式1]



[0076] 在上述化学式1中,

[0077] M为第4族过渡金属,

[0078]  $Q^1$ 和 $Q^2$ 分别独立地为卤素、 $(C_1-C_{20})$ 烷基、 $(C_2-C_{20})$ 烯基、 $(C_2-C_{20})$ 炔基、 $(C_6-C_{20})$ 芳基、 $(C_1-C_{20})$ 烷基 $(C_6-C_{20})$ 芳基、 $(C_6-C_{20})$ 芳基 $(C_1-C_{20})$ 烷基、 $(C_1-C_{20})$ 烷基酰胺基、 $(C_6-C_{20})$ 芳基酰胺基或 $(C_1-C_{20})$ 亚烷基,

[0079]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 和 $R^{10}$ 分别独立地为氢;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_1-C_{20})$ 烷基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_2-C_{20})$ 烯基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_1-C_{20})$ 烷基 $(C_6-C_{20})$ 芳基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_6-C_{20})$ 芳基 $(C_1-C_{20})$ 烷基;或者包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_1-C_{20})$ 甲硅烷基,所述 $R^1$ 和所述 $R^2$ 可相互连接而形成环,所述 $R^3$ 和所述 $R^4$ 可相互连接而形成环,所述 $R^5$ 至所述 $R^{10}$ 中的两个以上可相互连接而形成环,

[0080]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 和 $R^{13}$ 分别独立地为氢;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_1-C_{20})$ 烷基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_2-C_{20})$ 烯基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_1-C_{20})$ 烷基 $(C_6-C_{20})$ 芳基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_6-C_{20})$ 芳基 $(C_1-C_{20})$ 烷基;包括或不包括缩醛、缩酮或醚基的 $(C_1-C_{20})$ 甲硅烷基; $(C_1-C_{20})$ 烷氧基;或者 $(C_6-C_{20})$ 芳氧基,所述 $R^{11}$ 和所述 $R^{12}$ 可相互连接而形成环,所述 $R^{12}$ 和所述 $R^{13}$ 可相互连接而形成环。

[0081] 由上述化学式1表示的过渡金属化合物包括新颖结构的配体,该新颖结构的配体由酰氨基配体与邻亚苯基形成稠环,而且与所述邻亚苯基键合的五元环 $\pi$ -配体通过噻吩杂环稠合而成。由此,与未稠合有噻吩杂环的过渡金属化合物相比,所述过渡金属化合物具有乙烯和 $\alpha$ -烯烃的共聚活性高的优点。

[0082] 根据本发明,在由上述化学式1表示的过渡金属化合物中,所述 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 和 $R^{13}$ 分别独立地可以被包括缩醛、缩酮或醚基的取代基取代,若被如上所述的取代基取代,可以更加有助于将过渡金属化合物负载到载体表面。

[0083] 此外,在由上述化学式1表示的过渡金属化合物中,所述M可以是钛(Ti)、锆(Zr)或铪(Hf)。

[0084] 此外,在由上述化学式1表示的过渡金属化合物中,优选所述 $Q^1$ 和 $Q^2$ 分别独立地为卤素或 $(C_1-C_{20})$ 烷基,更优选可为氯或甲基。

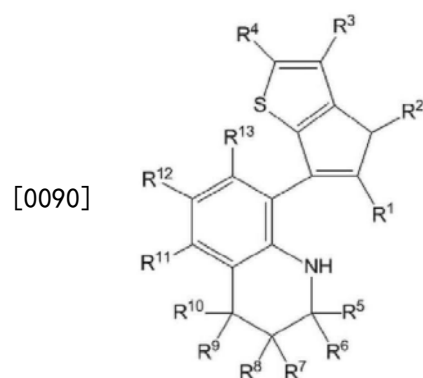
[0085] 此外,在由上述化学式1表示的过渡金属化合物中,所述 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 分别独立地可为氢或 $(C_1-C_{20})$ 烷基,优选分别独立地可为氢或甲基。更优选地,所述 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 分别独立地可为氢或甲基,但 $R^3$ 和 $R^4$ 中至少一者可为甲基,并且 $R^5$ 可为甲基。

[0086] 此外,在由上述化学式1表示的过渡金属化合物中,优选所述 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 和 $R^{13}$ 分别为氢。

[0087] 由上述化学式1表示的过渡金属化合物优选包括如上所述的取代基,有利于控制金属周围的电子环境和立体环境。

[0088] 另一方面,由上述化学式1表示的过渡金属化合物可从由下述化学式5表示的前体化合物得到。

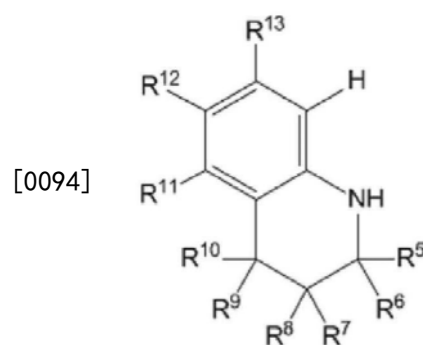
[0089] [化学式5]



[0091] 在上述化学式5中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 和 $R^{13}$ 分别与上述化学式1中的定义相同。

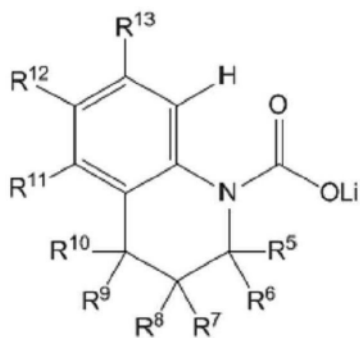
[0092] 在此,由上述化学式5表示的前体化合物可通过包括以下步骤的方法制备:(i)将由下述化学式6表示的四氢喹啉衍生物与烷基锂反应后,加入二氧化碳,制备由化学式7表示的化合物;(ii)将由上述化学式7表示的化合物与烷基锂反应后,加入由下述化学式8表示的化合物并进行酸处理。

[0093] [化学式6]



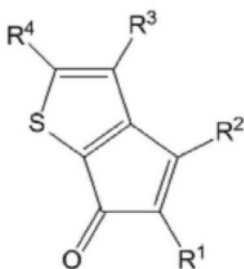
[0095] [化学式7]

[0096]



[0097] [化学式8]

[0098]



[0099] 在上述化学式6、化学式7和化学式8中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 和 $R^{13}$ 分别与上述化学式1中的定义相同。

[0100] 然而,在上述化学式6、化学式7和化学式8中,所述 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 分别独立地可为氢或(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基,优选分别独立地可为氢或甲基。更优选地,所述 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 分别独立地可为氢或甲基,但 $R^3$ 和 $R^4$ 中至少一者可为甲基,并且 $R^5$ 可为甲基。此外,优选所述 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 和 $R^{13}$ 分别为氢。由此可以确保起始物质的接近性和反应性,并且有利于控制待制备的化学式1的过渡金属化合物的电子环境和立体环境。

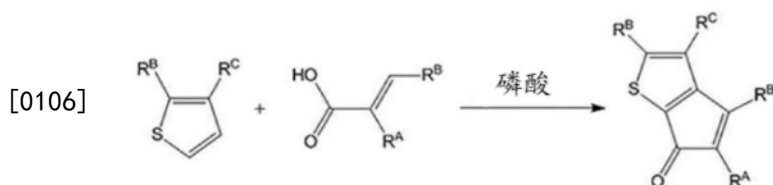
[0101] 在由化学式5表示的前体化合物的制备中,所述i步骤是将由上述化学式6表示的四氢喹啉衍生物与烷基锂反应后加入二氧化碳转化为由上述化学式7表示的化合物的反应,这可以按照已知文献中描述的方法进行(Tetrahedron Lett.1985,26,5935; Tetrahedron 1986,42,2571;J.Chem.SC.PerkinTrans.1989,16.)。

[0102] 此外,在所述ii步骤中,可以将由上述化学式7表示的化合物与烷基锂反应,引发去质子化反应生成邻位锂化合物,在将该邻位锂化合物与由化学式8表示的化合物反应并用酸处理,从而得到由上述化学式5表示的过渡金属化合物前体。

[0103] 将由上述化学式7表示的化合物与烷基锂反应生成邻位锂化合物的反应可以通过已知文献了解(Organometallics 2007,27,6685;韩国公开专利第2008-0065868号),在本发明中可通过将该邻位锂化合物与由上述化学式8表示的化合物反应并用酸处理,得到由上述化学式5表示的过渡金属化合物前体。

[0104] 在此,由上述化学式8表示的化合物可通过多种已知方法制备。下述反应式1示出其中一例,仅需一步反应即可制备,且使用价格低廉的起始物质,可以简单且经济地制备本发明的过渡金属化合物前体(J.Organomet.Chem.,2005,690,4213)。

[0105] [反应式1]



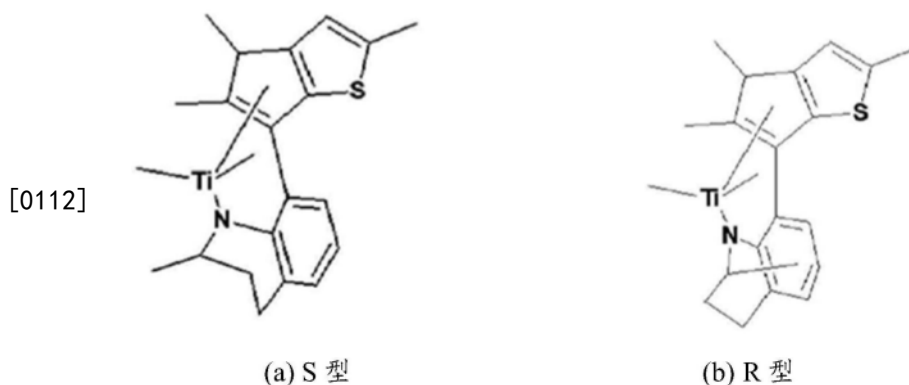
[0107] 另一方面,为了从通过上述方法获得的由上述化学式5表示的前体化合物合成由上述化学式1表示的过渡金属化合物,可以使用多种已知方法。可通过以下方法制备:向由上述化学式5表示的前体化合物中加入约2当量的烷基锂,引发去质子化反应,制备环戊二烯基阴离子和酰胺阴离子的双锂化合物后,向其中加入 $(Q^1)(Q^2)MCl_2$ ,去除约2当量的 $LiCl$ 。

[0108] 此外,可以将由上述化学式5表示的化合物与 $M(NMe_2)_4$ 化合物反应,去除约2当量的 $HNMe_2$ ,得到 $Q^1$ 和 $Q^2$ 同时为 $NMe_2$ 的由上述化学式1表示的过渡金属化合物,然后将该过渡金属化合物与 $Me_2SiCl$ 或 $Me_2SiCl_2$ 反应,将 $NMe_2$ 配体置换为氯配体。

[0109] 通过上述过程制备的由化学式1表示的过渡金属化合物包括R型和S型,因此在同时包括这些结构的催化剂组合物下进行聚合反应时,可形成具有不同结构和物性的两种聚合物。

[0110] 这被认为是由于R型和S型的乙烯转化率差异所致。R型和S型的共聚单体转化率相似,但由于立体结构差异,可能具有不同的乙烯转化率。具体而言,S型由于比R型具有更宽的可供乙烯插入的空间,因此需要额外的能量来形成用于聚合反应的特定排列。因此,S型表现出较低的乙烯转化率,从而可以形成共聚单体含量相对高且片晶厚度较薄的高分子链。相反,R型表现出较高的乙烯转化率,可以形成共聚单体含量相对低且片晶厚度较厚的高分子链。

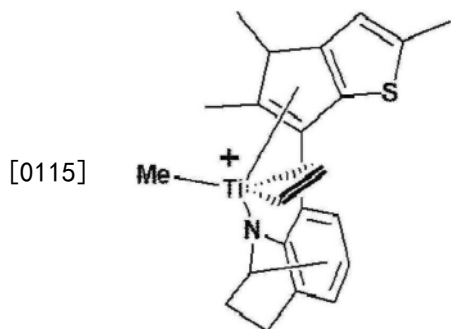
[0111] 这样,本发明的过渡金属化合物通过两种立体化合物共存,即使使用单种催化剂也能生产不同结构的聚合物。本发明的过渡金属化合物如以下结构式所示,包括S型立体化合物(a)和R型立体化合物(b)这两种化合物,因此作为两种催化剂发挥作用。



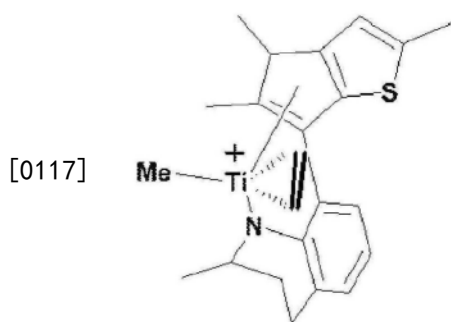
[0113] 所述R型立体化合物(b)形成包括低共聚单体的高分子链,S型立体化合物(a)形成包括高共聚单体的高分子链。其原因被认为如下:共聚单体转化率在R型立体化合物(b)和S型立体化合物(a)中相似,但由于S型立体化合物的乙烯转化率较低,因此S型立体化合物(a)形成具有相对较高共聚单体含量的高分子链。

[0114] 当催化剂转变为活性种时,Ti的甲基由于噻吩的硫(S)原子的立体位阻而位于对面。随后,对于R型立体化合物(b),由于乙烯插入空间狭窄而无法旋转,从而如以下表现出活性种乙烯的插入结构的结构式所示,乙烯与甲基(Me)位于同一平面,易于通过迁移

(migration) 进行聚合。



[0116] 另一方面, S型立体化合物 (a) 如以下表现出外消旋活性种乙烯的插入结构的结构式所示, 乙烯插入空间较宽, 因此乙烯旋转并与 Ti 配位 (coordination), 为了聚合需要旋转 (rotation) 能量以与甲基 (Me) 位于同一平面。因此, 与 R型立体化合物 (b) 相比, S型立体化合物 (a) 的乙烯转化率更低。



[0118] 当共聚单体插入时, 由于其分子尺寸比乙烯的分子尺寸大, 因此 S型立体化合物也会因配体立体位阻而与甲基 (Me) 位于同一平面, 认为共聚单体转化率与 R型立体化合物 (b) 相似。

[0119] 为了在所述催化剂组合物下制备包括共聚单体含量不同的两种高分子链的乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物, 优选 S型和 R型以 1.5:0.1 至 1:1 的摩尔比, 例如 1.1:0.1 至 1:1 的摩尔比存在。如果所述摩尔比低于 1.5:0.1, 由于 S型占优势会大量形成低密度高分子链, 可能导致产品粘连; 如果摩尔比超过 1:1, 会大量形成高密度高分子链, 拉伸伸长率和低温冲击强度的改善效果不足。

[0120] 在本发明中, 所述催化剂组合物可进一步包括助催化剂化合物。所述助催化剂化合物用于激活过渡金属化合物, 可以使用铝氧烷 (Aluminoxane) 化合物、有机铝 (Organo-aluminum) 化合物或激活催化剂化合物的体积庞大 (Bulky) 的化合物等。具体而言, 所述助催化剂化合物可以选自由下述化学式 2 至化学式 4 表示的化合物。

[0121] [化学式 2]

[0122]  $-[Al(Ra)-O]_n-$

[0123] 在上述化学式 2 中,

[0124] Ra 分别独立地为卤素; 或者被卤素取代或未取代的  $(C_1-C_{20})$  烃基,

[0125] n 为 2 以上的整数。

[0126] [化学式 3]

[0127]  $Q(Rb)_3$

[0128] 在上述化学式 3 中,

[0129] Q为铝或硼,

[0130] Rb分别独立地为卤素;或者被卤素取代或未取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基。

[0131] [化学式4]

[0132] [W]<sup>+</sup>[Z(Rc)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

[0133] 在上述化学式4中,

[0134] [W]<sup>+</sup>为阳离子性路易斯酸;或者键合有氢原子的阳离子性路易斯酸,

[0135] Z为第13族元素,

[0136] Rc分别独立地为被选自卤素、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基、烷氧基和苯氧基中的一个或两个以上取代基取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) 芳基;被选自卤素、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基、烷氧基和苯氧基中的一个或两个以上取代基取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基。

[0137] 所述助催化剂化合物与由上述化学式1表示的过渡金属化合物一起包括在催化剂中,起到激活所述过渡金属化合物的作用。具体而言,为了使所述过渡金属化合物成为烯烃聚合中使用的活性催化剂成分,包括由上述化学式2表示的单元的化合物、由上述化学式3表示的化合物和由上述化学式4表示的化合物作为助催化剂共同发挥作用,这些化合物通过提取过渡金属化合物中的配体使中心金属(M<sup>1</sup>或M<sup>2</sup>) 阳离子化,同时可作为具有弱键合力的反离子即阴离子发挥作用。

[0138] 由上述化学式2表示的“单元”是化合物中连接有n个“[ ]”内结构的结构,只要包括由化学式2表示的单元,化合物中的其他结构没有特别限制,可以是化学式2的重复单元相互连接的簇型,例如球状化合物。

[0139] 为了使助催化剂化合物表现出更优异的激活效果,由上述化学式2表示的化合物只要是烷基铝氧烷则没有特别限制,但优选例子可包括甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、丁基铝氧烷等,特别优选的化合物是甲基铝氧烷。

[0140] 此外,由上述化学式3表示的化合物是烷基金属化合物,其没有特别限制,其非限制性例子包括三甲基铝、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、甲氧基二甲基铝、乙氧基二甲基铝、三甲基硼、三乙基硼、三异丁基硼、三丙基硼、三丁基硼等。考虑到所述过渡金属化合物的活性,可优选使用选自三甲基铝、三乙基铝和三异丁基铝中的一种或两种以上。

[0141] 对于由化学式4表示的化合物来说,在考虑所述过渡金属化合物的活性时,若所述[W]<sup>+</sup>为键合有氢原子的阳离子性路易斯酸,则[W]<sup>+</sup>优选为二甲基苯胺阳离子;若[W]<sup>+</sup>为阳离子性路易斯酸,则[W]<sup>+</sup>优选为[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>,所述[Z(Rc)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>优选为[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>。

[0142] 由化学式4表示的化合物不受特别限制,但[W]<sup>+</sup>为键合有氢原子的阳离子性路易斯酸时的非限制性例子优选为选自三苯基碳鎓硼酸盐(Triphenylcarbenium borate)、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、甲基四二环十八烷基铵四苯基硼酸盐(메틸테트라디시클로옥타데실 암모늄 테트라페닐보레이트)、N,N-二甲基苯胺四苯基硼酸盐、N,N-二乙基苯胺四苯基硼酸盐、N,N-二甲基(2,4,6-三甲基苯胺)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-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二乙基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基(2,4,6-三甲基苯胺)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-二甲基苯胺四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、N,N-二乙基苯胺四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺)四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、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、二环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐、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、三(2,6-二甲基苯基)磷四(五氟苯基)硼酸盐、甲基双(十八烷基)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、三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐和二烷基铵中的一种以上。

[0143] 所述二烷基铵的非限制性例子可以列举二(异丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐或二环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0144] 此外,对于由化学式4表示的化合物来说,当 $[W]^+$ 为阳离子性路易斯酸时的非限制性例子优选为选自三烷基磷、二烷基氧鎓、二烷基铈和碳鎓盐中的一种以上。

[0145] 所述三烷基磷的非限制性例子可以列举三苯基磷四(五氟苯基)硼酸盐、三(邻甲苯基)磷四(五氟苯基)硼酸盐或三(2,6-二甲基苯基)磷四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0146] 所述二烷基氧鎓的非限制性例子可以列举二苯基氧鎓四(五氟苯基)硼酸盐、二(邻甲苯基)氧鎓四(五氟苯基)硼酸盐或二(2,6-二甲基苯基)氧鎓四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0147] 所述二烷基铈的非限制性例子可以列举二苯基铈四(五氟苯基)硼酸盐、二(邻甲苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐或双(2,6-二甲基苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0148] 所述碳鎓盐的非限制性例子可以列举卓鎓四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基甲基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐或苯(重氮鎓)四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0149] 可使用上述化学式1至化学式4的化合物来制备催化剂,此时催化剂制备方法可以采用以下例示的方法。

[0150] 作为第一种方法,具有当由化学式1表示的过渡金属化合物的 $Q^1$ 和 $Q^2$ 为卤素时,使过渡金属化合物与由化学式2表示的化合物接触的方法。作为第二种方法,当化学式1的 $Q^1$ 和 $Q^2$ 为烷基自由基时,可通过使过渡金属化合物与由化学式3和化学式4表示的化合物的混合物接触来制备催化剂,或者也可以将由化学式3和化学式4所示的化合物分别直接投入聚合器中来制备催化剂。

[0151] 助催化剂化合物的添加量可以考虑由化学式1表示的过渡金属化合物的添加量以及充分激活过渡金属化合物所需的量等确定。相对于由化学式1表示的过渡金属化合物中含有的过渡金属1摩尔,助催化剂化合物的含量以助催化剂化合物中含有的金属的摩尔比基准可为1:1~100,000,优选可为1:1~10,000,更优选可为1:1~5,000。

[0152] 更具体地,在所述第一种方法的情况下,相对于由化学式1表示的过渡金属化合物,可优选以1:10~5,000的摩尔比,更优选以1:50~1,000的摩尔比,最优选以1:100~1,000的摩尔比包括由化学式2表示的化合物。如果由化学式2表示的化合物与化学式1的过渡金属化合物的摩尔比低于1:10,则铝氧烷的量非常少,可能会导致过渡金属化合物的激活不完全的问题;如果超过1:5,000,则过量的铝氧烷可能作为催化剂毒物发挥作用,导致高

分子链难以生长。

[0153] 在所述第二种方法的情况下,当由化学式3表示的助催化剂化合物的A为硼时,相对于由化学式1表示的过渡金属化合物可以以1:1~100,优选以1:1~10,更优选以1:1~3的摩尔比包括由化学式3表示的助催化剂化合物。此外,当由化学式3表示的助催化剂化合物的A为铝时,根据聚合体系中水的量可能有所不同,但相对于由化学式1表示的过渡金属化合物可以以1:1~1000,优选以1:1~500,更优选以1:1~100的摩尔比包括由化学式3表示的助催化剂化合物。

[0154] 此外,相对于由化学式1表示的过渡金属化合物,可以以1:0.5~30,优选以1:0.7~20,更优选以1:1~10的摩尔比包括由化学式4表示的助催化剂化合物。如果由化学式4表示的助催化剂化合物的比例低于1:0.5,激活剂的量相对较少,可能会导致金属化合物的激活不完全,从而降低所生成的催化剂组合物的活性的问题;如果超过1:30,虽然金属化合物的激活完全实现,但剩余的过量激活剂可能会导致催化剂组合物的成本不经济或所生成的高分子纯度下降的问题。

[0155] 另一方面,包括所述过渡金属化合物和所述助催化剂化合物的本发明的催化剂组合物可进一步包括载体。在此,作为所述载体,可以无限制地使用本发明所属技术领域用于催化剂制备的无机或有机材料的载体。

[0156] 根据本发明,所述载体可以是SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、BaO、ThO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-MgO、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgO、铝土矿、沸石、淀粉(starch)、环糊精(cyclodextrine)或合成高分子。

[0157] 优选地,所述载体可以是表面包括羟基的载体,可以是选自氧化硅(SiO<sub>2</sub>)、氧化硅-氧化铝(SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和氧化硅-氧化镁(SiO<sub>2</sub>-MgO)中的一种以上。

[0158] 作为将包括所述过渡金属化合物(主催化剂化合物)和所述助催化剂化合物的催化剂负载到所述载体上的方法,可以使用如下方法:将所述过渡金属化合物直接负载到脱水(dehydrated)后载体上的方法;用所述助催化剂化合物预处理所述载体后负载所述过渡金属化合物的方法;将所述过渡金属化合物负载到所述载体上用所述助催化剂化合物进行后处理的方法;将所述过渡金属化合物与所述助催化剂化合物反应后加入所述载体进行反应的方法等。

[0159] 在所述负载方法中可使用的溶剂可以是芳香族烃类溶剂、芳香族烃类溶剂、卤代脂肪族烃类溶剂或它们的混合物。

[0160] 所述脂肪族烃类溶剂的非限制性例子可以列举戊烷(Pentane)、己烷(Hexane)、庚烷(Heptane)、辛烷(Octane)、壬烷(Nonane)、癸烷(Decane)、十一烷(Undecane)或十二烷(Dodecane)等。

[0161] 所述芳香族烃类溶剂的非限制性例子可以列举苯(Benzene)、一氯苯(Monochlorobenzene)、二氯苯(Dichlorobenzene)、三氯苯(Trichlorobenzene)或甲苯(Toluene)等。

[0162] 所述卤代脂肪族烃类溶剂的非限制性例子可以列举二氯甲烷(Dichloromethane)、三氯甲烷(Trichloromethane)、二氯乙烷(Dichloroethane)或三氯乙烷(Trichloroethane)等。

[0163] 此外,所述负载方法在-70℃至200℃,优选在-50℃至150℃,更优选在0℃至100℃

的温度下执行,这样有利于负载工艺的效率。

[0164] 另一方面,在本发明中,通过使乙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚单体化合物直接接触而执行的聚合过程来生成的乙烯 $\alpha$ -烯烃聚合物由于催化剂位点较为不溶性和/或固定性,因此在聚合物链根据其信息迅速固定化的条件下能够通过单体的聚合来制备该聚合物。这种固定化例如可通过如下条件执行:使用固体不溶性催化剂,并且所生成的聚合物通常在不溶性的介质中进行聚合,将聚合反应物及生成物维持在聚合物的结晶温度( $T_c$ )以下。

[0165] 上述催化剂可优选应用于乙烯和 $\alpha$ -烯烃的共聚。下面描述乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物的制备方法,该制备方法包括在所述催化剂下使乙烯和 $\alpha$ -烯烃进行共聚的步骤。

[0166] 乙烯和 $\alpha$ -烯烃的聚合工艺是本领域众所周知的,包括本体聚合、溶液聚合、淤浆聚合及低压气相聚合。茂金属催化剂组合物对在单个、串联或并联反应器中执行的使用固定床、流动床或淤浆聚合的公知操作形态尤其有用。

[0167] 在液相或淤浆相下实施所述聚合反应时,可将溶剂、丙烯或乙烯单体自身用作介质。

[0168] 本发明提出的催化剂以均匀形式存在于聚合反应器中,因此优选应用于在相应聚合物的熔点以上温度下实施的溶液聚合工艺。然而,如美国专利第4,752,597号所公开,也可以以将所述过渡金属化合物和助催化剂支撑在多孔金属氧化物载体上来获得的非均匀催化剂组合物的形态用于淤浆聚合或气相聚合工艺。因此,若将本发明的所述催化剂与无机类载体或有机高分子载体一起使用,还可以用于淤浆或气相工艺。即,所述过渡金属化合物和助催化剂化合物也可以以负载在无机类载体或有机高分子载体上的形态使用。

[0169] 聚合反应中可使用的溶剂可以是脂肪族烃类溶剂、芳香族烃类溶剂、卤代脂肪族烃类溶剂或它们的混合物。在此,所述脂肪族烃类溶剂的非限制性例子可以列举丁烷(Butane)、异丁烷(Isobutane)、戊烷(Pentane)、己烷(Hexane)、庚烷(Heptane)、辛烷(Octane)、壬烷(Nonane)、癸烷(Decane)、十一烷(Undecane)、十二烷(Dodecane)、环戊烷(Cyclopentane)、甲基环戊烷(Methylcyclopentane)、环己烷(Cyclohexane)等。此外,所述芳香族烃类溶剂的非限制性例子可以列举苯(Benzene)、一氯苯(Monochlorobenzene)、二氯苯(Dichlorobenzene)、三氯苯(Trichlorobenzene)、甲苯(Toluene)、二甲苯(Xylene)、氯苯(Chlorobenzene)等。此外,所述卤代脂肪族烃类溶剂的非限制性例子可以列举二氯甲烷(Dichloromethane)、三氯甲烷(Trichloromethane)、氯乙烷(Chloroethane)、二氯乙烷(Dichloroethane)、三氯乙烷(Trichloroethane)、1,2-二氯乙烷(1,2-Dichloroethane)等。

[0170] 如上所述,本发明的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物可以在上述催化剂组合物的存在下通过将乙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚单体聚合来制备。此时,过渡金属化合物和助催化剂成分可以分别投入反应器中,或者可以预先混合各成分后投入反应器中,投入顺序、温度或浓度等混合条件没有特别限制。

[0171] 另一方面,在本发明的聚合反应中,所述催化剂的添加量可以根据淤浆相、液相、气相或溶液工艺,在单体聚合反应可充分发生的范围内确定,因此没有特别限制。然而,对于每单位体积(L)的单体,所述催化剂的添加量以过渡金属化合物的中心金属(M)的浓度为基准可为 $10^{-8}$ mol/L至1mol/L,优选为 $10^{-7}$ mol/L至 $10^{-1}$ mol/L,更优选为 $10^{-7}$ mol/L至 $10^{-2}$ mol/L。

[0172] 此外,本发明的聚合反应可以是间歇式(Batch Type)、半连续式(Semi-continuous Type)或连续式(Continuous Type)反应,优选为连续式反应。

[0173] 本发明的聚合反应的温度条件可根据所应用的反应类型和反应器类型并考虑聚合反应的效率而确定。然而,聚合反应的温度会影响TGIC分析时乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物的洗脱量,因此优选在130℃至160℃执行聚合反应。如果温度低于130℃或超过160℃,聚合活性会降低,因此不可取。

[0174] 另一方面,聚合反应的压力条件可根据所应用的反应类型和反应器类型并考虑聚合反应的效率而确定,压力可以是1~3000大气压,或1~1000大气压,或1~100大气压,优选为5~50大气压。

[0175] 本发明的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物通过所述乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物的制备方法制备。

[0176] 通过如上所述方法制备的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物虽然使用单种茂金属催化剂,但因催化剂异构体而生成具有支链含量不同的两种链的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物。如前所述,这被认为是由于本发明中作为主催化剂使用的过渡金属化合物在一个过渡金属内共存R型立体化合物和S型立体化合物这两种不同的立体化合物,使得S型立体化合物的过渡金属化合物形成支链含量高的高分子链,而R型立体化合物的过渡金属化合物形成支链含量低的高分子链。

[0177] 因此,本发明的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物具有支链含量不同的两种链结构,其中支链含量表示分支上连接的碳原子数,所述乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物的非晶或低结晶性区域包括支链含量高的高分子链和支链含量低的高分子链。所述非晶或低结晶性的支链含量高的高分子链可以改善低温冲击强度和拉伸伸长率。另一方面,由于所述非晶或低结晶性区域的增加,拉伸强度和收缩率等物性可能会下降,但支链含量低的高分子链的同时存在有助于改善如上所述的拉伸强度和收缩率等物性。因此,本发明的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物在改善低温冲击强度的同时,还具有拉伸伸长率、拉伸强度和收缩率得到改善的物性。

[0178] 本发明的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物在进行热梯度相互作用色谱(Thermal Gradient Interaction Chromatography, TGIC)分析时,由于非晶或低结晶性的支链含量高的高分子链和支链含量低的高分子链的洗脱温度不同,因此在两个不同的温度下洗脱,具有两个峰。

[0179] 本发明的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物在进行热梯度相互作用色谱(Thermal Gradient Interaction Chromatography, TGIC)分析时,在250K至430K的温度范围内具有明显区分的两个以上洗脱峰。

[0180] 例如,本发明的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物在TGIC分析时可以表现出双模态(bimodal)形式的洗脱量分布,这意味着存在不同组成的两种链。

[0181] 具体而言,本发明的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物同时包括共聚单体含量高的链和共聚单体含量低的链,因此在TGIC分析时表现出双模态形式的洗脱量分布。

[0182] 此外,所述乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物可具有与现有乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物相似范围的物性,具体地,密度可为0.850g/mL至0.920g/mL,熔体指数(MI)可为0.1g/10min至50g/10min。

[0183] 此外,所述乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物的重均分子量(Mw)可为10,000g/mol至1,000,000g/mol,优选为50,000g/mol至950,000g/mol,或50,000g/mol至800,000g/mol,更优选为10,000g/mol至300,000g/mol。

[0184] 此外,所述乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物的分子量分布(Mw/Mn)可为1至10,优选为1.5至8,更优选为1.5至3。

[0185] 此外,所述乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物的密度可为0.857g/ml至0.903g/ml。

[0186] 本发明的包括乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物和聚烯烃的树脂组合物可以在不降低拉伸强度和拉伸伸长率的情况下具有高冲击强度,特别是高低温冲击强度和低收缩率。

[0187] 更详细地,本发明的树脂组合物以树脂组合物的总重量为基准,包括上述本发明的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物10重量%至30重量%、聚烯烃40重量%至80重量%和无机填料10重量%至30重量%。

[0188] 无机填料可以改善使用树脂组合物的模制品的刚性和尺寸稳定性。所述无机填料例如可为微粒状或片状。非限制性例子可以使用云母、石英粉、二氧化钛、硅酸盐、铝硅酸盐。此外,例如可以使用白垩、硅灰石、蒙脱石(特别是经离子交换改性的亲有机形态的蒙脱石)、滑石、高岭土、沸石、蛭石、氧化铝、氧化硅、氢氧化镁、氢氧化铝、玻璃片等。此外,也可以使用不同无机填料的混合物。优选的例子可为滑石、云母及它们的组合。在一个实现例中,所述无机填料可为滑石。

[0189] 作为聚烯烃类树脂的种类,可以使用选自包括以下树脂的组中的至少一种:由选自包括丙烯(propylene)、乙烯(ethylene)、丁烯(butylene)和辛烯(octane)的组中的一个单体聚合而成的无规共聚物树脂;聚丙烯(polypropylene)与乙烯-丙烯橡胶(ethylene-propylene rubber)共混而成的嵌段共聚物树脂;聚乙烯(polyethylene)与乙烯醋酸乙烯酯(ethylene vinyl acetate)和 $\alpha$ -烯烃( $\alpha$ -olefin)的共聚物树脂;以及均聚聚丙烯树脂。然而,可使用的聚烯烃类树脂的例子不限于此。

[0190] 此外,所述乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物的拉伸伸长率可为100%至1000%,拉伸强度可为0.1MPa至100MPa。

[0191] 可通过将本发明的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物与聚丙烯树脂混合并共混来制备聚丙烯树脂组合物,当使用该聚丙烯树脂组合物制备模制品时,所获得的模制品不仅具有优异的低温冲击强度,还具有优异的拉伸伸长率、拉伸强度和收缩率特性。

[0192] 下面,通过具体实施例更详细地说明本发明。以下实施例仅为帮助理解本发明的示例,本发明的范围不限于此。

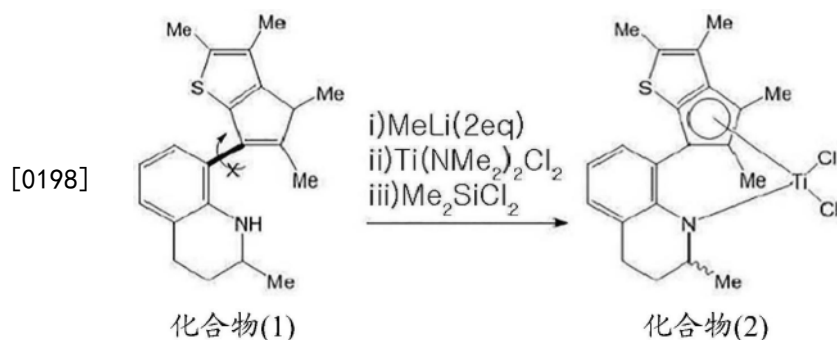
[0193] 实施例

[0194] 1.合成例-过渡金属化合物的合成

[0195] 合成例1

[0196] 从化合物(1)出发,按照下述反应式2合成作为主催化剂使用的过渡金属化合物(2)。具体合成过程如下。

[0197] [反应式2]



[0199] 首先,在-30℃向溶解有化合物(1) (0.58g, 1.79mmol)的二乙醚溶液(10mL)中滴加

甲基锂 (1.63g, 3.55mmol, 1.6M 二乙醚溶液) (i 步骤)。

[0200] 将在 i 步骤中得到的所述溶液在常温下搅拌一夜后将温度降至 -30℃, 然后向所述溶液中一次性加入  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$  (0.37g, 1.79mmol) (ii 步骤)。

[0201] 将在 ii 步骤中得到的所述溶液搅拌三个小时后, 使用真空泵去除所有溶剂, 得到固体产物。其结果得到红色固体化合物 (2) (0.59g, 收率 75%) (iii 步骤)。

[0202] 通过  $^1\text{H}$  NMR 光谱确认化合物 (2) 具有 S 型和 R 型异构体, 并且存在这两种立体化合物。

[0203]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): d 7.12 and 7.09 (d,  $J=7.2\text{Hz}$ , 1H), 6.96 and 6.94 (d,  $J=7.2\text{Hz}$ , 1H), 6.82 and 6.80 (t,  $J=7.2\text{Hz}$ , 1H), 6.47 and 6.46 (d,  $J=7.2\text{Hz}$ , 1H), 6.45 and 6.44 (d,  $J=7.2\text{Hz}$ , 1H), 5.44 (m, 1H, NCH), 2.76-2.60 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.44-2.18 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.28 and 2.22 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.74 and 1.65 (s, 3H), 1.88-1.48 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.20 and 1.18 (d,  $J=7.2\text{Hz}$ , 3H), 0.77 and 0.71 (s, 3H, TiMe), 0.49 and 0.40 (s, 3H, TiMe) ppm.

[0204]  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): d 159.83, 159.52, 145.93, 144.90, 140.78, 139.93, 139.21, 138.86, 135.26, 131.56, 129.69, 129.57, 127.50, 127.46, 127.38, 127.24, 121.29, 121.16, 120.05, 119.96, 118.90, 118.74, 117.99, 117.74, 113.87, 110.38, 57.91, 55.31, 54.87, 51.68, 50.27, 50.12, 34.77, 27.58, 27.27, 23.10, 22.05, 20.31, 19.90, 16.66, 14.70, 13.11, 12.98, 12.68 ppm. Anal. Calc. ( $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NSTi}$ ): C, 68.56; H, 7.06; N, 3.63. Found: C, 68.43; H, 7.24; N, 3.52%.

[0205] 合成例 2

[0206] 按照与合成例 1 相同的工艺进行合成, 但将在所述 iii 步骤中得到的固体产物溶解在 8mL 甲苯中后, 加入 1.16g (8.96mmol) 的  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (iii-1 步骤)。

[0207] 将在 iii-1 步骤中得到的溶液在 80℃ 搅拌三天后, 使用真空泵去除溶剂。其结果得到红色固体化合物 (2) 0.59g (收率 75%)。

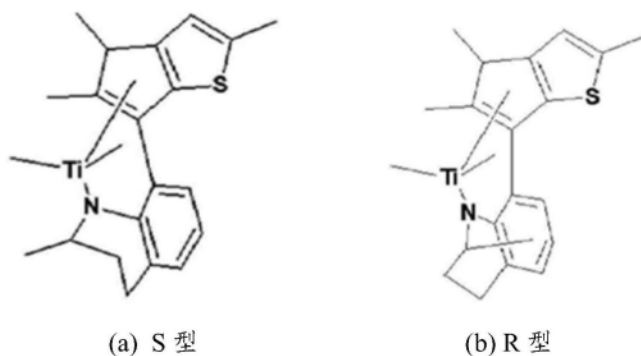
[0208] 通过  $^1\text{H}$  NMR 光谱确认所得到的红色固体化合物中以 2:1 的比例存在两种立体化合物。

[0209]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): d 7.10 (t,  $J=4.4\text{Hz}$ , 1H), 6.90 (d,  $J=4.4\text{Hz}$ , 2H), 5.27 and 5.22 (m, 1H, NCH), 2.54-2.38 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.20-2.08 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.36 and 2.35 (s, 3H), 2.05 and 2.03 (s, 3H), 1.94 and 1.93 (s, 3H), 1.89 and 1.84 (s, 3H), 1.72-1.58 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.36-1.28 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.17 and 1.14 (d,  $J=6.4$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

[0210]  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 162.78, 147.91, 142.45, 142.03, 136.91, 131.12, 130.70, 130.10, 128.90, 127.17, 123.39, 121.33, 119.87, 54.18, 26.48, 21.74, 17.28, 14.46, 14.28, 13.80, 13.27 ppm.

[0211] 合成例 1 和合成例 2 中获得的化合物 (2) 的 S 型和 R 型异构体具有如下的结构。这样, 当使用化合物 (2) 的过渡金属化合物作为主催化剂时, 由于乙烯转化率根据化合物 (2) 的立体结构而不同, 因此可形成共聚单体含量不同的两种高分子链。

[0212]

[0213] 2. 乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物的制备[0214] (1) 使用合成例1中获得的化合物(2)制备乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物

[0215] 实施例1

[0216] 在常温下使用氮来置换高压反应器(内部容量:2.8L,不锈钢)内部后,加入正己烷1L和三异丁基铝2.0mmol,然后加入经氧化铝精制的1-丁烯121.5g。接着注入乙烯气体135.0g(1-丁烯/乙烯投入比为0.9重量比)后,将反应器温度预热至158℃。

[0217] 在包括合成例中合成的固体过渡金属化合物(7.5 $\mu$ mol)和三异丁基铝(187.5 $\mu$ mol)的混合溶液中混合二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐助催化剂(45.0 $\mu$ mol)后注入反应器内,之后实施五分钟的聚合反应。

[0218] 聚合反应结束后,将温度降至常温,然后排出多余的乙烯,将分散在溶剂中的共聚物在真空烘箱中以80℃的温度进行干燥。

[0219] 实施例2

[0220] 除了注入1-丁烯135g和乙烯气体135.0g(1-丁烯/乙烯投入比为1.0重量比)后,将反应器温度预热至152℃之外,其他与实施例1相同的方法实施聚合反应,制备共聚物。

[0221] 实施例3

[0222] 除了注入1-丁烯162g和乙烯气体135.0g(1-丁烯/乙烯投入比为1.2重量比)后,将反应器温度预热至135℃之外,其他与实施例1相同的方法实施聚合反应,制备共聚物。

[0223] 比较例1

[0224] 使用市售的乙烯-1-丁烯共聚物(LG化学公司,LC565)。

[0225] 测定所述实施例1至实施例3和比较例1的物性,将其结果示于表1。

[0226] 此时,对于树脂组合物,将聚丙烯(乐天化学公司,JM-380)60重量%、实施例至实施例3或比较例1的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物20重量%和滑石20重量%使用转鼓混合器共混后,在L/D35、直径40mm的单轴挤出机中以190℃至230℃的温度范围挤出,制备颗粒状态的树脂组合物。将制备的颗粒状树脂组合物使用注塑成型机在190℃至240℃的温度范围内成型,制备物性样品。

[0227] [表1]

[0228]

|                         |                        |                             | 实施例 1  | 实施例 2  | 实施例 3  | 比较例 1  |
|-------------------------|------------------------|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 反应条件                    | 聚合反应温度(℃)              |                             | 158    | 152    | 135    | -      |
|                         | 1-丁烯/乙烯投入重量比           |                             | 0.9    | 1.0    | 1.2    | -      |
| 共聚物的<br>低温 TGIC<br>分析结果 | 第一洗脱温度(K)              |                             | 333    | 323    | 313    | 348    |
|                         | 第一洗脱<br>聚合物            | 洗脱量(重量%)                    | 12.5   | 12.0   | 11.8   | 30.8   |
|                         |                        | SCB(CH <sub>3</sub> /1000C) | 80.0   | 87.2   | 94.5   | 70.8   |
|                         |                        | Mw                          | 79,556 | 82,009 | 86,692 | 89,332 |
|                         | 第二洗脱温度(K)              |                             | 368    | 363    | 353    |        |
|                         | 第二洗脱<br>聚合物            | 洗脱量(重量%)                    | 10.4   | 12.4   | 11.2   | -      |
|                         |                        | SCB(CH <sub>3</sub> /1000C) | 47.1   | 50.9   | 56.8   | -      |
|                         |                        | Mw                          | 90,867 | 89,609 | 77,260 | -      |
|                         | 第一洗脱温度/第二洗脱温度          |                             | 0.905  | 0.900  | 0.887  | -      |
| 第一洗脱量/第二洗脱量             |                        | 1.202                       | 0.968  | 1.054  | -      |        |
| 树脂组合<br>物的基本<br>物性      | 密度(g/cm <sup>3</sup> ) |                             | 0.865  | 0.866  | 0.865  | 0.865  |
|                         | MI(g/10min)            |                             | 5.4    | 5.0    | 5.0    | 5.0    |
|                         | 1-丁烯含量(wt%)            |                             | 29.9   | 31.7   | 35.2   | 26.7   |
|                         | 拉伸伸长率(%)               |                             | 1000   | 1000   | 1000   | 550    |
|                         | 拉伸强度(MPa)              |                             | 2.0    | 2.1    | 2.2    | 1.9    |
| 树脂组合<br>物的加工<br>物性      | 冲击强度(23℃, J/m)         |                             | 313.79 | 362.82 | 365.54 | 303.99 |
|                         | 冲击强度(-10℃, J/m)        |                             | 79.43  | 98.00  | 121.59 | 75.51  |
|                         | 冲击强度(-30℃, J/m)        |                             | 29.38  | 30.40  | 32.36  | 28.44  |
|                         | 热变形温度(℃)               |                             | 114.5  | 117.1  | 120.9  | 111.0  |
|                         | 收缩率(mm/1000mm)         |                             | 7.4    | 7.3    | 7.2    | 8.6    |

[0229] 实施例1、2、3是密度相同但1-丁烯(BN-1)含量不同且显示两个洗脱量的聚烯烃共聚物。

[0230] 实施例3随着1-丁烯含量的增加,第一洗脱温度降低,在该温度下检测的聚合物具有较高的支链(SCB)和较高的Mw。基于此,1-丁烯含量越高,由低密度和高分子量的聚合物构成,从而可通过高分子量弥补在低密度时可能降低的强度物性,以便保持拉伸伸长率的同时提高拉伸强度和冲击强度。在实施例3的条件下,可以解释为具有相对高的共聚单体转化率的[S型]催化剂稳定化,由于较长的寿命(life time)形成了低密度的高分子量聚合物链。

[0231] 这种结果是在含有化合物(2)的催化剂下制备共聚物所致的,由于化合物(2)具有如下所述的R型和S型异构体,因此通过催化剂异构体制备出具有支链含量不同的两种链的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物,于是通过低温热梯度相互作用色谱(Thermal Gradient Interaction Chromatography, TGIC)分析本发明中制备的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物时,在两个相互不同的温度下洗脱,从而可以确认生成了支链含量不同的两种链结构。

[0232] (2)使用合成例2中获得的化合物(2)制备乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物

[0233] 实施例4至实施例6

[0234] 在常温下使用氮来置换高压反应器(内部容量:2L,不锈钢)内部后,加入正己烷1L和三异丁基铝2mL。接着,调节1-辛烯210ml和乙烯气体的投入量后注入,之后将反应器温度预热至140°C,在合成的所述过渡金属化合物(2)1.5 $\mu$ mol和三异丁基铝(187.5 $\mu$ mol)的混合溶液中混合二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐助催化剂(45.0 $\mu$ mol)溶液后注入反应器内,之后实施五分钟的聚合反应。

[0235] 聚合反应结束后,使用通过10% HCl稀释的乙醇终止反应,之后将温度降至常温,排出多余的气体。接着,将分散在溶剂中的共聚物聚合溶液转移到容器中,之后在真空烘箱中以80℃干燥15小时以上,通过催化剂重结晶调节S型和R型的比例,制备乙烯/1-辛烯共聚物,将其结果示于表2。

[0236] [表2]

|              | S 型/(S 型+<br>R 型)比例 | Te-1 的面积<br>比例(%) | Te-2 的面积<br>比例(%) | 密度<br>(g/ml) | 1-辛烯含量<br>(wt%) | 共聚单体转化率<br>(%) |
|--------------|---------------------|-------------------|-------------------|--------------|-----------------|----------------|
| [0237] 实施例 4 | 0.57                | 55.2              | 41.8              | 0.871        | 37.3            | 22.9           |
| 实施例 5        | 0.70                | 64.4              | 34.9              | 0.870        | 37.4            | 23.1           |
| 实施例 6        | 0.91                | 84.7              | 11.7              | 0.861        | 43.0            | 32.1           |

[0238] 从上述表2可以看出,作为实施例4至实施例6中使用的主催化剂的过渡金属化合物中S型立体化合物的比例越高,越获得第一分级(支链含量高的高分子链)的面积比例比第二分级(支链含量低的高分子链)的面积比例高的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物。

[0239] 另一方面,在上述表2中作为Te-1的面积比例/Te-2的面积比例的结果值获得的比例与第一洗脱温度下的洗脱量/第二洗脱温度下的洗脱量的比例相对应。

[0240] 这表明虽然使用单种催化剂,但由于异构体的存在,通过调节S型和R型的比例可以调节所生成的高分子结构,从而可调节高分子的物性。

[0241] 实施例7和实施例8

[0242] 在常温下使用氮来置换高压反应器(内部容量:2L,不锈钢)内部后,加入正己烷1L和三异丁基铝2mL。接着,调节1-丁烯和乙烯气体的投入量后注入,之后将反应器温度预热至140℃,在合成的所述过渡金属化合物(2)1.5 $\mu$ mol和三异丁基铝(187.5 $\mu$ mol)的混合溶液中混合二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐助催化剂(45.0 $\mu$ mol)溶液后注入反应器内,之后实施五分钟的聚合反应。

[0243] 聚合反应结束后,使用通过10% HCl稀释的乙醇终止反应,之后将温度降至常温,排出多余的气体。接着,将分散在溶剂中的共聚物聚合溶液转移到容器中,之后在真空烘箱中以80℃干燥15小时以上,分别制备乙烯/1-丁烯共聚物。

[0244] 测定所制备的所述各乙烯/1-丁烯共聚物的物性,将其结果示于表2。

[0245] 比较例2

[0246] 购买LG化学公司商业生产的乙烯-1-丁烯共聚物(LC175),测定其物性,将其结果示于表3。

[0247] [表3]

[0248]

|              |                   | 实施例 7  | 实施例 8  | 比较例 1 | 比较例 2 |
|--------------|-------------------|--------|--------|-------|-------|
| 共聚物的<br>物性   | 密度<br>(g/mL)      | 0.865  | 0.870  | 0.865 | 0.870 |
|              | M.I<br>(g/10min.) | 5.0    | 1.1    | 5.0   | 1.1   |
|              | Mwd               | 2.7    | 2.5    | 2.6   | 2.3   |
|              | 1-丁烯含量<br>(wt%)   | 32.3   | 27.9   | 27.3  | 24.4  |
|              | Tm-1<br>(°C)      | 52.5   | 58.4   | 31.6  | 43.1  |
|              | Tm-2<br>(°C)      | 112.7  | 114.1  | -     | -     |
|              | 拉伸伸长率             | >1000% | >1000% | 583%  | 665%  |
|              | 拉伸强度<br>(MPa)     | 2.8    | 6.8    | 1.8   | 3.4   |
| TGIC<br>分析结果 | Te-1<br>(°C)      | 45.7   | 50.2   | 57.5  | 63.8  |
|              | 共聚单体含量<br>(wt%)   | 31.6   | 31.2   | 27.3  | 24.4  |
|              | Te-2<br>(°C)      | 81.7   | 85.5   | -     | -     |
|              | 共聚单体含量<br>(wt%)   | 16.4   | 20.1   | -     | -     |

[0249] 从上述表3可以看出,实施例7和实施例8的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物在TGIC分析结果中同时包括由彼此明显区分的第一峰和第二峰限定的第一分级(支链含量高的高分子链)和第二分级(支链含量低的高分子链)。

[0250] 此外,第一峰区域的分级比高于第二峰区域的分级比,平均SCB含量较高,可以看出第一峰区域比第二峰区域引入了更多的共聚单体。

[0251] 这表明实施例7和实施例8中使用的主催化剂即过渡金属化合物作为具有R型立体化合物和S型立体化合物的相互不同结构的两种催化剂发挥作用,从而形成洗脱温度较低的高支链含量和高分子量的高分子链以及低支链含量的高分子链。

[0252] 这种支链含量的差异也造成结晶性的差异。支链含量高的高分子链具有非晶或低结晶性,而支链含量低的链具有高结晶性。这意味着上述实施例的共聚物中同时包括两种由于支链含量差异导致结晶性差异较大的链。

[0253] 3. 共聚物及树脂组合物的物性分析

[0254] (1) 密度(g/mL)

[0255] 使用经抗氧化剂处理的共聚物,通过压缩模具在180°C制备厚度3mm、半径2cm的片材,冷却至室温后按照ASTM D-792进行测定(制造商:Toyoseiki,型号:T-001)。

[0256] (2) 熔体指数(Melt index,MI)

[0257] 按照ASTM D-1238(条件E,190°C,2.16kg负荷)进行测定(制造商:Mirage,型号:

SD-120L)。

[0258] (3) 低温TGIC(Thermal Gradient Interaction Chromatography)分析

[0259] 将共聚物溶解在1,2,4-三氯苯中后注入仪器(制造商:PolymerChar,型号:CFC),之后从250K至430K以5℃的单位升温,并以1ml/min的流速通过GPC柱洗脱。使用红外检测器测定各温度下高分子的量和SCB(Short Chain Branch)度及Mw。

[0260] (4) 拉伸伸长率

[0261] 使用万能材料试验机(INSTRON 4466)按照ASTM D638的方法进行测定。

[0262] (5) 拉伸强度

[0263] 使用万能材料试验机(INSTRON 4466)按照ASTM D638的方法进行测定。

[0264] (7) IZOD冲击强度(23℃)

[0265] 按照ASTM D256的方法在23℃测定1/8"样品的缺口冲击强度。

[0266] (8) IZOD冲击强度(-10℃)

[0267] 按照ASTM D256的方法在-10℃测量1/8"样品的缺口冲击强度。

[0268] (9) IZOD冲击强度(-30℃)

[0269] 按照ASTM D256的方法在-30℃测量1/8"样品的缺口冲击强度。

[0270] (10) 分子量分布(Mw)

[0271] 通过凝胶渗透色谱法(GPC,Gel Permeation Chromatography,设备名:PL-GPC220,制造商:Agilent)分析法,使用1,2,4-三氯苯溶剂在160℃进行测定。

[0272] (11) 熔点(Tm)

[0273] 使用差示扫描量热计(Differential Scanning Calorimeter,DSC),设备名:DSC 2920,制造商:TA)。DSC按照以下方法测定:在温度0℃达到平衡后,以每分钟10℃升温至200℃,再以每分钟10℃降温至-90℃,之后再次以每分钟10℃升温至200℃。熔点通过取第二次升温过程中吸热曲线的顶部区域来获得。

[0274] (12) 共聚单体含量(wt %)

[0275] 通过<sup>1</sup>H NMR(设备名:Avance DRX400,制造商:Bruker)分析。

[0276] (13) TGIC分析

[0277] 使用Polymer Char公司的交叉分级色谱法(CFC,Cross-Fractionation Chromatography)设备,将待分析样品在150℃搅拌60分钟溶解于1,2,4-三氯苯(2.5mg/mL)后,将溶解的样品以1ml/min导入TGIC(Thermal Gradient Interaction Chromatography,热梯度相互作用色谱)柱,之后在150℃稳定20分钟。随后将TGIC柱以20℃/min的冷却速率冷却至35℃250K。从35℃至130℃以5℃单位升温,以1ml/min的流速通过GPC柱洗脱。此时的洗脱时间为五分钟,每个分级的分析时间为20分钟。通过GPC柱后,使用红外检测器(IR5)确定温度分级下的洗脱量、各分级对应聚合物的分子量和支链分布。使用分析软件“CFC calc”确认各分级的峰面积,此时使用正庚烷作为内标物。

[0278] 分别整理在本发明的实施例1至实施例8中获得的共聚物的S型/(S型+R型)比例、S型:R型的摩尔比、Te-1的面积比例(%)及Te-2的面积比例(%),并示于下述表4。

[0279] [表4]

[0280]

|       | S 型/(S 型+R 型)<br>比例 | S 型:R 型<br>(摩尔比) | Te-1 的面积比例<br>(%) | Te-2 的面积比例<br>(%) |
|-------|---------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 实施例 1 | 0.56                | 1.25:1           | 54                | 45                |
| 实施例 2 | 0.56                | 1.25:1           | 48.7              | 50.3              |
| 实施例 3 | 0.56                | 1.25:1           | 50.8              | 48.2              |
| 实施例 4 | 0.57                | 1.3:1            | 55.2              | 41.8              |
| 实施例 5 | 0.70                | 2.33:1           | 64.4              | 34.9              |
| 实施例 6 | 0.91                | 10.11:1          | 84.7              | 11.7              |
| 实施例 7 | 0.56                | 1.25:1           | 55.3              | 44.7              |
| 实施例 8 | 0.56                | 1.25:1           | 52.9              | 47.1              |

[0281] 以上详细描述了本发明的实施例,但本发明的权利范围不限于此,在不脱离权利要求书中记载的本发明技术思想的范围内,可以进行各种修改和变形,这对于本技术领域的技术人员来说是显而易见的。

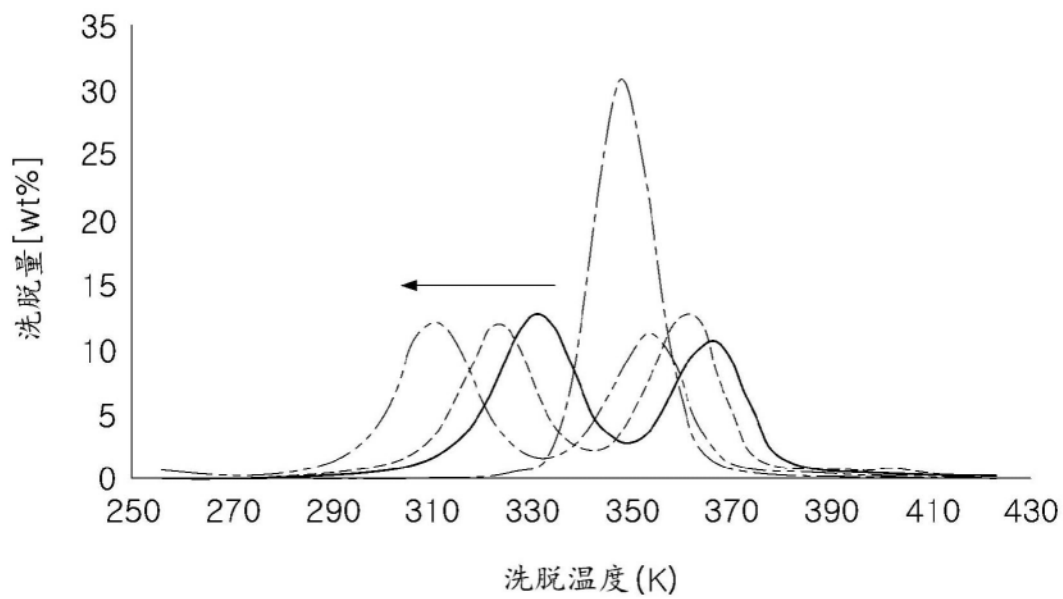


图1

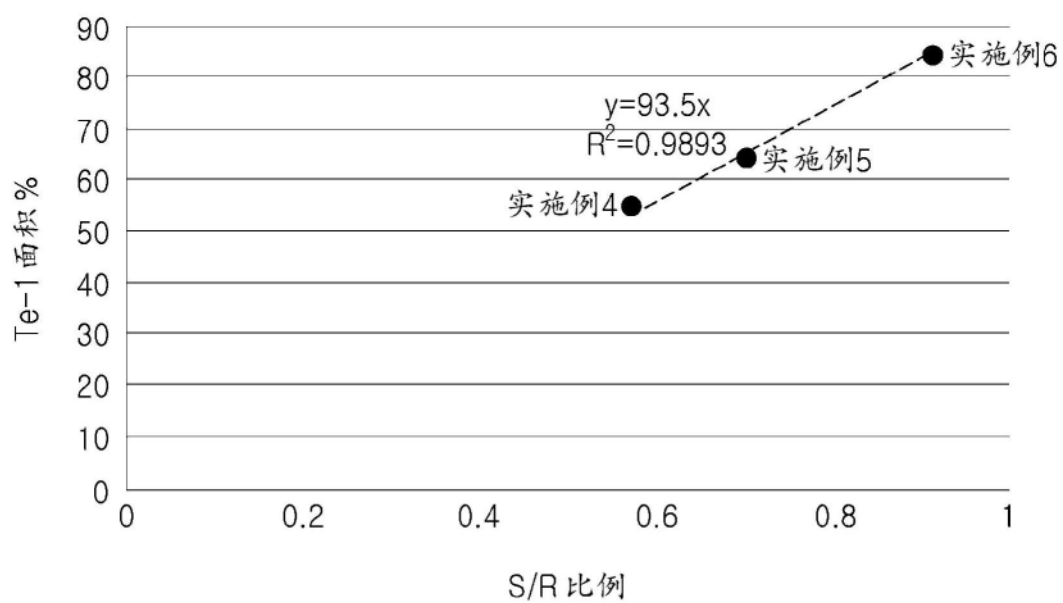


图2