



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113166320 B

(45) 授权公告日 2023.02.28

(21) 申请号 201980078657.0

(72) 发明人 朴仁成 朴想恩 李银精 周炫珍
金太洙 李忠勳 孔镇衫 全晟浩
郭来根

(22) 申请日 2019.11.15

(74) 专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司 11225
专利代理人 李维盈 徐琳

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113166320 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(51) Int.CI.

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/646 (2006.01)

(30) 优先权数据

10-2019-0105771 2019.08.28 KR

(56) 对比文件

KR 20190078529 A, 2019.07.04

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

KR 20180055221 A, 2018.05.25

2021.05.28

KR 20190074963 A, 2019.06.28

WO 2019125050 A1, 2019.06.27

(73) 专利权人 LG化学株式会社

审查员 刘枫

地址 韩国首尔

权利要求书3页 说明书18页

(54) 发明名称

基于烯烃的共聚物及其制备方法

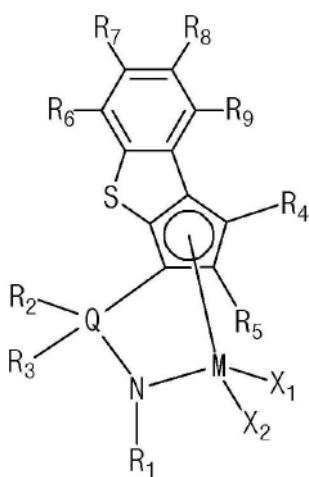
(57) 摘要

本发明涉及一种基于烯烃的共聚物及其制备方法，所述基于烯烃的共聚物的低温可溶级分具有高的重均分子量，并且所述基于烯烃的共聚物具有高的流动性以及改善的硬度、挠曲强度、撕裂强度等的物理性质。

1. 一种基于烯烃的共聚物,其满足以下条件(a)至(c):
 - (a) 在190°C,2.16kg载荷条件下测量的熔体指数(MI)为10至100g/10min,
 - (b) 通过交叉分级色谱法(CFC)测量的在-20°C下的可溶级分(SF)为0.5至10重量%,其中所述可溶级分的重均分子量(Mw(SF))为22,000以上,和
 - (c) Mw:Mw(SF)的值为0.9:1至2:1,所述Mw:Mw(SF)的值是所述基于烯烃的共聚物的重均分子量(Mw)与所述可溶级分的重均分子量(Mw(SF))之比。
2. 根据权利要求1所述的基于烯烃的共聚物,其中,所述基于烯烃的共聚物的重均分子量(Mw)为10,000g/mol至100,000g/mol。
3. 根据权利要求1所述的基于烯烃的共聚物,其中,所述基于烯烃的共聚物的分子量分布为1.5至3.0。
4. 根据权利要求1所述的基于烯烃的共聚物,其中,所述基于烯烃的共聚物是乙烯与3至12个碳原子的α-烯烃共聚单体的共聚物。
5. 根据权利要求4所述的基于烯烃的共聚物,其中,所述α-烯烃共聚单体包括选自丙烯、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、降冰片烯、降冰片二烯、乙叉基降冰片烯、乙烯基降冰片烯、双环戊二烯、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-氯甲基苯乙烯中的一种或多种。
6. 一种制备权利要求1所述的基于烯烃的共聚物的方法,该方法包括:

通过在包含由下式1表示的过渡金属化合物的催化剂组合物的存在下以10至100cc/min注入氢来聚合基于烯烃的单体的步骤:

[式1]



在式1中,

R₁为氢;1至20个碳原子的烷基;2至20个碳原子的烯基;1至20个碳原子的烷氧基;6至20个碳原子的芳基;7至20个碳原子的芳基烷氧基;7至20个碳原子的烷基芳基;或7至20个碳原子的芳基烷基,

R₂和R₃各自独立地为氢;卤素;1至20个碳原子的烷基;2至20个碳原子的烯基;7至20个碳原子的芳基烷基;1至20个碳原子的烷基胺基;或具有6至20个碳原子的芳基胺基,

R₄至R₉各自独立地为氢;硅烷基;1至20个碳原子的烷基;2至20个碳原子的烯基;6至20

个碳原子的芳基；7至20个碳原子的烷基芳基；7至20个碳原子的芳基烷基；或被1至20个碳原子的烃基取代的第14族金属的准金属基团，

所述R₂至R₉中相邻的两个或更多个可以彼此连接形成环，

Q为Si、C、N、P或S，

M为第4族过渡金属，以及

X₁和X₂各自独立地为氢；卤素；1至20个碳原子的烷基；2至20个碳原子的烯基；6至20个碳原子的芳基；7至20个碳原子的烷基芳基；7至20个碳原子的芳基烷基；1至20个碳原子的烷基氨基；或6至20个碳原子的芳基氨基。

7. 根据权利要求6所述的制备基于烯烃的共聚物的方法，其中，

R₁为氢；1至20个碳原子的烷基；1至20个碳原子的烷氧基；6至20个碳原子的芳基；7至20个碳原子的芳基烷氧基；7至20个碳原子的烷基芳基；或7至20个碳原子的芳基烷基，

R₂和R₃各自独立地为氢；1至20个碳原子的烷基；或7至20个碳原子的烷基芳基，

R₄至R₉各自独立地为氢；1至20个碳原子的烷基；6至20个碳原子的芳基；7至20个碳原子的烷基芳基；或7至20个碳原子的芳基烷基，

所述R₂至R₉中相邻的两个或更多个可以彼此连接形成5至20个碳原子的脂族环或6至20个碳原子的芳族环，

所述脂族环或芳族环可以被卤素、1至20个碳原子的烷基、2至20个碳原子的烯基或6至20个碳原子的芳基取代，以及

Q是Si、C、N或P。

8. 根据权利要求6所述的制备基于烯烃的共聚物的方法，其中，

R₁为1至20个碳原子的烷基；6至20个碳原子的芳基；7至20个碳原子的芳基烷氧基；或7至20个碳原子的烷基芳基，

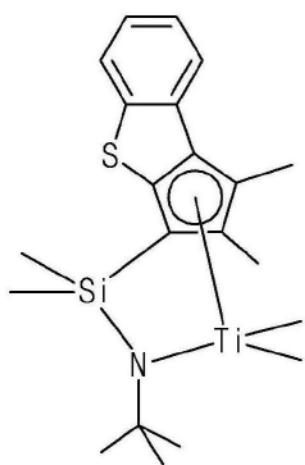
R₂和R₃各自独立地为氢；或1至20个碳原子的烷基，

R₄至R₉各自独立地为氢；1至20个碳原子的烷基；或6至20个碳原子的芳基，以及

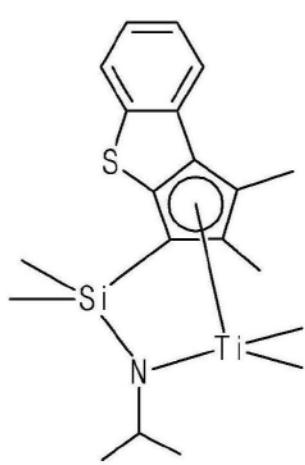
Q是Si。

9. 根据权利要求6所述的制备基于烯烃的共聚物的方法，其中，由式1表示的过渡金属化合物选自以下式1-1至式1-6的化合物：

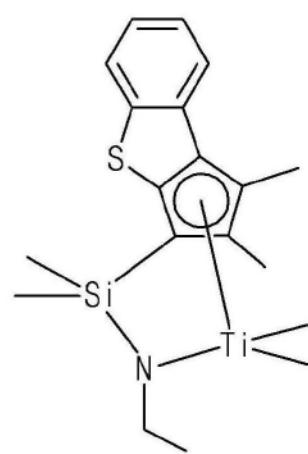
[式 1-1]



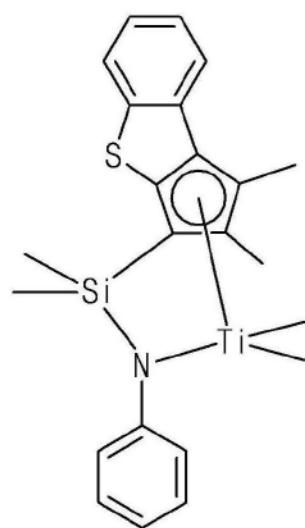
[式 1-2]



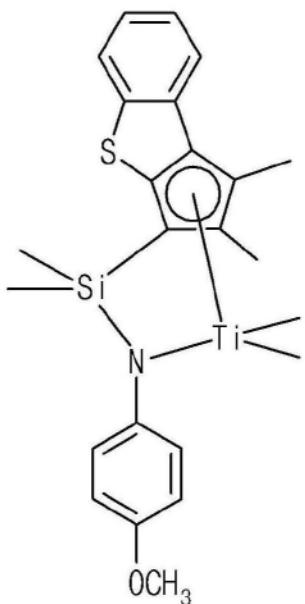
[式 1-3]



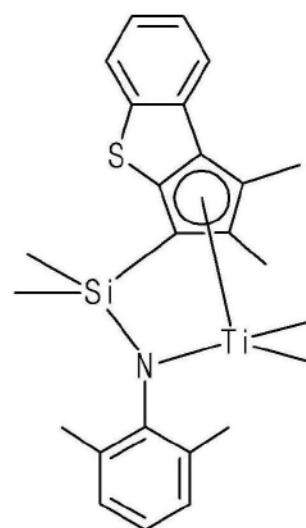
[式 1-4]



[式 1-5]



[式 1-6]



10. 根据权利要求6所述的制备基于烯烃的共聚物的方法,其中,所述聚合在50至200°C下进行。

基于烯烃的共聚物及其制备方法

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2019年8月28日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2019-0105771号的权益,其内容通过引用合并于此。

[0003] 技术领域

[0004] 本发明涉及一种基于烯烃的共聚物及其制备方法,所述基于烯烃的共聚物的低温可溶级分具有高的重均分子量,并且所述基于烯烃的共聚物具有高的流动性以及改善的诸如硬度、挠曲强度和撕裂强度的物理性质。

背景技术

[0005] 烯烃聚合催化剂体系可分为齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 催化剂体系和茂金属催化剂体系,并且已经根据各自的特性而开发了这两种高活性催化剂体系。齐格勒-纳塔催化剂自20世纪50年代发明以来就已在商业过程中得到广泛应用,但是它是一种其中并存许多活性位点的多位点催化剂,并且具有聚合物分子量分布宽的特点;另外,由于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。

[0006] 茂金属催化剂由主催化剂(其具有过渡金属化合物作为主要成分)和促进剂(其为具有铝作为主要成分的有机金属化合物)的组合组成,并且该催化剂是均相配合物催化剂,并且是单位点催化剂。根据单位点性质,得到具有窄分子量分布和均匀的共聚单体组分分布的聚合物,并且根据催化剂的配体的结构变形和聚合条件,可以改变聚合物的空间规则性、共聚性质、分子量、结晶度等。

[0007] 同时,线性低密度聚乙烯是通过使用聚合催化剂在低压下使乙烯和 α -烯烃共聚而制备的,并且是具有窄分子量分布和具有一定长度的短链分支而没有长链分支的树脂。线型低密度聚乙烯膜具有普通聚乙烯的性质,高断裂强度和伸长率,以及优异的撕裂强度和落锤冲击强度,因此被越来越多地用于传统的低密度聚乙烯或高密度聚乙烯难以应用的拉伸膜、重叠膜等中。

[0008] 然而,使用1-丁烯或1-己烯作为共聚单体的大多数线性低密度聚乙烯是在单气相反应器或单环管淤浆反应器中制备的,并且与使用1-辛烯的方法相比具有更高的生产率。但是,由于所使用的催化剂技术和所使用的方法技术的局限性,该产物的性质也大大劣于使用1-辛烯共聚单体的情况,并且其分子量分布窄,因此可加工性差。

[0009] 美国专利第4,935,474号报告了通过使用两种以上茂金属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号报告了通过混合具有良好粘结性能的共聚单体和不具有它们的共聚单体来制备具有优异可加工性并且特别适合作为膜的聚乙烯的方法。另外,美国专利第6,841,631号和美国专利第6,894,128号指出,通过使用采用至少两种金属化合物的茂金属催化剂制备了具有双峰或多峰分子量分布的聚乙烯,并且该聚乙烯可以适用于膜、吹塑、管道等。但是,尽管这样的产品具有改善的加工性,但是由于单位颗粒中分子量的分散状态不均匀,即使在相对好的挤出条件下,挤出外观粗糙并且物理性质

不稳定。

[0010] 在这样的背景下,一直需要制备在物理性质和加工性之间取得平衡的优异产品,特别是,越来越需要具有优异加工性的聚乙烯共聚物。

[0011] [现有技术文件]

[0012] [专利文件]

[0013] (专利文件1) 美国注册专利第4,935,474号

[0014] (专利文件2) 美国注册专利第6,828,394号

[0015] (专利文件3) 美国注册专利第6,841,631号

[0016] (专利文件4) 美国注册专利第6,894,128号

发明内容

[0017] 技术问题

[0018] 本发明要解决的一个任务是提供一种基于烯烃的共聚物,所述基于烯烃的共聚物的低温可溶级分具有高的重均分子量,并且所述基于烯烃的共聚物具有高的流动性以及改善的硬度、挠曲强度、撕裂强度等的物理性质。

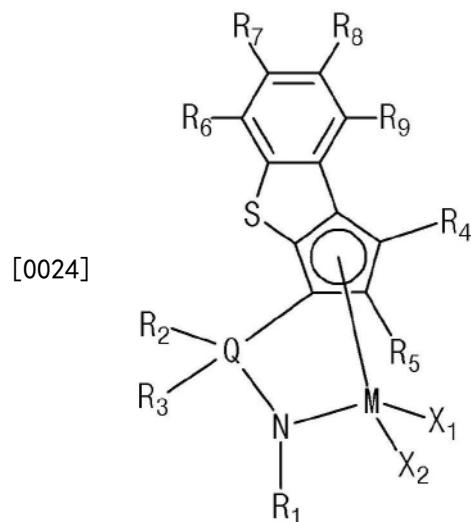
[0019] 本发明要解决的另一个任务是提供一种制备所述基于烯烃的共聚物的方法。

[0020] 技术方案

[0021] 本发明提供了一种基于烯烃的共聚物,其中(a)熔体指数(MI,190°C,2.16kg载荷条件)为10至100g/10min,(b)通过交叉分级色谱法(cross-fractionation chromatography,CFC)测量的在-20°C下的可溶级分(soluble fraction,SF)为0.5至10重量%,其中所述可溶级分的重均分子量(Mw(SF))为22,000以上,和(c)Mw:Mw(SF)的值为0.9:1至2:1,所述Mw:Mw(SF)的值是所述基于烯烃的共聚物的重均分子量(Mw)与所述可溶级分的重均分子量(Mw(SF))之比。

[0022] 另外,本发明提供了一种制备所述基于烯烃的共聚物的方法,包括以下步骤:通过在包含由下式1表示的过渡金属化合物的催化剂组合物的存在下以10至100cc/min注入氢来聚合基于烯烃的单体:

[0023] [式1]



[0025] 在式1中,

[0026] R_1 为氢; 1至20个碳原子的烷基; 2至20个碳原子的烯基; 1至20个碳原子的烷氧基; 6至20个碳原子的芳基; 7至20个碳原子的芳基烷氧基; 7至20个碳原子的烷基芳基; 或7至20个碳原子的芳基烷基,

[0027] R_2 和 R_3 各自独立地为氢; 卤素; 1至20个碳原子的烷基; 2至20个碳原子的烯基; 7至20个碳原子的芳基烷基; 1至20个碳原子的烷基胺基; 或具有6至20个碳原子的芳基胺基,

[0028] R_4 至 R_9 各自独立地为氢; 硅烷基; 1至20个碳原子的烷基; 2至20个碳原子的烯基; 6至20个碳原子的芳基; 7至20个碳原子的烷基芳基; 7至20个碳原子的芳基烷基; 或被1至20个碳原子的烃基取代的第14族金属的准金属基团,

[0029] 所述 R_2 至 R_9 中相邻的两个或更多个可以彼此连接形成环,

[0030] Q 为 Si、C、N、P 或 S,

[0031] M 为第4族过渡金属, 以及

[0032] X_1 和 X_2 各自独立地为氢; 卤素; 1至20个碳原子的烷基; 2至20个碳原子的烯基; 6至20个碳原子的芳基; 7至20个碳原子的烷基芳基; 7至20个碳原子的芳基烷基; 1至20个碳原子的烷基氨基; 或6至20个碳原子的芳基氨基。

[0033] 有益效果

[0034] 根据本发明的基于烯烃的共聚物显示出高重均分子量的低温可溶级分, 具有改善的硬度和高流动性, 并且具有制造具有优异复合材料的优点, 与具有相似程度的密度和硬度的共聚物相比, 所述复合材料具有改善的低温和室温耐冲击性。

具体实施方式

[0035] 在下文中, 将更详细地描述本发明以帮助理解本发明。

[0036] 将理解的是, 在本公开和权利要求中使用的词语或术语不应被解释为常用词典中定义的含义。将进一步理解的是, 应当基于发明人可以适当地定义词语或术语的含义以最好地解释本发明的原则, 将词语或术语解释为具有与相关领域和本发明的技术思想的背景中的含义一致的含义。

[0037] 在本发明中使用的术语“聚合物”是指通过聚合相同或不同种类的单体制备的高分子化合物。上位术语“聚合物”包括术语“互聚物”以及“均聚物”、“共聚物”和“三元共聚物”。术语“互聚物”是指通过聚合两种或更多种不同类型的单体制备的聚合物。上位术语“互聚物”包括术语“共聚物”(通常用于表示由两种不同单体制备的聚合物)和术语“三元共聚物”(通常用于表示由三种不同单体制备的聚合物)。术语“互聚物”包括通过聚合四种或更多种类型的单体制备的聚合物。

[0038] 在下文中, 将详细说明本发明。

[0039] 基于烯烃的共聚物

[0040] 根据本发明的基于烯烃的共聚物的特征在于满足以下条件 (a) 至 (c) :

[0041] (a) 熔体指数 (MI, 190°C, 2.16kg 载荷条件) 为 10 至 100g/10min,

[0042] (b) 通过交叉分级色谱法 (CFC) 测量的在 -20°C 下的可溶级分 (SF) 为 0.5 至 10 重量 %, 其中所述可溶级分的重均分子量 (M_w (SF)) 为 22,000 以上, 和

[0043] (c) M_w : M_w (SF) 的值为 0.9 : 1 至 2 : 1, 所述 M_w : M_w (SF) 的值是所述基于烯烃的共聚物的重均分子量 (M_w) 与所述可溶级分的重均分子量 (M_w (SF)) 之比。

[0044] 根据条件(a),根据本发明的基于烯烃的共聚物的熔体指数(MI,190℃,2.16kg载荷条件)为10至100g/10min。

[0045] 熔体指数(MI)可以通过控制在基于烯烃的共聚物的聚合过程中使用的催化剂相对于共聚单体的量来控制,并且影响所述基于烯烃的共聚物的机械性能、冲击强度,以及可成型性。熔体指数在低密度条件下测量,并根据ASTM D1238在190℃和2.16kg载荷条件下测量,可以为5至200g/10min,特别是10至150g/10min,更特别是10至100g/10min。特别地,熔体指数可以为10g/10min以上,或11g/10min以上,11.5g/10min以上,或12g/10min以上,且100g/10min以下,50g/10min以下,或40g/10min以下,36g/10min以下。

[0046] 根据条件(b),根据本发明的基于烯烃的共聚物具有0.5至10重量%的通过交叉分级色谱法(CFC)测量的在-20℃下的可溶级分(SF),其中所述可溶级分的重均分子量(M_w(SF))为22,000以上。

[0047] 交叉分级色谱法(CFC)是升温洗脱分级(TREF)和凝胶过滤色谱法(GPC)的组合方法,并且可以同时发现基于烯烃的共聚物的结晶度分布和分子量分布。

[0048] 特别地,将其中将基于烯烃的共聚物完全溶解在溶剂中的高温样品溶液注入到填充有惰性载体的柱中,并且降低该柱的温度以使样品附着于填料表面。然后,在使邻二氯苯在柱中流动的同时,将该柱的温度缓慢升高。检测在每个温度下洗脱的基于烯烃的共聚物的浓度,同时,将在每个温度下洗脱的组分通过在线逐级送入GPC以获得色谱图,并从该色谱图上,计算每个组分的分子量分布。

[0049] 另外,由于洗脱温度随着洗脱组分的结晶度的增加而增加,因此可以通过获得洗脱温度与基于烯烃的共聚物的洗脱量(重量%)的关系来发现基于烯烃的共聚物的晶体分布。

[0050] 本发明的基于烯烃的共聚物具有0.5至20重量%,优选0.5至15重量%,或0.5至10重量%的通过CFC测量的在-20℃下的可溶级分。特别地,通过CFC测量的在-20℃下的可溶级分可为0.5重量%以上,或1重量%以上,2重量%以上,且10重量%以下,8重量%以下,小于8重量%,7重量%以下,或6重量%以下。

[0051] 另外,在满足在-20℃下的可溶级分含量的同时,可溶级分的重均分子量(M_w(SF))可为22,000以上,优选为23,000以上,更优选为25,000以上。另外,可溶级分的重均分子量(M_w(SF))可为60,000以下,小于60,000,50,000以下,小于50,000,45,000以下,43,000以下,或40,000以下。

[0052] 已知在低洗脱温度下洗脱的基于烯烃的共聚物是具有低立构规整度、高共聚单体含量和低密度的低结晶共聚物。特别地,如本发明中所测量的,在-20℃下的可溶级分包括具有非常非常低的结晶度的组分并且具有强的非晶性质,并表示为超低结晶区域。在一般的聚合中,如果极大地提高共聚性能,则聚合物的分子量反比例降低。结果,当与整个基于烯烃的共聚物相比时,在-20℃或更低温度下洗脱的超低结晶可溶级分通常具有非常低的分子量。

[0053] 同时,在-20℃下的可溶级分具有超低的结晶度,并且具有非常低的密度和优异的弹性,并且如果被制成基于聚丙烯的复合材料,则可获得改善冲击强度的效果。相反,考虑到分子量,与整个基于烯烃的共聚物的分子量相比,分子量明显较低,并且可溶级分导致机械强度(如拉伸强度)的降低,因此存在以下问题:在低温和高温下显示出弱的冲击强度。

[0054] 相反,在本发明的基于烯烃的共聚物中,如上所述,通过CFC测量的在-20℃下的可溶级分的含量为0.5至20重量%,但是各种物理性质(如挠曲强度和硬度以及撕裂强度和拉伸强度)均优异。这之所以能够实现,是因为可溶级分的重均分子量显示出高的值,例如22,000以上,优选23,000以上,更优选25,000以上。

[0055] 根据条件(c), $M_w:M_w(SF)$ 的值为0.9:1至2:1,所述 $M_w:M_w(SF)$ 的值是所述基于烯烃的共聚物的重均分子量(M_w)与所述可溶级分的重均分子量($M_w(SF)$)之比。

[0056] 如上所述,本发明的基于烯烃的共聚物具有20,000以上,优选22,000以上,更优选25,000以上的通过CFC测量的在-20℃下的可溶级分的重均分子量的高的绝对值。另外,当与常规共聚物相比时,不考虑结晶度,分子量分布被认为是均匀的,从而 $M_w:M_w(SF)$ 的值满足0.9:1至2:1。如上所述,由于超低结晶区域(其为在-20℃下的可溶级分)中的分子量与总分子量相比保持相似的水平,因此机械性能(如拉伸强度)优异,同时相对于常规基于烯烃的共聚物,具有相似水平的冲击强度。

[0057] $M_w:M_w(SF)$ 的值可以是0.9:1至2:1,优选地1:1至2:1,并且如果 $M_w(SF)$ 相对于 M_w 的比率增加,则在低温和高温下基于烯烃的共聚物的冲击强度也可以得到改善。

[0058] 另外,如果根据ASTM D-792测量,本发明的基于烯烃的共聚物显示了为0.85g/cc至0.89g/cc,特别是0.855至0.89g/cc,更特别是0.86至0.89g/cc的低密度。即,根据本发明的基于烯烃的共聚物可以是满足上述(a)至(c)的条件的低密度的基于烯烃的共聚物并且同时具有在上述范围内的低密度,但密度值不限于此。

[0059] 另外,本发明的基于烯烃的共聚物还可以满足10,000至100,000g/mol,特别是20,000至80,000g/mol,更特别是20,000至70,000g/mol,或30,000至70,000g/mol的重均分子量(M_w)。重均分子量(M_w)是通过凝胶渗透色谱法(GPC)分析的聚苯乙烯换算分子量。

[0060] 另外,本发明的基于烯烃的共聚物的重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)之比(M_w/M_n),即,分子量分布(MWD)可为1.5至3.0,特别是1.5至2.8,更特别是1.9至2.5。

[0061] 本发明的基于烯烃的共聚物可以具有30至80,特别是40至80,更特别是50至80的硬度(肖氏A)。当与常用的常规基于烯烃的共聚物相比时,在同等程度的密度和熔体指数值下,所述基于烯烃的共聚物可以表现出更高的硬度(肖氏A),因此可具有改善的撕裂强度、拉伸强度、伸长率和挠曲强度。

[0062] 如后文所述,本发明的基于烯烃的共聚物可以是通过使用由式1表示的过渡金属化合物作为催化剂并注入特定量的氢而进行聚合反应而制备的基于烯烃的共聚物,并且通过这样的制备方法进行制备,与常规的基于烯烃的共聚物相比时,本发明的基于烯烃的共聚物显示出在-20℃下可溶级分的更高的重均分子量值,并且撕裂强度、拉伸强度、伸长率和挠曲强度的物理性质得到了改善。

[0063] 本发明的基于烯烃的共聚物可以是选自基于烯烃的单体,特别地,基于 α -烯烃的单体、基于环烯烃的单体、基于二烯烯烃的单体、基于三烯烯烃的单体和基于苯乙烯的单体中的两种或更多种的共聚物,特别是乙烯和3至12个碳原子的基于 α -烯烃的单体的共聚物,或乙烯和3至10个碳原子的基于 α -烯烃的单体的共聚物。特别地,本发明的基于烯烃的共聚物可以是乙烯与丙烯的共聚物、乙烯与1-丁烯的共聚物、乙烯与1-己烯的共聚物、乙烯与4-甲基-1-戊烯的共聚物、或乙烯与1-辛烯的共聚物。

[0064] 所述 α -烯烃单体可以包括选自丙烯、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、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、双环戊二烯、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-氯甲基苯乙烯中的一种或多种,但不限于此。

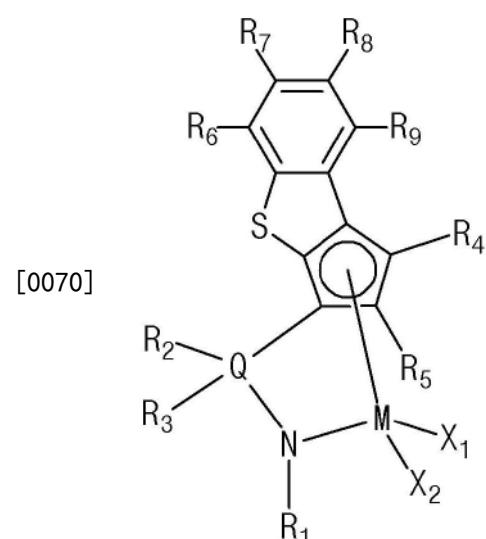
[0065] 本发明的基于烯烃的共聚物可以通过连续溶液聚合反应制备,通过该连续溶液聚合反应,在单反应器中,在包含一种或多种过渡金属化合物的茂金属催化剂组合物的存在下,在连续注入氢的同时聚合基于烯烃的单体。

[0066] 根据本发明的基于烯烃的共聚物可以选自无规共聚物、交替共聚物和接枝共聚物,并且更特别地,可以是无规共聚物。

[0067] 制备基于烯烃的共聚物的方法

[0068] 本发明的基于烯烃的共聚物的制备方法的特征在于包括通过在包含由下式1表示的过渡金属化合物的催化剂组合物的存在下以10至100cc/min注入氢来聚合基于烯烃的单体的步骤:

[0069] [式1]



[0071] 在式1中,

[0072] R_1 为氢;1至20个碳原子的烷基;2至20个碳原子的烯基;1至20个碳原子的烷氧基;6至20个碳原子的芳基;7至20个碳原子的芳基烷氧基;7至20个碳原子的烷基芳基;或7至20个碳原子的芳基烷基,

[0073] R_2 和 R_3 各自独立地为氢;卤素;1至20个碳原子的烷基;2至20个碳原子的烯基;7至20个碳原子的芳基烷基;1至20个碳原子的烷基胺基;或具有6至20个碳原子的芳基胺基,

[0074] R_4 至 R_9 各自独立地为氢;硅烷基;1至20个碳原子的烷基;2至20个碳原子的烯基;6至20个碳原子的芳基;7至20个碳原子的烷基芳基;7至20个碳原子的芳基烷基;或被1至20个碳原子的烃基取代的第14族金属的准金属基团,

[0075] R_2 至 R_9 中两个或更多个相邻基团可以彼此连接形成环,

[0076] Q为Si、C、N、P或S,

[0077] M为第4族过渡金属,以及

[0078] X_1 和 X_2 各自独立地为氢;卤素;1至20个碳原子的烷基;2至20个碳原子的烯基;6至

20个碳原子的芳基;7至20个碳原子的烷基芳基;7至20个碳原子的芳基烷基;1至20个碳原子的烷基氨基;或6至20个碳原子的芳基氨基。

[0079] 在本公开中描述的式1的过渡金属化合物中,通过环型键合而稠合有苯并噻吩的环戊二烯和胺基($N-R_1$)通过Q(Si、C、N或P)稳定地交联,并且形成其中第4族过渡金属形成配位键的结构。

[0080] 如果将催化剂组合物应用于基于烯烃的单体的聚合反应,则可以实现在高聚合温度下生产具有高活性、高分子量和高共聚性能的共聚物。特别地,式1的过渡金属化合物,由于其结构特征,可以引入大量的 α -烯烃以及0.85g/cc至0.93g/cc水平的线性低密度聚乙烯,并且可以制备在密度低于0.910g/cc的超低密度区域中的聚合物(弹性体)。

[0081] 另外,在本发明中,通过使用由式1表示的过渡金属化合物的催化剂并以10至100cc/min注入氢而使基于烯烃的单体聚合来制备基于烯烃的共聚物,并且当与通过使用不对应于式1的过渡金属化合物或不注入氢而使单体聚合来制备的基于烯烃的共聚物相比时,如上所述,可以制备具有高重均分子量的低温可溶级分并且显示出优异的物理性质(包括撕裂强度、拉伸强度和伸长率)的基于烯烃的共聚物。

[0082] 在式1中, R_1 可为氢;1至20个碳原子的烷基;1至20个碳原子的烷氧基;6至20个碳原子的芳基;7至20个碳原子的芳基烷氧基;7至20个碳原子的烷基芳基;或7至20个碳原子的芳基烷基。优选地, R_1 可为1至20个碳原子的烷基;6至20个碳原子的芳基;7至20个碳原子的芳基烷氧基;7至20个碳原子的烷基芳基;或7至20个碳原子的芳基烷基,并且更优选地,可以是甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、叔丁基、异丙基、苄基、苯基、甲氧基苯基、乙氧基苯基、氟苯基、溴苯基、氯苯基、二甲基苯基或二乙基苯基。

[0083] 在式1中, R_2 和 R_3 可以各自独立地为氢;1至20个碳原子的烷基;或7至20个碳原子的烷基芳基,并且优选地, R_2 和 R_3 可以各自独立地为氢;或1至20个碳原子的烷基。

[0084] 在式1中, R_4 至 R_9 可以各自独立地为氢;1至20个碳原子的烷基;6至20个碳原子的芳基;7至20个碳原子的烷基芳基;或7至20个碳原子的芳基烷基。

[0085] 在式1中, R_4 和 R_5 可以相同或不同,并且可以各自独立地为1至20个碳原子的烷基;或6至20个碳原子的芳基。

[0086] 在式1中, R_4 和 R_5 可以相同或不同,并且可以各自独立地为1至6个碳原子的烷基。

[0087] 在式1中, R_4 和 R_5 可以是甲基、乙基或丙基。

[0088] 在式1中, R_6 至 R_9 可以相同或不同,并且可以各自独立地为氢;1至20个碳原子的烷基;6至20个碳原子的芳基;具有7至20个碳原子的烷基芳基或7至20个碳原子的芳基烷基。

[0089] 在式1中, R_6 至 R_9 可以相同或不同,并且可以各自独立地为氢;或1至20个碳原子的烷基。

[0090] 在式1中, R_6 至 R_9 可以相同或不同,并且可以各自独立地为氢或甲基。

[0091] 在式1中,M可以是Ti、Hf或Zr。

[0092] 在式1中, X_1 和 X_2 可以相同或不同,并且可以各自独立地为氢、卤素、1至20个碳原子的烷基或2至20个碳原子的烯基。

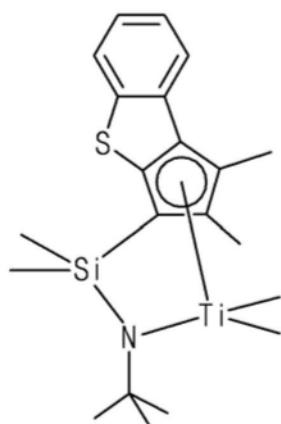
[0093] 优选地, R_1 是氢;1至20个碳原子的烷基;1至20个碳原子的烷氧基;6至20个碳原子的芳基;7至20个碳原子的芳基烷氧基;7至20个碳原子的烷基芳基;或7至20个碳原子的芳基烷基, R_2 和 R_3 各自独立地为氢;1至20个碳原子的烷基;或7至20个碳原子的烷基芳基, R_4 至 R_9

各自独立地为氢;1至20个碳原子的烷基;6至20个碳原子的芳基;7至20个碳原子的烷基芳基;或7至20个碳原子的芳基烷基,其中R₂至R₉中相邻的两个或更多个可以彼此连接形成5至20个碳原子的脂族环或6至20个碳原子的芳族环,所述脂族环或芳族环可以被卤素、1至20个碳原子的烷基、2至20个碳原子的烯基或6至20个碳原子的芳基取代,以及Q可以是Si、C、N或P。

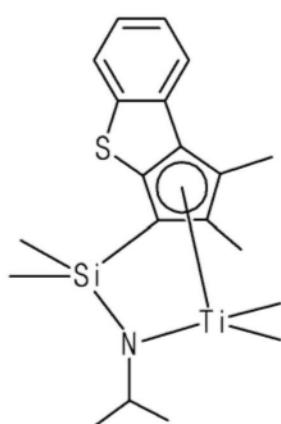
[0094] 更优选地, R_1 可以是1至20个碳原子的烷基;6至20个碳原子的芳基;7至20个碳原子的芳基烷氧基;或7至20个碳原子的芳基烷基, R_2 和 R_3 各自独立地为氢;或1至20个碳原子的烷基, R_4 至 R_9 可以各自独立地为氢;1至20个碳原子的烷基;或6至20个碳原子的芳基, 以及 Q 可以是 Si 。

[0095] 另外,由式1表示的过渡金属化合物可以选自由以下式1-1至式1-6中,但是实施方式不限于此,并且可以将在由式1限定的范围内的各种化合物应用于本发明:

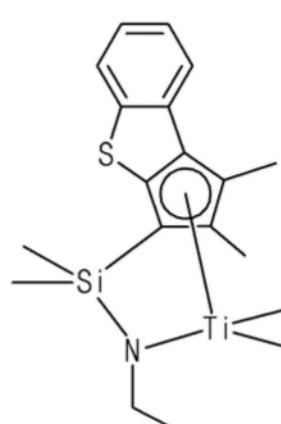
[式 1-1]



[式 1-2]



[式 1-3]

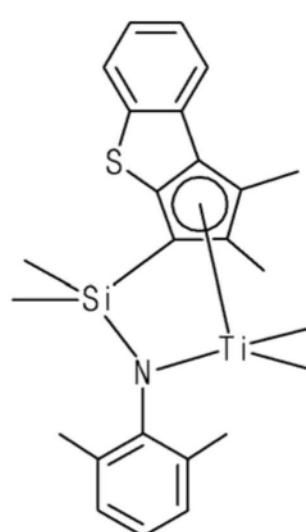
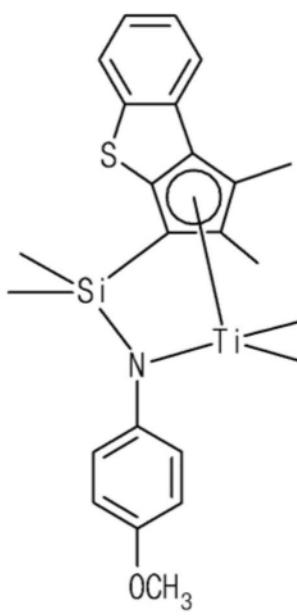
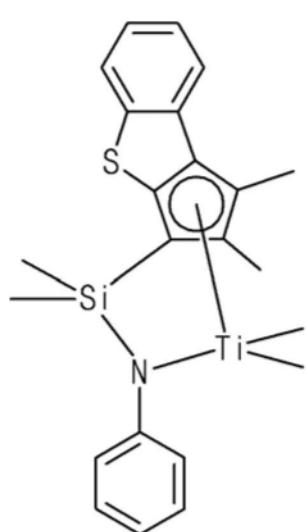


[式 1-4]

[式 1-5]

[式 1-6]

[0097]



[0098] 将在下面详细解释本公开中使用的每个取代基。

[0099] 本发明中使用的术语“卤素”是指氟、氯、溴或碘。

[0100] 在本发明中,术语“烷基”是指直链或支链的烷烃残基。

[0101] 在本发明中,术语“烯基”是指直链或支链的烯基。支链可以是1至20个碳原子的烷基;2至20个碳原子的烯基;6至20个碳原子的芳基;7至20个碳原子的烷基芳基;或7至20个碳原子的芳基烷基。

[0102] 在本发明中,术语“芳基”可以优选具有6至20个碳原子,并且可以特别是,但不限于,苯基、萘基、蒽基等。

[0103] 在本发明中,术语“硅烷基”可以是被1至20个碳原子的烷基取代的甲硅烷基,并且可以是例如三甲基甲硅烷基或三乙基甲硅烷基。

[0104] 在本发明中,术语“烷基芳基”是指被烷基取代的芳基。

[0105] 在本发明中,术语“芳基烷基”是指被芳基取代的烷基。

[0106] 在本发明中,术语“烷基氨基”是指被烷基取代的氨基,并且包括但不限于二甲基氨基、二乙基氨基等。

[0107] 在本发明中,除非另外提及,否则术语“烃基”是指1至20个碳原子的单官能烃基,其仅由碳和氢组成,而不论其结构如何,例如烷基、芳基、烯基、炔基、环烷基、烷基芳基和芳基烷基。

[0108] 作为基于烯烃的单体的聚合反应的催化剂,可以单独使用由式1表示的过渡金属化合物,或者可以以组合物类型使用,所述组合物除式1的过渡金属化合物之外还包括一种或多种以下式2至式4表示的促进剂化合物。促进剂化合物可以帮助活化上式1的过渡金属化合物。

[0109] [式2]

[0110] $-[A1(R_{10})-O]_a-$

[0111] [式3]

[0112] $A(R_{10})_3$

[0113] [式4]

[0114] $[L-H]^+[W(D)_4]^-$ 或 $[L]^+[W(D)_4]^-$

[0115] 在式2至4中,

[0116] R_{10} 基团可以彼此相同或不同,并且各自独立地选自卤素、1至20个碳原子的烃基和卤素取代的1至20个碳原子的烃基,

[0117] A是铝或硼,

[0118] D各自独立地是6至20个碳原子的芳基或1至20个碳原子的烷基,其中一个或多个氢原子可以被取代基取代,其中所述取代基是选自卤素、1至20个碳原子的烃基、1至20个碳原子的烷氧基和6至20个碳原子的芳氧基中的至少任何一个,

[0119] H是氢原子,

[0120] L是中性或阳离子路易斯酸,

[0121] W是第13族中的元素,以及

[0122] a是2以上的整数。

[0123] 由式2表示的化合物可以包括,但不限于,烷基铝氧烷,例如,甲基铝氧烷(MAO)、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷和叔丁基铝氧烷,以及通过混合两种或更多种烷基铝氧烷获得的改性烷基铝氧烷,特别是甲基铝氧烷、改性甲基铝氧烷(MMAO)。

[0124] 由式3表示的化合物可以包括,但不限于,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、二甲基乙氧基铝、三甲基硼、三乙基硼、三异丁基硼、三丙基硼、三丁基硼等,并且特别地,可以选自三甲基铝、三乙基铝和三异丁基铝。

[0125] 由式4表示的化合物可以包括,但不限于,三乙基铵四苯基硼、三丁基铵四苯基硼、三甲基铵四苯基硼、三丙基铵四苯基硼、三甲基铵四(对甲苯基)硼、三甲基铵四(邻,对二甲基苯基)硼、三丁基铵四(对三氟甲基苯基)硼、三甲基铵四(对三氟甲基苯基)硼、三丁基铵四(五氟苯基)硼、N,N-二乙基苯铵四苯基硼、N,N-二乙基苯铵四(五氟苯基)硼、二乙基铵四(五氟苯基)硼、三苯基𬭸四苯基硼、三甲基𬭸四苯基硼、二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐、三乙基铵四苯基铝、三丁基铵四苯基铝、三甲基铵四苯基铝、三丙基铵四苯基铝、三甲基铵四(对甲苯基)铝、三丙基铵四(对甲苯基)铝、三乙基铵四(邻,对二甲基苯基)铝、三丁基铵四(对三氟甲基苯基)铝、三甲基铵四(对三氟甲基苯基)铝、三丁基铵四(五氟苯基)铝、N,N-二乙基苯铵四苯基铝、N,N-二乙基苯铵四(五氟苯基)铝、二乙基铵四(五氟苯基)铝、三苯基𬭸四苯基铝、三甲基𬭸四苯基铝、三丙基铵四(对甲苯基)硼、三乙基铵四(邻,对二甲基苯基)硼、三苯基碳鎓四(对三氟甲基苯基)硼或三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼。

[0126] 作为第一种方法,所述催化剂组合物可以通过包括以下步骤的方法制备:通过使由式1表示的过渡金属化合物与由式2或式3表示的化合物接触而得到混合物;以及将由式4表示的化合物添加至所述混合物中。

[0127] 在这种情况下,由式1表示的过渡金属化合物与由式2或式3表示的化合物的摩尔比可以为1:2至1:5,000,特别是1:10至1:1,000,更特别是1:2到1:500。

[0128] 如果由式1表示的过渡金属化合物与由式2或式3表示的化合物的摩尔比小于1:2,则烷基化剂的量太少,并且金属化合物的烷基化可能不完全进行,而如果摩尔比大于1:5,000,则可以实现金属化合物的烷基化,但是由于剩余的过量的烷基化剂与由式4表示的化合物的活化剂之间的副反应,烷基化的金属化合物的活化可能不完全进行。

[0129] 另外,由式1表示的过渡金属化合物与由式4表示的化合物的摩尔比可以为1:1至1:25,特别是1:1至1:10,更特别是1:1至1:5。

[0130] 如果由式1表示的过渡金属化合物与由式4表示的化合物的摩尔比小于1:1,则活化剂的量相对少,金属化合物的活化不完全进行,因此,催化剂组合物的活性可能下降。如果摩尔比大于1:25,则可以完全进行金属化合物的活化,但是由于剩余过量的活化剂,因此考虑到催化剂组合物的单位成本是不经济的,或者所生产的聚合物的纯度可能会降低。

[0131] 另外,作为第二种方法,可以通过使由式1表示的过渡金属化合物与由式2表示的化合物接触的方法来制备所述催化剂组合物。

[0132] 在这种情况下,由式1表示的过渡金属化合物与由式2表示的化合物的摩尔比可以是1:10至1:10,000,特别是1:100至1:5,000,更特别是1:500至1:3,000。如果摩尔比小于1:10,则活化剂的量相对小,并且金属化合物的活化可能不完全进行,并且由此产生的催化剂组合物的活性可能降低,而如果该摩尔比大于1:10,000,则金属化合物的活化可以完全进行,但是由于剩余过量的活化剂,因此考虑到催化剂组合物的单位成本是不经济的,或者所生产的聚合物的纯度可能会降低。

[0133] 作为制备催化剂组合物期间的反应溶剂,可以使用,但不限于,基于烃的溶剂,例如戊烷、己烷和庚烷,或者可以使用芳族溶剂,例如苯和甲苯。

[0134] 此外,催化剂组合物可以包含在载体上的负载型过渡金属化合物和促进剂化合物。在基于茂金属的催化剂中使用的任何载体都可以用作载体,而没有特别限制。特别地,载体可以是氧化硅,氧化硅-氧化铝或氧化硅-氧化镁,并且可以使用它们中的任何一种或两种或更多种的混合物。

[0135] 在其中载体是它们中的氧化硅的情况下,由于氧化硅载体和式1的茂金属化合物的官能团形成化学键,因此在烯烃聚合过程中没有催化剂从表面分离。结果,可以防止结垢的产生,由于结垢会导致聚合物颗粒在基于烯烃的共聚物的制备过程中在反应器的壁侧或彼此之间附聚。另外,在包含氧化硅载体的催化剂的存在下制备的基于烯烃的共聚物中的聚合物的颗粒形状和表观密度优异。

[0136] 更特别地,载体可以是包括高反应性硅氧烷基团并通过高温干燥的方法等在高温下干燥过的氧化硅或氧化硅-氧化铝。

[0137] 载体可以进一步包括氧化物、碳酸盐、硫酸盐或硝酸盐组分,例如,Na₂O、K₂CO₃、BaSO₄和Mg(NO₃)₂。

[0138] 载体的干燥温度优选为200°C至800°C,更优选为300°C至600°C,最优选为300°C至400°C。如果载体的干燥温度低于200°C,则湿度过高并且表面上的水可能与促进剂反应,而如果温度高于800°C,则可能会将载体表面上的孔合并从而减少表面积,并且可能会除去表面上的大量羟基而仅保留硅氧烷基,从而不恰当地减少与促进剂的反应位点。

[0139] 此外,在载体表面上的羟基的量可以优选为0.1至10mmol/g,并且更优选为0.5至5mmol/g。载体表面上羟基的量可以通过载体的制备方法和条件或干燥条件(如温度、时间、真空和喷雾干燥)来控制。

[0140] 基于烯烃的共聚物的聚合可以在约25至约500°C,特别是50至300°C,更优选地50至250°C或50至200°C下进行。

[0141] 另外,基于烯烃的共聚物的聚合可以在1kgf/cm²至150kgf/cm²,优选1kgf/cm²至120kgf/cm²,更优选5kgf/cm²至100kgf/cm²的压力下进行。

[0142] 烯烃单体的聚合反应可以在惰性溶剂中进行,并且作为惰性溶剂,可以使用,但不限于,苯、甲苯、二甲苯、枯烯、庚烷、环己烷、甲基环己烷、甲基环戊烷、正己烷、1-己烯和1-辛烯。

[0143] 所述基于烯烃的共聚物可有效地用于制造模制品。所述模制品可以特别地包括,但不限于,吹塑模制品、吹胀模制品、流延模制品、挤出层压模制品、挤出模制品、发泡模制品、注塑模制品、片材、膜、纤维、单丝或无纺布。

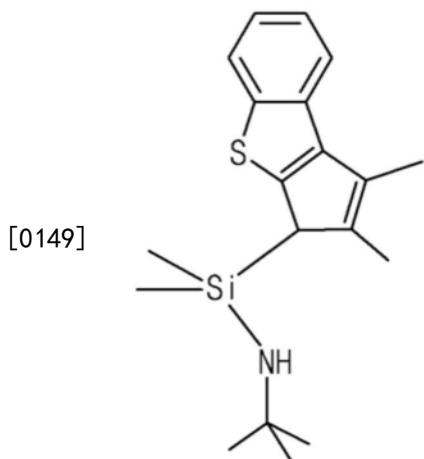
[0144] 实施例

[0145] 在下文中,将参考实施例更详细地解释本发明。然而,提供实施例仅用于说明,并且本发明的范围不限于此。

[0146] 制备实施例1:

[0147] <配体化合物的制备>

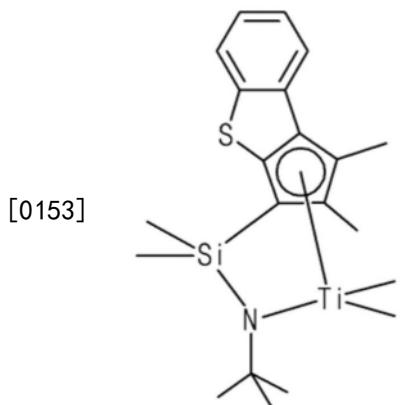
[0148] N-叔丁基-1-(1,2-二甲基-3H-苯并[b]环戊并[d]噻吩-3-基)-1,1-二甲基硅烷胺的合成



[0150] 向100ml的施伦克(schlenk)烧瓶中,称重并加入4.65g (15.88mmol) 的氯-1- (1,2-二甲基-3H-苯并[b]环戊并[d]噻吩-3-基) -1,1-二甲基硅烷,并向其中加入80ml THF。在室温下,向其中加入tBuNH₂ (4当量,6.68ml),然后在室温下反应3天。反应完成后,除去THF,并将所得反应产物用己烷过滤。干燥溶剂后,获得4.50g (86%) 的黄色液体。

[0151] ¹H-NMR (在CDCl₃中, 500MHz) : 7.99 (d, 1H) , 7.83 (d, 1H) , 7.35 (dd, 1H) , 7.24 (dd, 1H) , 3.49 (s, 1H) , 2.37 (s, 3H) , 2.17 (s, 3H) , 1.27 (s, 9H) , 0.19 (s, 3H) , -0.17 (s, 3H) .

[0152] <过渡金属化合物的制备>



[0154] 首先将配体化合物N-叔丁基-1- (1,2-二甲基-3H-苯并[b]环戊并[d]噻吩-3-基) -1,1-二甲基硅烷胺 (1.06g, 3.22mmol/1当量) 和MTBE 16.0ml (0.2M) 放入50ml的施伦克烧瓶中并搅拌。在-40℃下向其中加入n-BuLi (2.64ml, 6.60mmol/2.05当量, 2.5M, 在THF中), 然后在室温下反应过夜。之后, 依次在-40℃下向其中缓慢滴加MeMgBr (2.68ml, 8.05mmol/2.5当量, 3.0M, 在乙醚中), 并放入TiCl₄ (2.68ml, 3.22mmol/1.0当量, 在甲苯中1.0M), 接着在室温下反应过夜。之后, 使用己烷使反应混合物通过硅藻土以过滤。干燥溶剂后, 获得1.07g (82%) 的棕色固体。

[0155] ¹H-NMR (在CDCl₃中, 500MHz) : 7.99 (d, 1H) , 7.68 (d, 1H) , 7.40 (dd, 1H) , 7.30 (dd, 1H) , 3.22 (s, 1H) , 2.67 (s, 3H) , 2.05 (s, 3H) , 1.54 (s, 9H) , 0.58 (s, 3H) , 0.57 (s, 3H) , 0.40 (s, 3H) , -0.45 (s, 3H) .

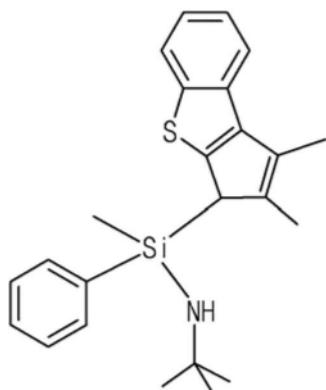
[0156] 比较制备实施例1

[0157] <配体化合物的制备>

[0158] N-叔丁基-1- (1,2-二甲基-3H-苯并[b]环戊并[d]噻吩-3-基) -1,1- (甲基) (苯基)

硅烷胺的合成

[0159]



[0160] (i) 氯-1-(1,2-二甲基-3H-苯并[b]环戊并[d]噻吩-3-基)-1,1-(甲基)(苯基)硅烷的制备

[0161] 向250ml的施伦克(schlenk)烧瓶中,加入10g(1.0当量,49.925mmol)的1,2-二甲基-3H-苯并[b]环戊并[d]噻吩和100ml的THF,并且在-30℃下向其中逐滴加入22ml(1.1当量,54.918mmol,2.5M,在己烷中)的n-BuLi,然后在室温下搅拌3小时。在-78℃下将搅拌的Li-配合物THF溶液通过导管加入含有8.1ml(1.0当量,49.925mmol)二氯(甲基)(苯基)硅烷和70ml THF的施伦克烧瓶中,然后在室温下搅拌过夜。搅拌后,真空干燥,用100ml己烷萃取。

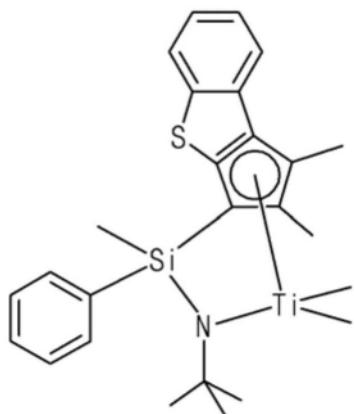
[0162] (ii) N-叔丁基-1-(1,2-二甲基-3H-苯并[b]环戊并[d]噻吩-3-基)-1,1-(甲基)(苯基)硅烷胺的制备

[0163] 在室温下,向100ml的萃取的氯-1-(1,2-二甲基-3H-苯并[b]环戊并[d]噻吩-3-基)-1,1-(甲基)(苯基)硅烷的己烷溶液中,放入42ml(8当量,399.4mmol)的t-BuNH₂,然后在室温下搅拌过夜。搅拌后,进行真空干燥,用150ml己烷进行萃取。干燥溶剂后,获得13.36g(68%,dr=1:1)的黄色固体。

[0164] ¹H NMR (CDCl₃, 500MHz): δ 7.93 (t, 2H), 7.79 (d, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.60 (d, 2H), 7.48 (d, 2H), 7.40-7.10 (m, 10H, aromatic), 3.62 (s, 1H), 3.60 (s, 1H), 2.28 (s, 6H), 2.09 (s, 3H), 1.76 (s, 3H), 1.12 (s, 18H), 0.23 (s, 3H), 0.13 (s, 3H).

[0165] <过渡金属化合物的制备>

[0166]



[0167] 向100mL的施伦克烧瓶中加入4.93g(12.575mmol,1.0当量)的配体化合物N-叔丁基-1-(1,2-二甲基-3H-苯并[b]环戊并[d]噻吩-3-基)-1,1-(甲基)(苯基)硅烷胺和50ml

(0.2M)的甲苯,并在-30℃下向其中滴加10.3ml (25.779mmol, 2.05当量, 2.5M, 在己烷中) 的n-BuLi, 然后在室温下搅拌过夜。搅拌后, 依次向其中滴加12.6ml (37.725mmol, 3.0当量, 3.0M, 在乙醚中) 的MeMgBr, 加入13.2ml (13.204mmol, 1.05当量, 1.0M, 在甲苯中) 的TiCl₄, 然后在室温下搅拌过夜。搅拌后, 真空干燥并用150ml己烷进行萃取, 将溶剂除去至50ml, 并滴加4ml (37.725mmol, 3.0当量) DME, 然后在室温下搅拌过夜。再次, 真空干燥并用150ml己烷进行萃取。将溶剂干燥后, 获得2.23g (38%, dr=1:0.5) 的棕色固体。

[0168] ¹H NMR (CDCl₃, 500MHz) : δ7.98 (d, 1H) , 7.94 (d, 1H) , 7.71 (t, 6H) , 7.50-7.30 (10H) , 2.66 (s, 3H) , 2.61 (s, 3H) , 2.15 (s, 3H) , 1.62 (s, 9H) , 1.56 (s, 9H) , 1.53 (s, 3H) , 0.93 (s, 3H) , 0.31 (s, 3H) , 0.58 (s, 3H) , 0.51 (s, 3H) , -0.26 (s, 3H) , -0.39 (s, 3H) .

[0169] 实施例1

[0170] 向1.5L高压釜连续工艺反应器中加入己烷溶剂 (7kg/h) 和1-丁烯 (0.95kg/h) , 并将反应器顶部预热至141℃的温度。将三异丁基铝化合物 (0.05mmol/min) 、作为催化剂的在制备实施例1中制备的过渡金属化合物 (0.17μmol/min) 以及二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐促进剂 (0.51μmol/min) 同时放入反应器中。然后, 向高压釜反应器中注入乙烯 (0.87kg/h) 和氢气 (12cc/min) , 并在保持89巴的压力和141℃的同时连续进行共聚反应30分钟或更长时间以制备共聚物。干燥12小时或更长时间后, 测量物理性质。

[0171] 实施例2至5

[0172] 通过进行与实施例1中相同的方法制备共聚物, 不同之处在于, 如下表1中所示改变反应条件。

[0173] 比较实施例1和2

[0174] 购买了DF7350 (Mitsui公司) 并将其用作比较实施例1, 购买了EG8137 (Dow Chem.) 并将其用作比较实施例2。

[0175] 比较实施例3和4

[0176] 通过与实施例1中相同的方法制备共聚物, 不同之处在于, 对于比较实施例3, 使用制备实施例1的催化剂, 不注入氢气并如下表1中所示改变其他材料的量, 并且作为比较实施例4, 使用比较制备实施例1的催化剂并如下表1中所示改变其他材料的量。

[0177] 比较实施例5

[0178] 购买了EG8842 (Dow公司) , 并将其用作比较实施例5。

[0179] [表1]

[0180]	催化剂种类	催化剂含	促 进	TiBA1	乙 烯	氢(cc	己 烷	α -烯烃单体	反 应 温 度(°C)	
		量($\mu\text{mol}/\text{min}$)	剂($\mu\text{m}\text{o}\text{l}/\text{min}$)	($\text{m m o l}/\text{min}$)	($\text{k g}/\text{h}$)	($\text{k g}/\text{min}$)	($\text{k g}/\text{h}$)	1-丁 烯 (kg/h)		
实施例 1	制备实施例 1	0.17	0.51	0.05	0.87	12	7	0.95	-	141
实施例 2	制备实施例 1	0.17	0.51	0.05	0.87	9	7	0.91	-	141.9
实施例 3	制备实施例 1	0.17	0.51	0.05	0.87	12	7	0.95	-	141.1
实施例 4	制备实施例 1	0.48	1.44	0.1	0.87	8	7	-	1.87	140
实施例 5	制备实施例 1	0.48	1.44	0.1	0.87	8	7	-	1.87	140.2
比较实施例 1	DF7350									
比较实施例 2	EG8137									
比较实施例 3	制备实施例 1	0.38	1.14	0.05	0.87	-	5	1	-	150
比较实施例 4	比较制备实施例 1	0.235	0.705	0.05	0.87	23	7	0.85	-	141
比较实施例 5	EG8842									

[0181] 实验实施例1

[0182] 对于实施例1至5和比较实施例1至5的共聚物,根据以下方法评价物理性质,并在下表2中示出。

[0183] 1) 聚合物的密度

[0184] 根据ASTM D-792进行测量。

[0185] 2) 聚合物的熔体指数(MI)

[0186] 根据ASTM D-1238(条件E,190°C,2.16kg载荷)进行测量。

[0187] 3) 重均分子量(g/mol)和分子量分布(MWD)

[0188] 使用凝胶渗透色谱法(GPC)分别测量数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w),并且通过将重均分子量除以数均分子量来计算分子量分布。如此测量的重均分子量(M_w)和分子量分布(MWD)显示了所制备的聚合物的总级分的值。

[0189] -柱:PL 0lexis

[0190] -溶剂:三氯苯(TCB)

[0191] -流速:1.0ml/min

[0192] -样品浓度:1.0mg/ml

[0193] -注射量:200 μl

[0194] -柱温:160°C

[0195] -检测器:安捷伦高温RI检测器

[0196] -标准物:聚苯乙烯(通过立方函数校准)

[0197] 4) 熔融温度(T_m)

[0198] 使用PerkinElmer公司制造的差示扫描量热仪(DSC 6000)获得熔融温度。即,将温度升高至200°C,保持1分钟,然后降低至-100°C,然后,再次升高温度。将DSC曲线的顶点设定为熔融温度。在这种情况下,将温度的升高速率和降低速率控制为10°C/min,并且在第二次升高温度期间获得熔点。

[0199] 5) 洗脱温度(T_e)

[0200] 使用PolymerChar公司的CFC作为测量设备。首先,在CFC分析仪中的烘箱中使用邻二氯苯作为溶剂于130℃下将聚合物溶液完全溶解60分钟,然后将溶液引入控制为130℃的TREF柱中。然后,将该柱冷却至95℃并稳定45分钟。然后,将TREF柱的温度以0.5℃/min的速率降低至-20℃,并在-20℃下保持10分钟。之后,使用红外分光光度计测量洗脱量(质量%)。然后,将TREF柱的温度以20℃/min的速率升高到预设温度,并在达到该温度时,将温度保持预设时间(即约27分钟),并且重复该工作直到TREF的温度达到130℃,并且测量每个温度范围内的洗脱级分的量(质量%)。另外,重均分子量(M_w)通过与GPC相同的测定原理进行测定,不同的是将各温度下的洗脱级分送入GPC柱并使用邻二氯苯作为溶剂。

[0201] 洗脱温度(T_e)是指在温度-洗脱分数的图上在-20℃之后存在的峰中与顶点相对应的温度。

[0202] 6) 可溶性分数(SF)含量的测量

[0203] 可溶级分(SF)含量是指在-20℃或更低温度下洗脱的级分的量,并且可溶级分的重均分子量($M_w(SF)$)使用CFC的GPC柱测量。

[0204] 7) 可溶级分($M_w(SF)$)的重均分子量和 $M_w:M_w(SF)$

[0205] $M_w:M_w(SF)$ 计算为通过GPC测量的重均分子量(M_w)与通过CFC测量的可溶级分的重均分子量($M_w(SF)$)之比。

[0206] [表2]

	密度 (g/cc)	MI (dg/min)	M_w	MWD	T_m (°C)	T_e (°C)	SF (%)	M_w (SF)	$M_w:M_w$ (SF)
实施例 1	0.8698	29.9	44043	2.03	55.6	17.0	5.0	25092	1.8:1
实施例 2	0.8721	24.6	53456	2.05	57.8	20.3	4.1	36346	1.47:1
实施例 3	0.8709	35.5	41949	2.09	56.2	17.9	5.5	35789	1.17:1
实施例 4	0.8674	12.6	65269	2.14	57.4	19.9	2.9	34750	1.9:1
实施例 5	0.8651	18.0	57700	2.2	56.4	17.9	3.8	39761	1.45:1
比较实施例 1	0.8700	29.5	44489	1.91	53.9	18.2	4.4	9877	4.5:1
比较实施例 2	0.8700	30.3	47495	2.12	53.6	17.6	4.6	10481	4.5:1
比较实施例 3	0.8702	28.3	45016	1.96	55.9	17.3	4.8	5587	8.1:1
比较实施例 4	0.8690	12.5	63581	2.04	61.1	23.3	3.3	20800	3.1:1
比较实施例 5	0.8590	0.95	132023	2.02	43.1	7.7	5.3	135552	0.97:1

[0207] [0208] 如表2所示,在通过使用式1的过渡金属化合物并注入氢来制备基于烯烃的共聚物的实施例1至5中,可溶级分显示出22,000以上高的分子量的值,并且同时,相对于基于烯烃的共聚物的总重均分子量的比率为1:1至2:1,以及可溶级分的重均分子量显示出与总重均分子量相似的水平。

[0209] 相反,在对应于可商购的常规共聚物比较实施例1和2、在不注入氢的情况下进行聚合的比较实施例3、以及使用比较制备实施例1的催化剂(其不对应于式1)的比较实施例4中,可溶级分的重均分子量小于22,000,并且相对于全部基于烯烃的共聚物的重均分子量的比率为3.1:1至8.1:1,显示出较大的差异。

[0210] 特别地,如在比较实施例5中所证实的,如果增加了可溶级分的重均分子量相对于

总重均分子量的比率,则难以维持高并且达到10以上的熔融指数。

[0211] 实验实施例2

[0212] 对于实施例1和4以及比较实施例1至4的基于烯烃的共聚物,根据以下方法测量了撕裂强度、拉伸强度、伸长率、挠曲强度和硬度,并且在下表3中示出了结果。

[0213] 1) 撕裂强度、拉伸强度和伸长率

[0214] 将每种基于烯烃的共聚物挤出以形成粒料,并基于ASTM D638 (50mm/min) 进行测量。

[0215] 2) 挠曲强度

[0216] 根据ASTM D790进行测量。

[0217] 3) 硬度(肖氏A)

[0218] 根据ASTM D2240,使用TECLOCK公司的用于硬度计的GC610 STAND和Mitutoyo公司的A型肖氏硬度测试仪进行测量。

[0219] [表3]

	撕裂强度 (kN/m)	拉伸强度 (MPa)	伸长率 (%)	挠曲强度 (MPa)	硬度
[0220]	实施例 1	25.3	22.5	> 400	8.9
	比较实施例 1	24.1	21.6	> 400	7.8
	比较实施例 2	23.8	22.6	> 400	8.0
	比较实施例 3	23.0	20.2	> 400	6.9
					64.2

[0221] [表4]

	撕裂强度 (kN/m)	拉伸强度 (MPa)	伸长率 (%)	挠曲强度 (MPa)	硬度
[0222]	实施例 4	32.64	4.47	1200	12.4
	比较实施例 4	29.49	4.27	1200	12.2
					58.5

[0223] 如表2中所总结,实施例1和比较实施例1至3的基于烯烃的共聚物显示出相似程度的熔体指数值。但是,存在以下差异。实施例1显示了Mw (SF) 值为22,000以上,Mw:Mw (SF) 值为1.8:1,并且满足(a)至(c)的全部条件,但是比较实施例1至3显示了Mw (SF) 值小于11,000,Mw:Mw (SF) 值为4.5:1或8:1,并且不满足(b)和(c)的条件。

[0224] 类似地,实施例4和比较实施例4的基于烯烃的共聚物显示出相似程度的熔体指数值。这里,有如下差异。实施例4显示了Mw (SF) 值为34,750,Mw:Mw (SF) 值为1.9:1,并且满足(a)至(c)的全部条件,而比较实施例4显示了Mw (SF) 值小于22,000,Mw:Mw (SF) 值为3.1:1,并且不满足(b)和(c)的条件。

[0225] 基于上述内容,如表3所示,当与比较实施例1至3的共聚物相比,实施例1的基于烯烃的共聚物显示出相似程度的伸长率,并且具有优异的物理性质(包括撕裂强度、拉伸强度、挠曲强度、硬度等)。类似地,如表4所示,与比较实施例4的基于烯烃的共聚物相比,实施例4的基于烯烃的共聚物显示出改善的物理性质,包括撕裂强度、拉伸强度、挠曲强度、硬度等。

[0226] 即,由于本发明的基于烯烃的共聚物的熔体指数为10-100g/10min,并且满足在-

20℃下的可溶级分的重均分子量和一定水平的比率,因此,满足(a)至(c)的全部条件,所以可以显示优异的物理性质,例如撕裂强度和拉伸强度。