



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114752010 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 15

(21) 申请号 202210387777.2

C08F 210/08 (2006.01)

(22) 申请日 2017.10.25

C08F 4/6592 (2006.01)

(30) 优先权数据

10-2016-0148267 2016.11.08 KR

(62) 分案原申请数据

201780054787.1 2017.10.25

(71) 申请人 LG化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 李政圭 朴范硕 宋仁永 吴诚濬

崔二永 宣淳浩

(74) 专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司

11225

专利代理师 钱程 徐琳

(51) Int. Cl.

C08F 210/16 (2006.01)

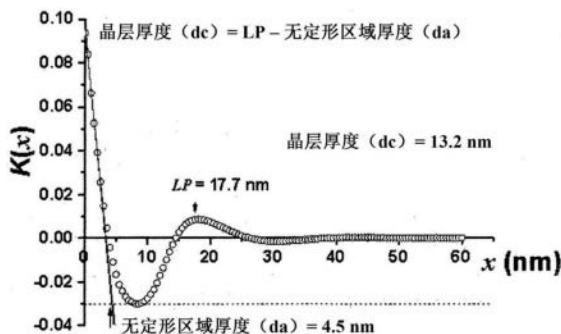
权利要求书3页 说明书25页 附图2页

(54) 发明名称

乙烯/ α -烯烃共聚物

(57) 摘要

本发明涉及一种乙烯/ α -烯烃共聚物,更具体地,涉及一种乙烯/ α -烯烃共聚物,其由于适当地控制晶体结构区域与无定形区域的比例而展现出优异的抗环境应力开裂性。所述乙烯/ α -烯烃共聚物包含乙烯重复单元和 α -烯烃重复单元,并且具有晶体结构,所述晶体结构包括含有层状晶体的结晶区域和含有介导所述层状晶体之间的键合的系带分子的无定形区域,其中,由小角X射线散射(SAXS)分析的结果计算出的层状晶体厚度(d_c) 在12.0与16.0nm之间,无定形区域厚度(d_a) 在4.0与5.3nm之间,以及由公式d_a/d_c 计算出的厚度比在0.3与0.4之间。



1. 一种乙烯/ α -烯烃共聚物,其包含乙烯重复单元和 α -烯烃重复单元,

其中,所述共聚物具有晶体结构,所述晶体结构包括含有层状晶体的结晶区域和含有介导所述层状晶体之间的键合的系带分子的无定形区域,以及

其中,由小角X射线散射(SAXS)分析的结果计算出的层状晶体厚度(d_c)在12.0与16.0nm之间,无定形区域厚度(d_a)在4.0与5.3nm之间,以及由公式 d_a/d_c 计算出的厚度比在0.3与0.4之间。

2. 根据权利要求1所述的乙烯/ α -烯烃共聚物,其中, d_c 和 d_a 的值以及由以下方程式1计算的系带分子分数在0.07与0.1之间:

[方程式1]

$$P(M_w) = \frac{1}{3} \frac{\int_0^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}{\int_0^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr} \frac{2d_c + d_a}{d_c + d_a}$$

在上述方程式1中, $P(M_w)$ 表示基于分子量的系带分子分数,

d_c 和 d_a 为层状晶体厚度(d_c)和无定形区域厚度(d_a),

$\langle r \rangle$ 表示根据分子量(M_w)的无规线圈的末端至末端的距离,以及 b^2 为 $3/(2\langle r \rangle^2)$ 。

3. 根据权利要求1所述的乙烯/ α -烯烃共聚物,其中,所述乙烯/ α -烯烃共聚物具有85000g/mol至150000g/mol的重均分子量(M_w)。

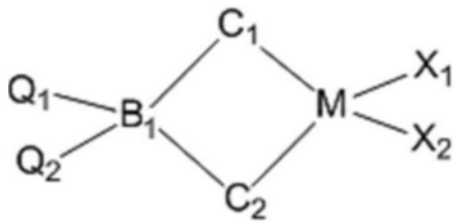
4. 根据权利要求1所述的乙烯/ α -烯烃共聚物,其中,所述乙烯/ α -烯烃共聚物具有0.930g/cm³至0.965g/cm³的密度。

5. 根据权利要求1所述的乙烯/ α -烯烃共聚物,其中,所述 α -烯烃为选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯和1-十六碳烯中的任意一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的乙烯/ α -烯烃共聚物,其中,所述共聚物通过使用混杂茂金属催化剂共聚乙烯和 α -烯烃来制备,以及

所述混杂茂金属催化剂是至少一种由以下化学式1表示的第一茂金属化合物;和至少一种由以下化学式3表示的第二茂金属化合物的混合物:

[化学式1]



在化学式1中,

M为第4族过渡金属;

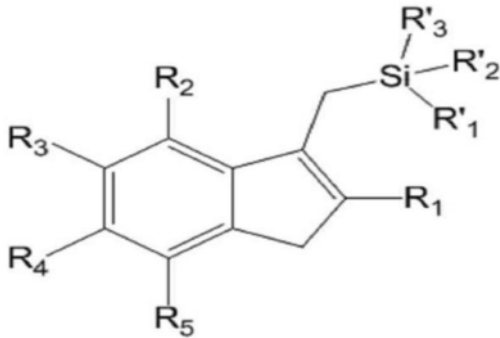
B_1 为碳、硅或锗；

Q_1 和 Q_2 彼此相同或不同，且各自独立地为氢、卤素、C1-C20烷基、C2-C20烯基、C6-C20芳基、C7-C20烷基芳基、C7-C20芳基烷基、C1-C20烷氧基、C2-C20烷氧基烷基、C3-C20杂环烷基或C5-C20杂芳基；

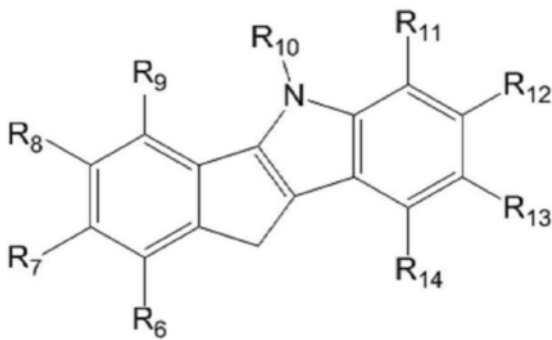
X_1 和 X_2 彼此相同或不同，且各自独立地为卤素、C1-C20烷基、C2-C20烯基、C6-C20芳基、硝基、酰胺基、C1-C20烷基甲硅烷基、C1-C20烷氧基或C1-C20磺酸酯基；

C_1 和 C_2 彼此相同或不同，且各自独立地由以下化学式2a、化学式2b、化学式2c或化学式2d中的任一个表示，条件是 C_1 和 C_2 中的至少一个是由化学式2a表示；

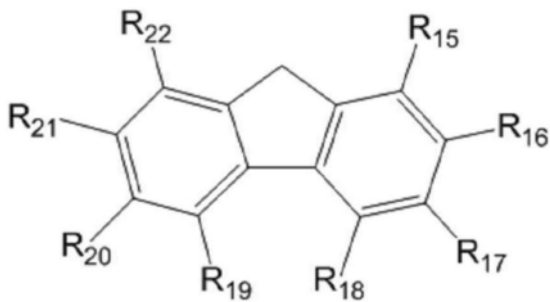
[化学式2a]



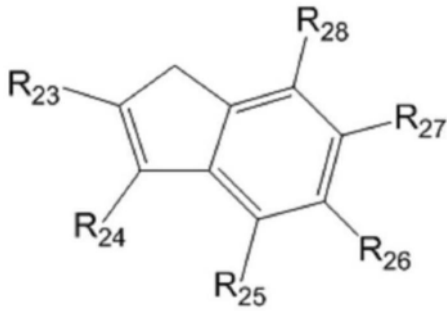
[化学式2b]



[化学式2c]



[化学式2d]



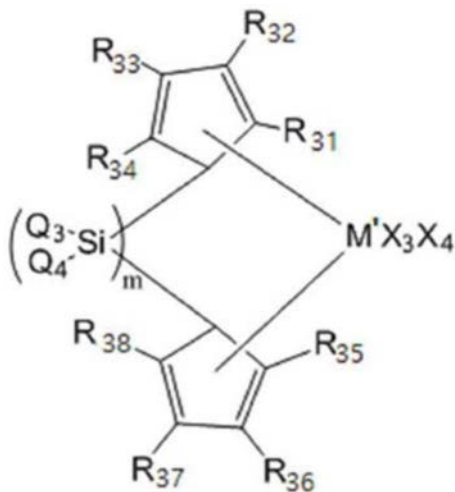
在化学式2a、2b、2c和2d中，

R_1 至 R_{28} 彼此相同或不同，且各自独立地为氢、卤素、C1-C20烷基、C2-C20烯基、C1-C20烷基甲硅烷基、C1-C20甲硅烷基烷基、C1-C20烷氧基甲硅烷基、C1-C20醚基、C1-C20甲硅烷基醚基、C1-C20烷氧基、C6-C20芳基、C7-C20烷基芳基或C7-C20芳基烷基，

R'_1 至 R'_3 彼此相同或不同，且各自独立地为氢、卤素、C1-C20烷基、C2-C20烯基或C6-C20芳基，

R_1 至 R_{28} 中的两个以上的相邻基团可以彼此连接以形成取代或未取代的脂肪族或芳香族环，

[化学式3]



在化学式3中，

R_{31} 至 R_{38} 中的至少一个为 $-(CH_2)_n-OR$ (其中R为直链或支链C1-C6烷基，以及n为2至4的整数)，

其余基团彼此相同或不同，且各自独立地为选自氢、C1-C20烷基、C2-C20烯基、C6-C20芳基、C7-C20烷基芳基和C7-C20芳基烷基的官能团，或者相邻的两个以上的基团可以彼此连接以形成由C1-C10烃基取代或未取代的脂肪族或芳香族环，

Q_3 和 Q_4 彼此相同或不同，且各自独立地为卤素或C1-C20烷基；

M' 为第4族过渡金属，

X_3 和 X_4 彼此相同或不同，且各自独立地为卤素或C1-C20烷基，以及

m为0或1的整数。

乙烯/ α -烯烃共聚物

[0001] 本申请是申请号为2017800547871 (国际申请号为: PCT/KR2017/011852), 申请日为2017年10月25日, 发明名称为“乙烯/ α -烯烃共聚物”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求于2016年11月08日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2016-0148267号的申请日的权益, 其全部内容以引用的方式并入本文中。

[0004] 本发明涉及一种展现出优异的抗环境应力开裂性的乙烯/ α -烯烃共聚物。

背景技术

[0005] 主要由乙烯/ α -烯烃共聚物组成的聚乙烯是一种典型的半结晶聚合物材料, 并且广泛用于各种工业应用中。具体地, 聚乙烯, 例如, 高密度聚乙烯通常用于各种应用, 如模塑或形成如油漆容器或食品容器的各种容器, 或者模塑或形成如气体管线的各种管道。特别地, 与已知适用于形成管道的其它树脂或材料相比, 高密度聚乙烯具有许多优点, 如重量轻, 展现出耐腐蚀性, 以及易于安装。

[0006] 然而, 已知高密度聚乙烯的抗环境应力开裂性 (ESCR) 差, 在管道和各种容器所接触的各种环境因素下展现出差的机械性质和耐久性。因此, 进行了各种尝试以通过控制聚乙烯的聚合催化剂、聚合条件和各种物理性质来改善这种高密度聚乙烯的抗环境应力开裂性。

[0007] 尽管如此, 尚未适当地开发和提供展现出足够的抗环境应力开裂性的高密度聚乙烯。

发明内容

[0008] [技术问题]

[0009] 本发明提供了一种乙烯/ α -烯烃共聚物, 其通过适当地控制晶体结构区域与无定形区域的比例等而展现出优异的抗环境应力开裂性。

[0010] [技术方案]

[0011] 本发明提供了一种乙烯/ α -烯烃共聚物, 其包含乙烯重复单元和 α -烯烃重复单元,

[0012] 其中, 所述共聚物具有晶体结构, 所述晶体结构包括含有层状晶体的结晶区域和含有介导所述层状晶体之间的键合的系带分子的无定形区域, 以及

[0013] 其中, 由小角X射线散射 (SAXS) 分析的结果计算出的所述层状晶体厚度 (d_c) 在12.0与16.0nm之间, 所述无定形区域厚度 (d_a) 在4.0与 5.3nm之间, 以及由公式 d_a/d_c 计算出的厚度比在0.3与0.4之间。

附图说明

[0014] 图1为显示聚乙烯 (乙烯/ α -烯烃共聚物) 的晶体结构的示意图。

[0015] 图2a-2c为显示实施例1的乙烯/ α -烯烃共聚物的SAXS分析结果的图表(图2a),以及展现由所述分析结果来计算层状晶体厚度(dc)与无定形区域厚度(da)的过程的图表(图2b和2c)。

[0016] [有益效果]

[0017] 根据本发明的乙烯/ α -烯烃共聚物可以具有新型晶体结构,其中适当地控制了其晶体结构,例如,形成所述晶体结构的层状晶体厚度、无定形区域厚度及其比例,以及包含于所述无定形区域中的系带分子分数,等等。由于这种新型晶体结构,所述乙烯/ α -烯烃共聚物可以展现出改善的抗环境应力开裂性。

[0018] 因此,所述乙烯/ α -烯烃共聚物可以适用于各种应用,包括形成各种管道、容器等。

具体实施方式

[0019] 本文中所用的技术术语仅用于描述示例性的实施方式的目的,且并不意图限制本发明的范围。除非上下文另有明确的说明,否则单数形式“一”、“一个”和“所述”旨在包括复数形式。应当理解的是,术语“包括”、“包含”、“具有”等在本文中用于指定所陈述的特征、数字、步骤、组分或它们的组合的存在,但不排除一个或多个其它特征、数字、步骤、组分或它们的组合的存在或增加。

[0020] 由于本发明的实施方式容易作出各种修改和替换形式,下面将详细地说明和描述其具体的实施方式。然而,应当理解的是,本发明并不限于所公开的特定实施方式,相反,本发明会覆盖落入本发明的精神和范围内的所有修改、等同物和替代物。

[0021] 下文中,将更加详细地描述根据本发明的具体实施方式的乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0022] 根据本发明的一个实施方式,提供了一种乙烯/ α -烯烃共聚物,其包含乙烯重复单元和 α -烯烃重复单元,

[0023] 其中,所述共聚物具有晶体结构,所述晶体结构包括含有层状晶体的结晶区域和含有介导所述层状晶体之间的键合的系带分子的无定形区域,以及

[0024] 其中,由小角X射线散射(SAXS)分析结果计算出的层状晶体厚度(dc)在12.0与16.0nm之间,无定形区域厚度(da)在4.0与5.3nm之间,以及由公式 da/dc 计算出的厚度比在0.3与0.4之间。

[0025] 作为实验的结果,本发明人已发现,由于一个实施方式的乙烯/ α -烯烃共聚物是通过以下所述的预定的混杂负载型茂金属催化剂等制备的,其显示出新的晶体结构。由于这种新型晶体结构,已经发现一个实施方式的共聚物展现出更加改善的抗环境应力开裂性。基于这些发现完成了本发明。

[0026] 下面将详细地描述该一个实施方式的共聚物的新型晶体结构。图1中,示意性地显示了聚乙烯(乙烯/ α -烯烃共聚物)的晶体结构。

[0027] 所述乙烯/ α -烯烃共聚物为半结晶聚合物,并且可以包括结晶区域和无定形区域。具体而言,如图1所示,所述结晶区域可以包括,例如,含有乙烯重复单元和/或 α -烯烃重复单元的层状晶体。更具体地,包括乙烯重复单元和/或 α -烯烃重复单元的聚合物链在折叠的同时形成股束,从而形成层状形式的结晶块。所述层状晶体是指这种层状形式的结晶块,并且通过这种层状晶体,可以实现所述乙烯/ α -烯烃共聚物的结晶度、机械性质等。

[0028] 与此同时,所述层状晶体由结晶区域组成,并且许多这些层状晶体和结晶区域可

以聚集在一起以形成三维生长的球晶,其中所述层状晶体外的区域对应于无定形区域。更具体地,所述无定形区域包括:i) 纤毛,其中链起始于结晶区域并终止于无定形区域,ii) 松散的一环,其中链连接一个层状晶体,以及iii) 层间连接,其中链将两个层状晶体连接在一起,并且可以将该层间连接的一个连接两个层状晶体的分子定义为系带分子。也就是说,所述系带分子用于介导以上所述的形成球晶的烯烃/ α -烯烃共聚物中的层状晶体之间的键合。所述乙烯/ α -烯烃共聚物的弹性性质可以通过该系带分子和无定形区域来实现。

[0029] 也就是说,所述乙烯/ α -烯烃共聚物可以展现出晶体结构,所述晶体结构包括:包括含有乙烯重复单元和/或 α -烯烃重复单元的层状晶体的结晶区域,以及包括介导所述层状晶体之间的键合的系带分子的无定形区域。介导所述层状晶体之间的键合的系带分子意味着所述系带分子的一端与一个层状晶体形成键,所述系带分子的另一端与另一个层状晶体形成键,并且两个或更多个层状晶体通过所述系带分子连接。

[0030] 本发明人对具有这种晶体结构的乙烯/ α -烯烃共聚物进行了SAXS(小角X射线散射)分析,并测量和分析了层状晶体厚度(dc)、无定形区域厚度(da)、它们之间的厚度比以及系带分子分数,其可以由dc和da的值计算出来。另外,本发明人研究了与这些晶体结构有关的物理性质值与所述乙烯/ α -烯烃共聚物的抗环境应力开裂性之间的关系。

[0031] 作为这些研究的结果,已经发现所述乙烯/ α -烯烃共聚物具有晶体结构,其中层状晶体厚度(dc)在12.0与16.0nm之间,或在12.5与15nm之间,或在12.9与14.0nm之间,无定形区域厚度(da)在4.0与5.3nm之间,或在4.3与5.0nm之间,以及由公式da/dc计算的厚度比在0.3与0.4之间,或在0.32与0.38之间,或在0.33与0.36之间,因此,本发明的一个实施方式的乙烯/ α -烯烃共聚物展现出更加改善的抗环境应力开裂性。

[0032] 另外,已经发现本发明的一个实施方式的乙烯/ α -烯烃共聚物可以展现出以下特性:dc和da的值以及由以下方程式1计算的系带分子分数在0.07与0.1之间,或在0.08与0.1之间,或在0.09与0.1之间,因此,其可以展现出更加改善的抗环境应力开裂性:

[0033] [方程式1]

$$[0034] \quad P(M_w) = \frac{1}{3} \frac{\int_0^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}{\int_0^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr} \frac{2d_c + d_a}{d_c + d_a}$$

[0035] 在上述方程式1中,P(M_w)表示基于分子量的系带分子分数,

[0036] d_c和d_a为层状晶体厚度(d_c)和无定形区域厚度(d_a),

[0037] <r>表示根据分子量(M_w)的无规线圈的末端至末端的距离,以及

[0038] b²为3/(2<r>²)。

[0039] 这是预测的,因为展现出以上所述的新型晶体结构的特征,即d_c、d_a、d_a/d_c和系带分子分数的以上所述的特征的一个实施方式的共聚物具有适当比例的结晶区域,并且还含有较高比例的无定形区域和系带分子。也就是说,认为在一个实施方式的共聚物中,基本机械性质由于所述结晶区域的适当比例而是优异的,并且所述系带分子分数也是高的,因

而所述层状晶体之间的连接是强的,并且整个晶体是良好键合的。因此,相信一个实施方式的共聚物能够更好地键合整个晶体结构并展现出更加改善的抗环境应力开裂性。

[0040] 与此同时,可以通过下述方法来分析和测量以上所述的dc、da、da/dc 和系带分子分数的各自特征。

[0041] 首先,当对一个实施方式的共聚物进行SAXS分析时,例如,可以导出如图2a所示的分析结果。由于所述SAXS分析基本上为使用X射线衍射的晶体分析方法,因此,以下方程式2的根据布拉格定律的由多个层状晶体产生的SAXS分析结果的各个峰值散射矢量的位置值(即,q值)的比率可以满足 $q_1:q_2:q_3:\dots:q_n=1:2:3:\dots:n$ 的关系。

[0042] [方程式2]

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

[0043] 布拉格定律

$$q_n = \frac{4\pi \sin \theta_n}{\lambda} = \frac{2n\pi}{d}$$

[0044] q: 散射矢量

[0045] θ : 散射角

[0046] λ : 入射X射线波长

[0047] 例如,在如图2a所示的SAXS的分析结果中,从满足 $q_1:q_2=1:2$ 或 $q_1:q_2:q_3=1:2:3$ 的关系的观点来看,可以确认所述共聚物含有多个层状晶体,并且在它们之间含有无定形区域。

[0048] 另外,从作为所述SAXS分析的结果而获得的散射矢量的位置(q, x 轴)对散射强度(v轴)的图形中,可以区分较小的散射矢量区域(例如,图2b的吉尼尔区域(Guinier region))和较大的散射矢量区域(例如,图 2b的波罗德区域(Porod region)),其中所述较小的散射矢量区域(例如,图2b的吉尼尔区域)可以采用二次方程近似,而所述较大的散射矢量区域(图2b的波罗德区域)可以采用冯克(Vonk)方程近似。采用以下方程式 3将各个散射矢量的散射强度相对于由此获得的总散射矢量区域的总函数值导出为归一化相关函数(γ_1),从而可以获得如图2c所示的图表。

[0049] [方程式3]

[0050] 归一化相关函数($\gamma_1(x)$)

[0051]

$$\gamma_1(x) = \frac{\int (I(q) - B(q)) q^2 \cos qx dx dq}{\int (I(q) - B(q)) q^2 dq}$$

[0052] 在上述方程式3中,x表示实际空间距离, γ_1 表示归一化相关函数,q 表示散射矢量的位置,I(q)表示各个散射矢量的散射强度,以及B(q)表示背景散射强度。

[0053] 从图2c的图表中,拟合 $x=0$ 处的线性截线以获得直线(图2c中的红色直线),并且,可以测量/计算所述直线与所述图表的最低点的延长线(图 2c中的黑色虚线)相交的点的坐标中的距离x (nm)值作为所述无定形区域厚度(da)。此外,在上述图表中,可以通过dc+da的总和来测量/计算峰值点(图2c中的LP)的坐标中的所述距离x (nm)值,并且由这些可以计

算出由所述层状晶体厚度 (dc) 和所述公式 da/dc 定义的厚度比。

[0054] 另外,一个实施方式的共聚物中所含的系带分子分数可以由 dc 和 da 的测量值以及以下方程式1的计算结果来计算。作为参考,在方程式1中,分母表达式可以意指整个聚合物链(无规线圈)的末端至末端的距离的分布,由此方程式1可以意指在整个聚合物链(无规线圈)的末端至末端的距离的分布中,所述聚合物链的两端在两个层状晶体和它们之间所含的无定形区域之间的距离上存在的概率(也就是说,存在的概率,称为系带分子分数)。

[0055] [方程式1]

$$[0056] \quad P(M_w) = \frac{1}{3} \frac{\int_0^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}{\int_0^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr} \frac{2d_c + d_a}{d_c}$$

[0057] 在上述方程式1中,P(Mw)表示基于分子量的系带分子分数,

[0058] dc和da为层状晶体厚度(dc)和无定形区域厚度(da),

[0059] <r>表示根据分子量(Mw)的无规线圈的末端至末端的距离,以及

[0060] b²为3/(2<r>²)。

[0061] 另外,可以通过等式<r>/(Mw)^{1/2}*10⁴=1070nm将<r>计算为根据分子量的值,并且在《聚合物手册》,第三版,J.BRANDRUP和E.H.IMMERGUT(编辑)(1990)中公开了该<r>的分子量(Mw)依赖。

[0062] 所述乙烯/α-烯烃共聚物(其中根据以上所述的方法测量的dc、da、da/dc和系带分子分数的各个晶体结构特征满足一个实施方式的范围),由于使所述结晶区域与所述无定形区域的比例最优化,并且其具有更高的系带分子分数,因此其可以展现出更加改善的抗环境应力开裂性和优异的机械性质。

[0063] 与此同时,以上所述的一个实施方式的乙烯/α-烯烃共聚物具有0.930 g/cm³至0.965g/cm³,或0.935g/cm³至0.955g/cm³的密度。当所述乙烯/α-烯烃共聚物的密度小于0.930g/cm³时,产品的弯曲强度降低,并且由于内部压力而可能发生溶胀现象。另外,当通过降低所述α-烯烃的含量而过度增加所述密度时,所述共聚物的抗环境应力开裂性可能会降低。由于一个实施方式的共聚物具有以上所述的密度范围,因而其可以展现出适合于高密度聚乙烯的各种物理性质。

[0064] 在满足以上所述的各个物理性质的范围内,一个实施方式的乙烯/α-烯烃共聚物可以具有85000g/mol至150000g/mol,或90000g/mol至120000 g/mol的重均分子量(Mw)。此外,所述共聚物的分子量分布可以为2至6,或3至5,或4至4.5。由此,所述一个实施方式的共聚物可以展现出优异的加工性、机械性质等。

[0065] 在一个实施方式的共聚物中,根据ASTM D 1693测量的抗环境应力开裂性(ESCR)可以为100小时以上。当所述抗环境应力开裂性为100小时以上时,可以在管道等的使用状态下稳定地保持性能,使得上限值基本上没有意义,但是其可以为1,000小时以下,或800小时以下,或约500小时以下。这样,由于其展现出高性能的抗环境应力开裂性,因而即使模塑

成产品并在高温高压的条件下使用时,其也具有高的稳定性,并且可以维持持续的性能。

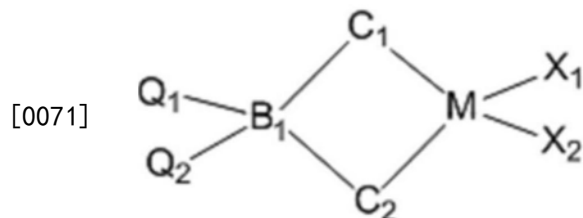
[0066] 所述乙烯重复单元意指包含于乙烯单体的均聚物中的重复单元,以及所述 α -烯烃重复单元可以意指包含于 α -烯烃单体的均聚物中的重复单元。所述 α -烯烃的具体实例包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯或1-十六碳烯等,并且可以采用它们的两种以上的组合。优选地,可以采用1-丁烯、1-己烯或1-辛烯作为所述 α -烯烃单体。

[0067] 在所述乙烯/ α -烯烃共聚物中,作为共聚单体的 α -烯烃的含量没有特别的限定,并且可以适当选择。更具体地,其可以为大于0摩尔%且不大于99摩尔%,或1至50摩尔%,或2至30摩尔%,或3至20摩尔%。

[0068] 制备展现出如上所述的新型晶体结构的性质的乙烯/ α -烯烃共聚物的方法的实例没有特别的限定,并且例如,其可以采用茂金属催化剂来制备。

[0069] 特别地,优选可以采用混杂茂金属催化剂作为所述茂金属催化剂,以及所述混杂茂金属催化剂的实例可以为至少一种由以下化学式1表示的第一茂金属化合物;和至少一种由以下化学式3表示的第二茂金属化合物的混合物。

[0070] [化学式1]



[0072] 在化学式1中,

[0073] M为第4族过渡金属;

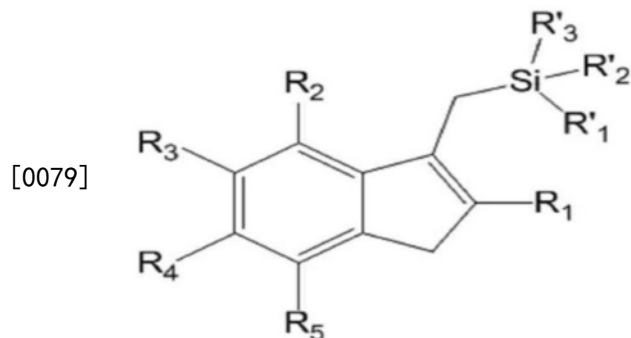
[0074] B₁为碳、硅或锆;

[0075] Q₁和Q₂彼此相同或不同,且各自独立地为氢、卤素、C1-C20烷基、C2-C20烯基、C6-C20芳基、C7-C20烷基芳基、C7-C20芳基烷基、C1-C20烷氧基、C2-C20烷氧基烷基、C3-C20杂环烷基或C5-C20杂芳基;

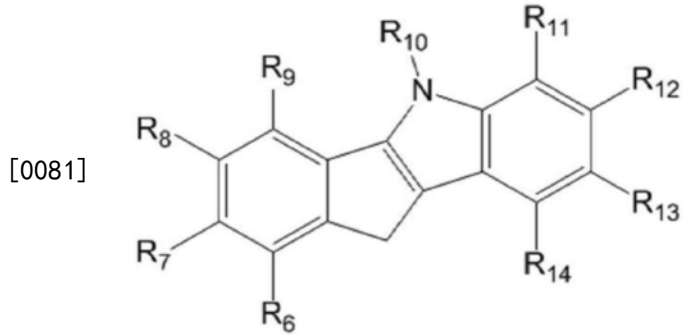
[0076] X₁和X₂彼此相同或不同,且各自独立地为卤素、C1-C20烷基、C2-C20烯基、C6-C20芳基、硝基、酰胺基、C1-C20烷基甲硅烷基、C1-C20烷氧基或C1-C20磺酸酯基;

[0077] C₁和C₂彼此相同或不同,且各自独立地由以下化学式2a、化学式2b、化学式2c或化学式2d中的任一个表示,条件是C₁和C₂中的至少一个是由化学式2a表示;

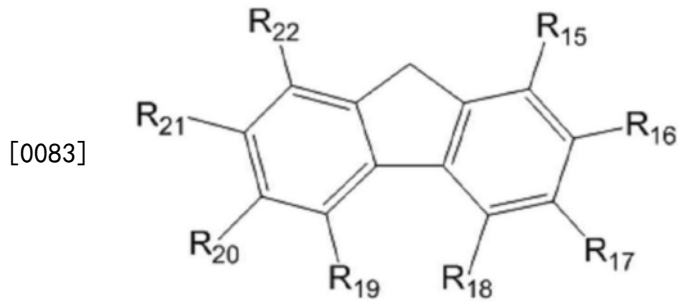
[0078] [化学式2a]



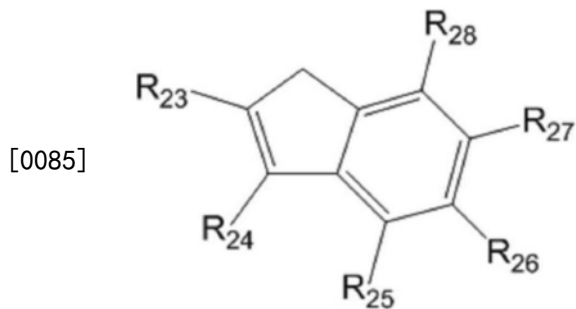
[0080] [化学式2b]



[0082] [化学式2c]



[0084] [化学式2d]



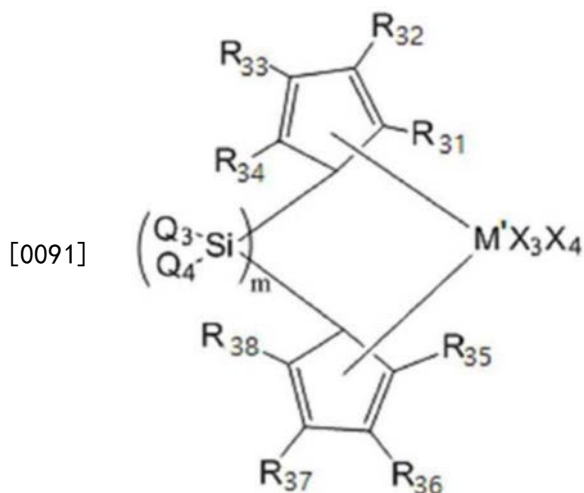
[0086] 在化学式2a、2b、2c和2d中，

[0087] R_1 至 R_{28} 彼此相同或不同，且各自独立地为氢、卤素、C1-C20烷基、C2-C20烯基、C1-C20烷基甲硅烷基、C1-C20甲硅烷基烷基、C1-C20烷氧基甲硅烷基、C1-C20醚基、C1-C20甲硅烷基醚基、C1-C20烷氧基、C6-C20芳基、C7-C20烷基芳基或C7-C20芳基烷基，

[0088] R'_1 至 R'_3 彼此相同或不同，且各自独立地为氢、卤素、C1-C20烷基、C2-C20烯基或C6-C20芳基，

[0089] R_1 至 R_{28} 中的两个以上的相邻基团可以彼此连接以形成取代或未取代的脂肪族或芳香族环。

[0090] [化学式3]



[0092] 在化学式3中，

[0093] R_{31} 至 R_{38} 中的至少一个为 $-(CH_2)_n-OR$ (其中R为直链或支链C1-C6烷基, 以及n为2至4的整数),

[0094] 其余基团彼此相同或不同, 且各自独立地为选自氢、C1-C20烷基、C2-C20烯基、C6-C20芳基、C7-C20烷基芳基和C7-C20芳基烷基的官能团, 或者相邻的两个以上的基团可以彼此连接以形成由C1-C10烃基取代或未取代的脂肪族或芳香族环,

[0095] Q_3 和 Q_4 彼此相同或不同, 且各自独立地为卤素或C1-C20烷基;

[0096] M' 为第4族过渡金属,

[0097] X_3 和 X_4 彼此相同或不同, 且各自独立地为卤素或C1-C20烷基, 以及

[0098] m为0或1的整数。

[0099] 下面将更加详细地描述所述化学式的取代基。

[0100] 所述C1-C20烷基包括直链或支链烷基, 并且其具体的实例可以包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基等, 但不限于此。

[0101] 所述C2-C20烯基包括直链或支链烯基, 并且其具体的实例可以包括烯丙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基等, 但不限于此。

[0102] 所述C6-C20芳基包括单环芳基或稠环芳基, 并且其具体的实例可以包括苯基、联苯基、萘基、菲基、蒽基等, 但不限于此。

[0103] 所述C5-C20杂芳基包括单环杂芳基或稠环杂芳基, 并且其具体的实例可以包括咪唑基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、噻吩基、呋喃基、咪唑基、噁唑基、三嗪基、四氢吡喃基、四氢呋喃基等, 但不限于此。

[0104] 所述C1-C20烷氧基可以为甲氧基、乙氧基、苯氧基、环己氧基等, 但不限于此。

[0105] 所述C1-C20烷基甲硅烷基可以为甲基甲硅烷基、二甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基等, 但不限于此。

[0106] 所述C1-C20甲硅烷基烷基可以为甲硅烷基甲基、二甲基甲硅烷基甲基 ($-(CH_2-Si(CH_3)_2)H$)、三甲基甲硅烷基甲基 ($-(CH_2-Si(CH_3)_3)$), 但不限于此。

[0107] 所述第4族过渡金属可以为钛、锆、铪等, 但不限于此。

[0108] 在化学式1的茂金属化合物中, 优选化学式2a、2b、2c和2d中的 R_1 至 R_{28} 各自独立地为氢、卤素、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙烯基

(ethylene group)、丙烯基(propylene group)、丁烯基(butylene group)、苯基、苜基、萘基、卤素基、醚基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基甲基、二甲基醚基(dimethyl ether group)、叔丁基二甲基甲硅烷基醚基、甲氧基、乙氧基或叔丁氧基己基,但不限于此。

[0109] 优选化学式1中的 Q_1 和 Q_2 为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、甲氧基甲基、叔丁氧基甲基、1-乙氧基乙基、1-甲基-1-甲氧基乙基、叔丁氧基己基、四氢吡喃基或四氢呋喃基,但不限于此。

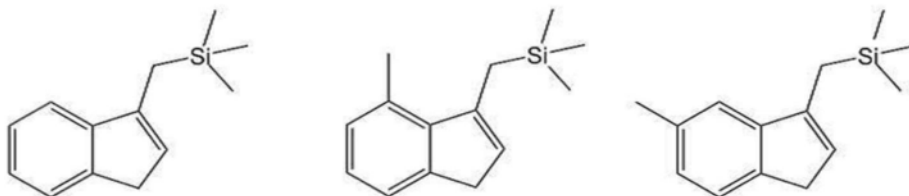
[0110] 化学式1中的 B_1 优选为硅(Si),但不限于此。

[0111] 化学式1的茂金属化合物的特征在于化学式2a的取代基含有C1-C20 甲硅烷基烷基中的至少一种,如三甲基甲硅烷基甲基。

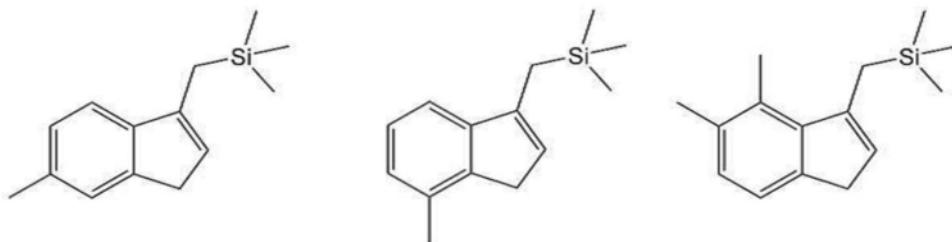
[0112] 更具体地,化学式2a的茚衍生物与茚并吡啉衍生物或茚基衍生物相比具有相对低的电子密度,并且包括具有大的空间位阻的甲硅烷基烷基,由于空间位阻效应和电子密度因素,与具有类似结构的茂金属化合物相比,可以以高活性聚合具有相对低的分子量的烯烃聚合物。

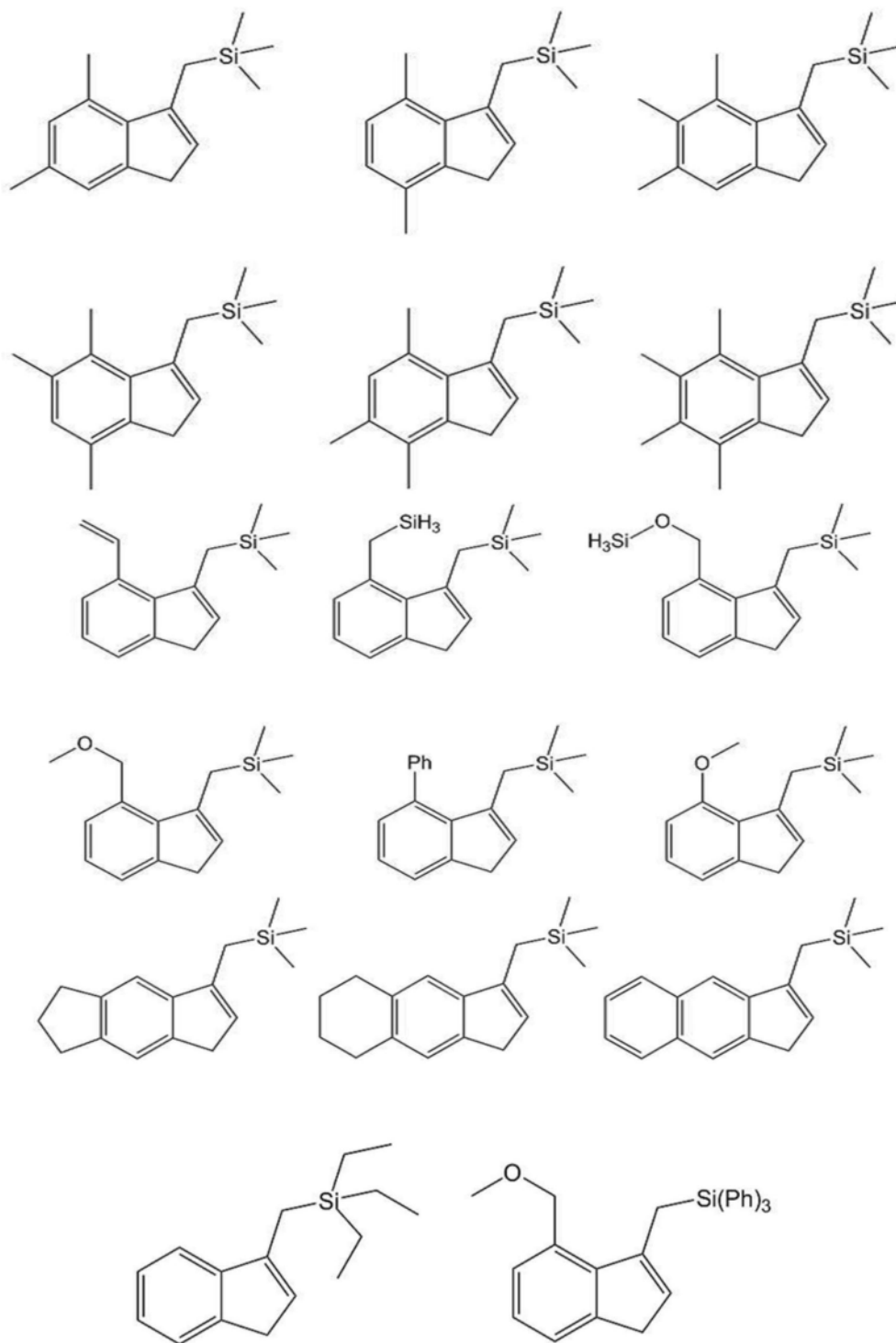
[0113] 另外,可以由化学式2b表示的茚并吡啉衍生物、可以由化学式2c表示的茚基衍生物和可以由化学式2d表示的茚衍生物经由桥形成交联结构,并且具有能够在配体结构中充当路易斯碱的非共用电子对,从而展现出高的聚合活性。

[0114] 根据本发明的一个实施方式,由化学式2a表示的官能团的具体实例可以包括由以下结构式中的一种表示的化合物。



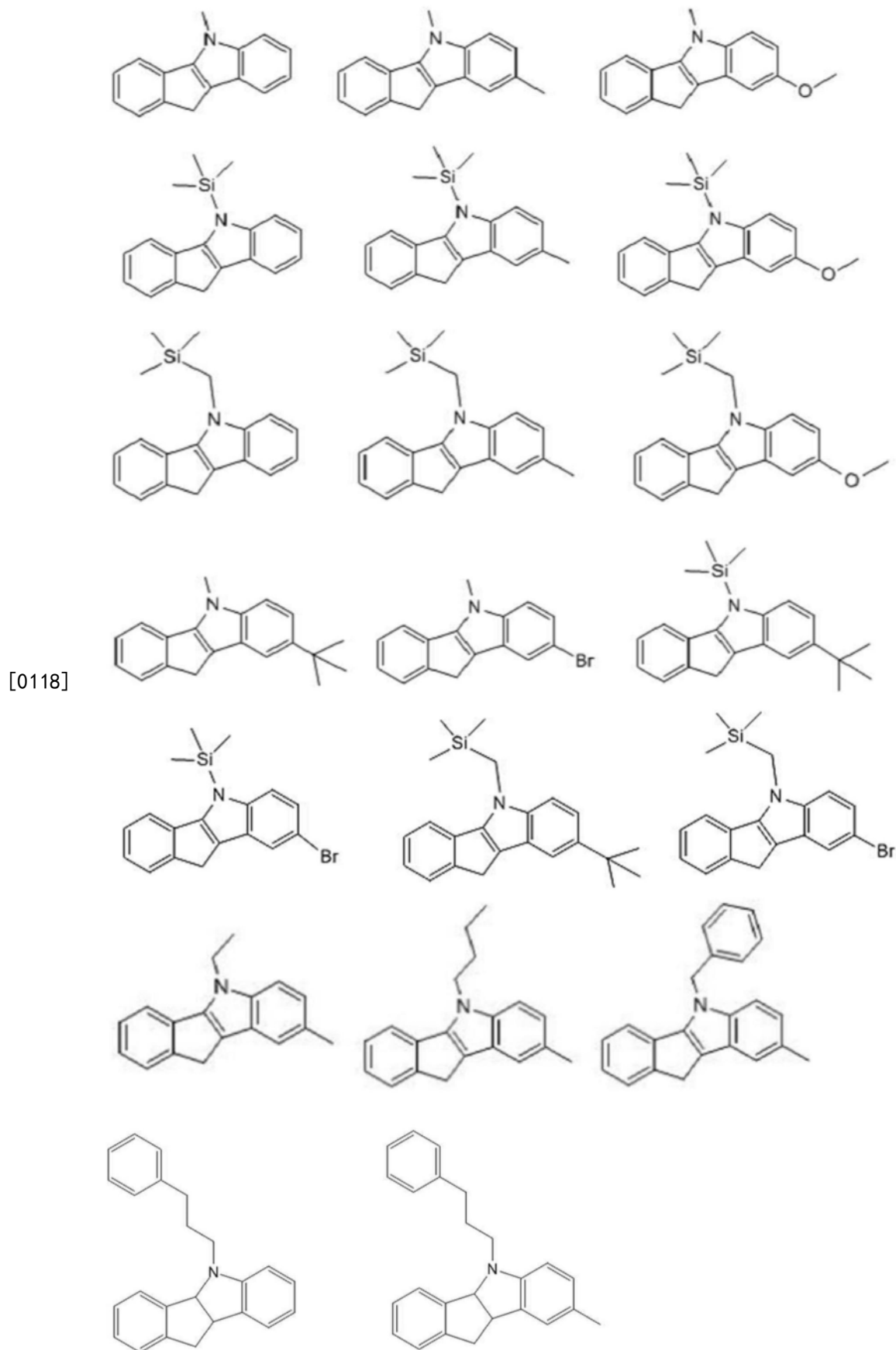
[0115]



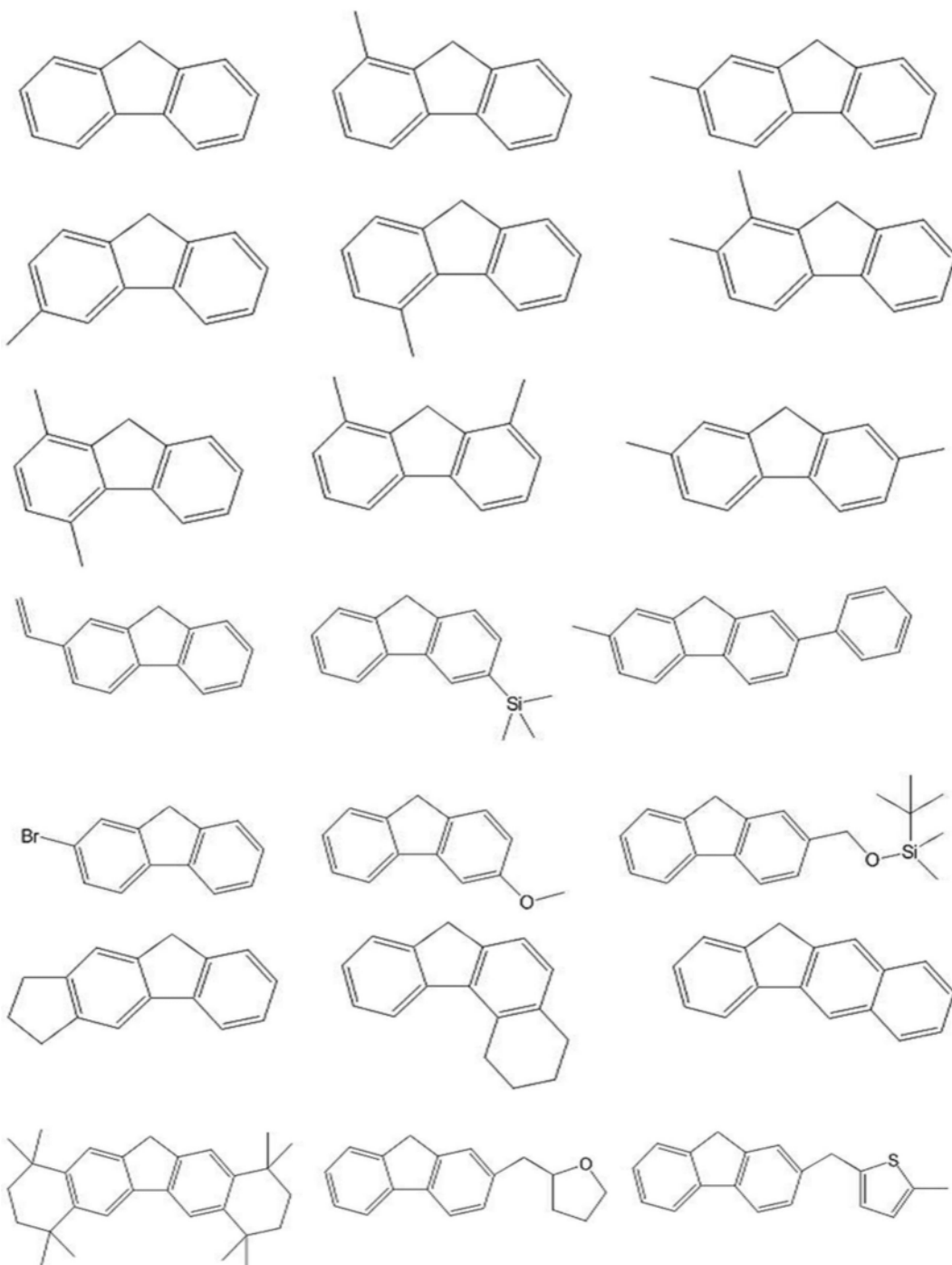


[0116]

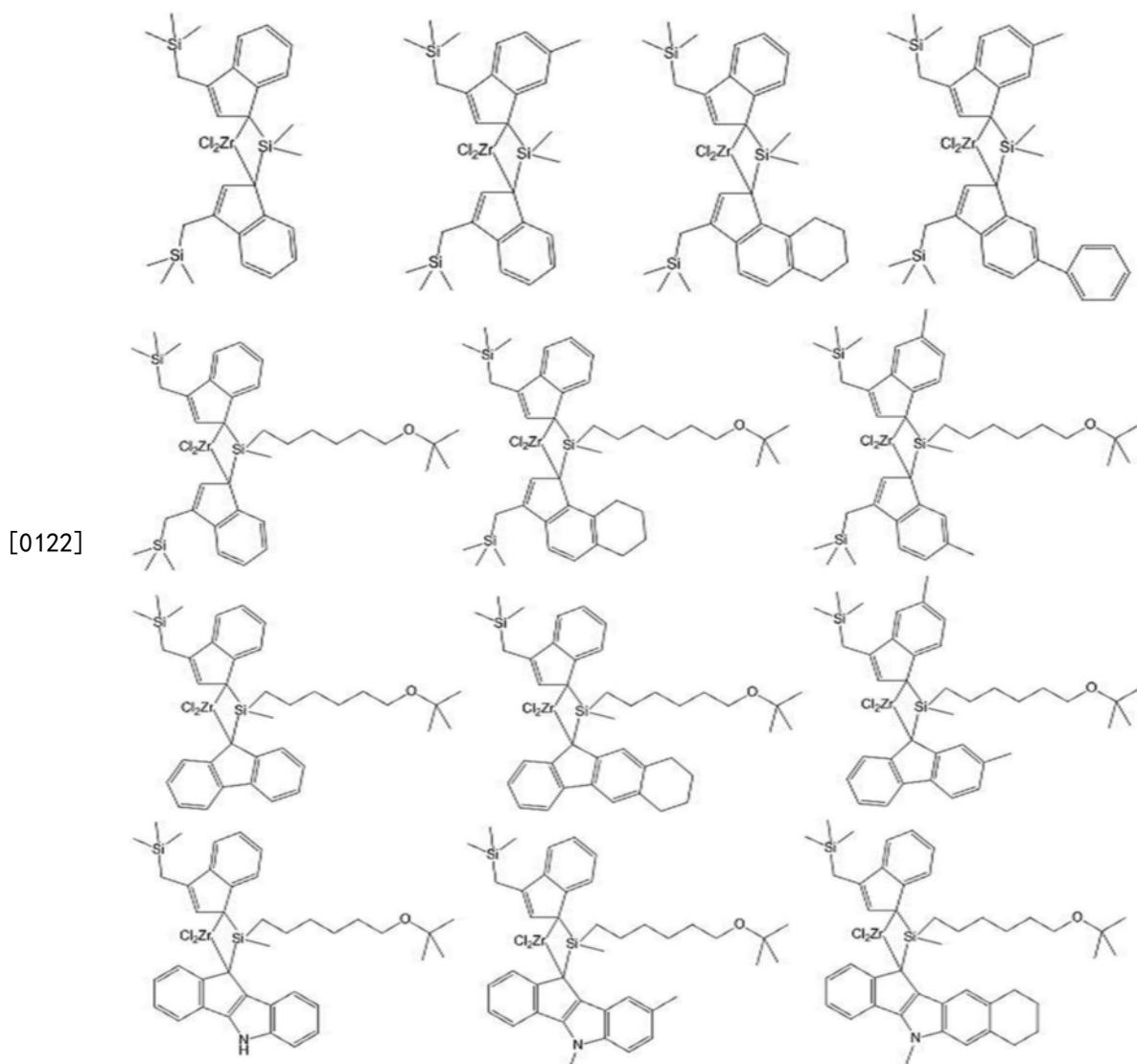
[0117] 根据本发明的一个实施方式,由化学式2b表示的官能团的具体实例可以包括由以下结构式中的一种表示的化合物。



[0120]



[0121] 根据本发明的一个实施方式,由化学式2d表示的官能团的具体实例可以包括由以下结构式中的一种表示的化合物。

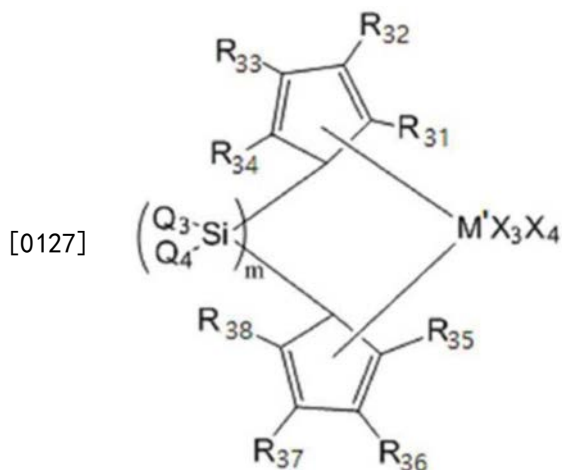


[0123] 化学式1的第一茂金属化合物活性优异,并且可以聚合具有高的分子量的乙烯/ α -烯烃聚合物。特别地,即使将其负载在载体上,其也可以展现出高的聚合活性,因此,其可以制备高分子量的乙烯/ α -烯烃聚合物。

[0124] 根据一个实施方式,可以通过将茚衍生物和环戊二烯衍生物用桥化合物连接以制备配体化合物,然后在其中放入金属前体化合物以进行金属化来获得化学式1的茂金属化合物。

[0125] 包含于混杂茂金属催化剂中的所述第二茂金属化合物可以由以下化学式3表示。

[0126] [化学式3]



[0128] 在化学式3中，

[0129] R_{31} 至 R_{38} 中的至少一个为 $-(CH_2)_n-OR$ (其中R为直链或支链C1-C6烷基, 以及n为2至4的整数), 其余基团彼此相同或不同, 且各自独立地为选自氢、C1-C20烷基、C2-C20烯基、C6-C20芳基、C7-C20烷基芳基和 C7-C20芳基烷基的官能团, 或者两个以上的相邻基团可以彼此连接以形成由C1-C10烃基取代或未取代的脂肪族或芳香族环,

[0130] Q_3 和 Q_4 彼此相同或不同, 且各自独立地为卤素或C1-C20烷基。

[0131] M' 为第4族过渡金属,

[0132] X_3 和 X_4 彼此相同或不同, 且各自独立地为卤素或C1-C20烷基, 以及

[0133] m为0或1的整数。

[0134] 在化学式3的茂金属化合物中, $-(CH_2)_n-OR$ (其中R为直链或支链 C1-C6烷基, 以及n为2至4的整数) 的取代基被引入到环戊二烯 (Cp) 或其衍生物的取代基中, 因此, 在使用共聚单体生产聚烯烃的过程中, 其展现出与不含所述取代基的其它基于Cp的催化剂相比的较低的共聚单体转化率, 并且可以制备具有受控的共聚合程度或共聚单体分布的中或低分子量聚烯烃。

[0135] 作为更具体的实例, 当化学式3的第二茂金属化合物与用于制备具有高分子量区域的聚烯烃的其它茂金属化合物一起使用作为混杂催化剂时, 低分子量区域中的聚烯烃由于化学式3的第二茂金属化合物的作用而可以展现出低的共聚性。由此, 其非常有利于聚合具有BOCD (宽正交共聚单体分布) 结构的聚烯烃, 所述BOCD结构为共聚单体的含量集中在高分子量主链上的结构, 即侧支链含量向较高的分子量侧增加的结构。

[0136] 以下将更加详细地描述由化学式3定义的各个取代基。

[0137] 所述C1-C20烷基可包括直链或支链烷基。

[0138] 所述芳基优选为C6-C20芳环, 并且其具体实例包括苯基、萘基、蒽基、吡啶基、二甲基苯胺基和苯甲醚, 但不限于此。

[0139] 所述烷基芳基意指其中引入一个或多个具有1至20个碳原子的直链或支链烷基的芳基, 以及所述芳基烷基是指其中引入一个或多个具有6至20个碳原子的芳基的直链或支链烷基。

[0140] 所述烃基意指一价烃化合物, 并且其实例包括烷基、烯基、芳基、烷基芳基、芳基烷基等。

[0141] 所述卤素基团意指氟 (F)、氯 (Cl)、溴 (Br) 和碘 (I)。

[0142] 被定义为M'的第4族过渡金属可以为Ti(钛)、Zr(锆)、Hf(铪)等,但不限于此。

[0143] Q_3 和 Q_4 可以优选为C1-C20烷基,更优选为甲基、乙基或丙基。

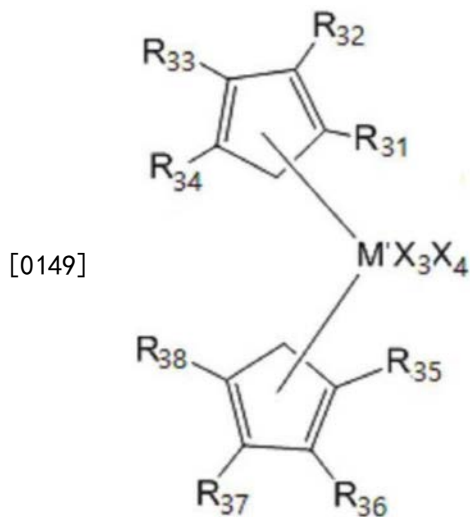
[0144] X_3 和 X_4 可以优选为卤素基团,更优选Cl。

[0145] 在本发明一个实施方式的茂金属化合物中,存在如下特征:化学式3中的 R_{31} 至 R_{38} 中的任意一个或多个为 $-(CH_2)_n-OR$ (其中R为直链或支链C1-C6烷基,以及n为2至4的整数)。在化学式3中, $-(CH_2)_n-OR$ 可以优选为叔丁氧基丁基。更优选地,两个环戊二烯(Cp)衍生物各自包含 $-(CH_2)_n-OR$ 基团,或者仅任意一个Cp衍生物可以包含 $-(CH_2)_n-OR$ 基团,并且所述 $-(CH_2)_n-OR$ 基团可以为叔丁氧基丁基。

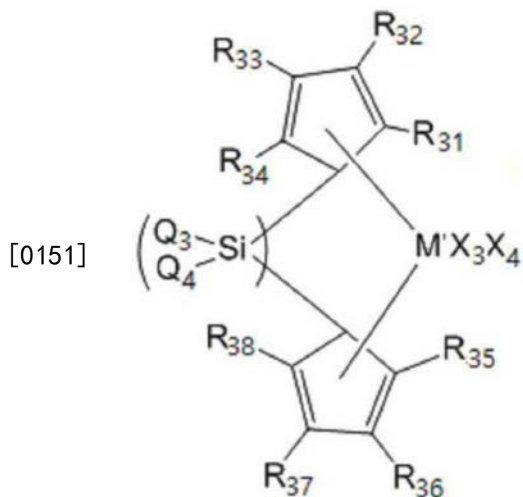
[0146] 当将具有这种结构的茂金属化合物负载在载体上时,所述取代基中的 $-(CH_2)_n-OR$ 基团可以通过与用作所述载体的氧化硅表面上的硅烷醇基团的紧密相互作用而形成共价键,由此稳定的载体聚合是可行的。另外,官能团可以影响 α -烯烃共聚单体,如1-丁烯或1-己烯的共聚单体结合。当所述 $-(CH_2)_n-OR$ 中的n具有4以下的短烷基链时,在保持总的聚合活性的同时降低了共聚单体与 α -烯烃共聚单体的结合。因此,其有利于制备具有受控的共聚合程度而不会劣化其它物理性质的聚烯烃。

[0147] 化学式3的茂金属化合物可以通过以下化学式3-1至3-4来更具体地表示。

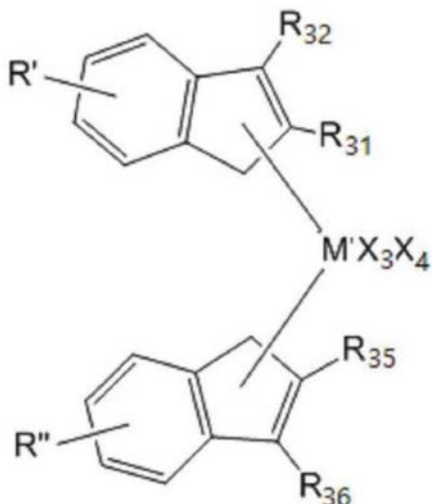
[0148] [化学式3-1]



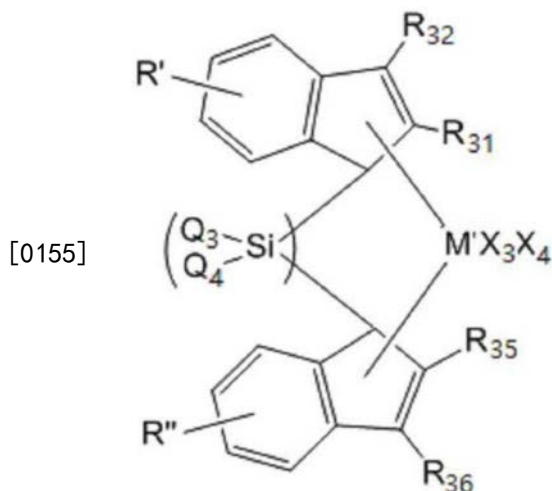
[0150] [化学式3-2]



[0152] [化学式3-3]



[0154] [化学式3-4]



[0156] 在化学式3-1至3-4中, R_{31} 至 R_{38} 、 Q_3 至 Q_4 、 M' 以及 X_3 至 X_4 与化学式3中所定义的相同, R 和 R'' 彼此相同或不同, 且各自独立地为 C1-C10 烃基。

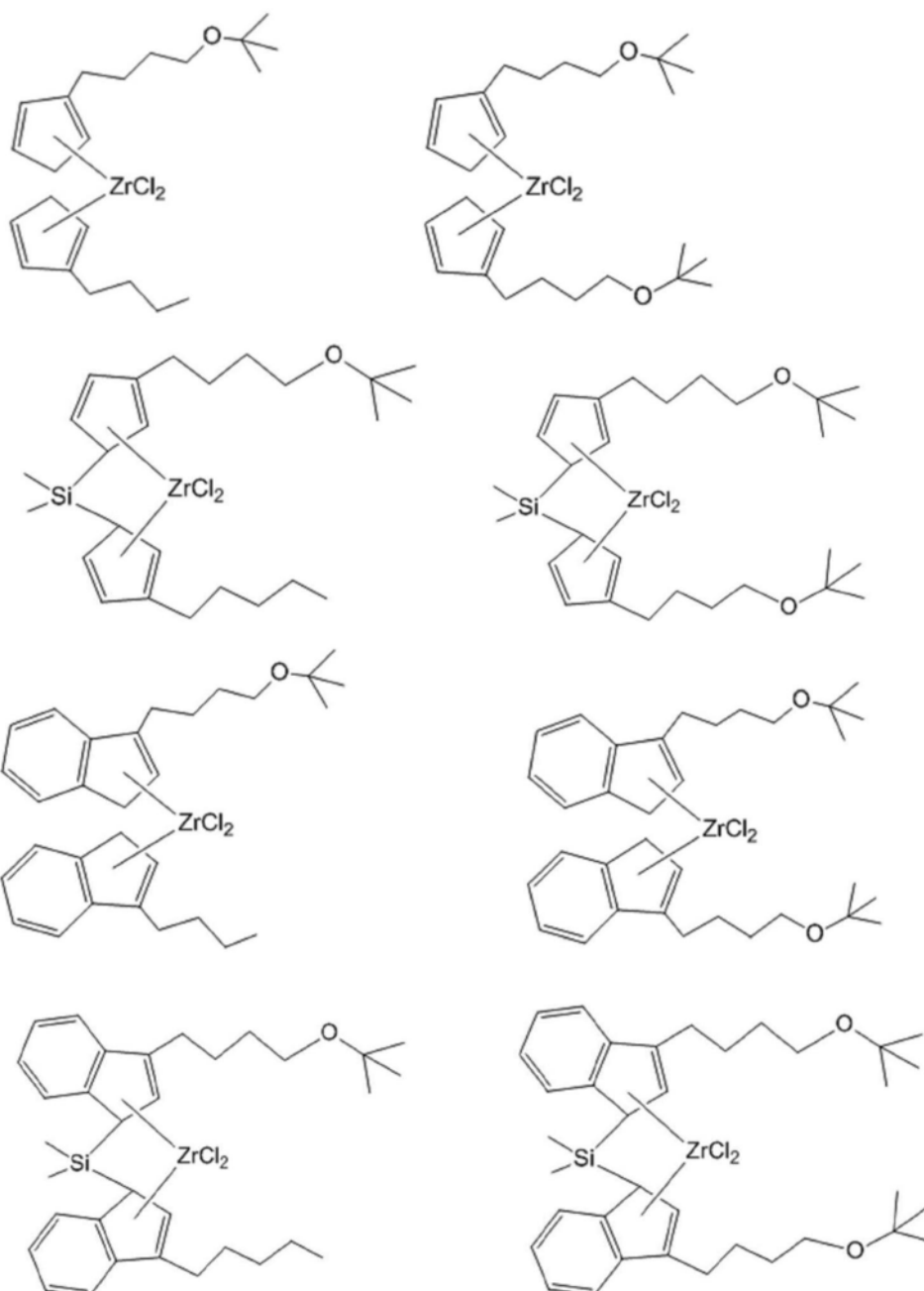
[0157] 化学式3-1的结构为化学式3中 m 为0的情况, 其为其中两个环戊二烯 (Cp) 基团未交联, 且 R_{31} 至 R_{38} 中的任意一个或多个取代基为 $-(CH_2)_n-OR$ 的结构。

[0158] 化学式3-2的结构为化学式3中 m 为1的情况, 其为其中两个 Cp 基团通过 SiQ_3Q_4 桥交联, 且 R_{31} 至 R_{38} 中的任意一个或多个取代基为 $-(CH_2)_n-OR$ 的结构。

[0159] 化学式3-3的结构为化学式3中 m 为0的情况, 其为其中通过将 Cp 基团中的相邻取代基连接在一起而形成的两个茚基未交联的结构。所述茚基的取代基 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{35} 和 R_{36} 中的任意一个或多个取代基为 $-(CH_2)_n-OR$, 且各个茚基可以被 C1-C10 烃基 (R' 、 R'') 所取代。

[0160] 化学式3-4的结构为化学式3中 m 为1的情况, 其为其中通过将 Cp 基团中的相邻取代基连接在一起而形成的两个茚基通过 SiQ_3Q_4 桥交联的结构, 其中所述茚基的取代基 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{35} 和 R_{36} 中的任意一个或多个取代基为 $-(CH_2)_n-OR$, 且各个茚基可以被 C1-C10 烃基 (R' 、 R'') 所取代。

[0161] 与此同时, 由化学式3表示的茂金属化合物的具体实例包括由以下结构式表示的化合物。



[0163] 由化学式3表示的茂金属化合物可以根据制备有机化合物或过渡金属化合物的已知方法来制备。

[0164] 根据本发明的具体实施方式而采用的茂金属催化剂可以为混杂负载型催化剂,其中由化学式1表示的第一茂金属化合物中的至少一种和选自由化学式3表示的化合物中的第二茂金属化合物中的至少一种与助催化剂化合物一起负载于载体上。

[0165] 在所述混杂负载型茂金属催化剂中,将要负载于载体上以活化所述茂金属化合物的助催化剂为含有第13族金属的有机金属化合物,且其没有特别的限定,只要其可以在常规茂金属催化剂的存在下聚合烯烃时使用即可。

[0166] 具体地,所述助催化剂化合物可以包括以下化学式4的含铝第一助催化剂和以下化学式5的基于硼酸盐的第二助催化剂中的至少一种。

[0167] [化学式4]

[0168] $-[Al(R_{39})-O]_k-$

[0169] 在化学式4中, R_{39} 各自独立地为卤素、卤素取代或未取代的C1-C20 烃基, 以及k为2以上的整数,

[0170] [化学式5]

[0171] $T^+[BG_4]^-$

[0172] 在化学式5中, T^+ 为+1价多原子离子, B为氧化态为+3的硼, 以及G各自独立地选自氢负离子(hydride)、二烷基酰氨基、卤化物、烷氧化物、芳氧化物、烃基、卤代碳基和卤素取代的烃基, 其中G具有20个以下的碳原子, 条件是G在一个以下的位置处为卤化物。

[0173] 通过采用如上所述的第一和第二助催化剂, 最终制备的聚烯烃可以具有更加均匀的分子量分布, 同时可以提高聚合活性。

[0174] 化学式4的第一助催化剂可以为基于烷基铝氧烷的化合物, 其中重复单元组合成线性、环状或网状形式。所述第一助催化剂的具体实例包括甲基铝氧烷(MAO)、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、丁基铝氧烷等。

[0175] 此外, 化学式5的第二助催化剂可以为三取代的铵盐, 或二烷基铵盐, 或三取代的磷酸盐型硼酸盐化合物。所述第二助催化剂的具体实例包括三取代的铵盐形式的基于硼酸盐的化合物, 如三甲基铵四苯基硼酸盐、甲基双十八烷基铵四苯基硼酸盐、三乙基铵四苯基硼酸盐、三丙基铵四苯基硼酸盐、三(正丁基)铵四苯基硼酸盐、甲基十四烷基十八烷基铵四苯基硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四苯基硼酸盐、N,N-二乙基苯铵四苯基硼酸盐、N,N-二甲基(2,4,6-三甲基苯铵)四苯基硼酸盐、三甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐、甲基双十四烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐、甲基双十八烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐、三乙基铵四(五氟苯基)硼酸盐、三丙基铵四(五氟苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、三(仲丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二乙基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基(2,4,6-三甲基苯铵)四(五氟苯基)硼酸盐、三甲基铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、三乙基铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、三丙基铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、二甲基(叔丁基)铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、N,N-二乙基苯铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐或N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐等; 二烷基铵盐形式的基于硼酸盐的化合物, 如双十八烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐、双十四烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐或二环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐; 或者三取代的磷盐形式的基于硼酸盐的化合物, 如三苯基磷四(五氟苯基)硼酸盐、甲基双十八烷基磷四(五氟苯基)硼酸盐或三(2,6-二甲基苯基)磷四(五氟苯基)硼酸盐。

[0176] 在所述混杂负载型茂金属催化剂中, 由化学式1表示的第一茂金属化合物或由化学式3表示的第二茂金属化合物中所含的全部过渡金属与所述载体之间的质量比可以为1:10至1:1000。当在上述质量比的范围内包含所述载体和所述茂金属化合物时, 可以提供最佳的形状。此外, 所述助催化剂化合物与所述载体的质量比可以为1:1至1:100。

[0177] 在所述混杂负载型茂金属催化剂中, 作为所述载体, 可以采用在其表面上含有羟基的载体, 并且优选可以采用表面被干燥并除去水分的具有高反应性的羟基和硅氧烷基的载体。

[0178] 例如, 可以采用在高温下干燥的氧化硅、氧化硅-氧化铝、氧化硅-氧化镁等, 其通

常可以含有氧化物、碳酸盐、硫酸盐和硝酸盐,如 Na_2O 、 K_2CO_3 、 BaSO_4 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 。

[0179] 所述载体的干燥温度优选为200至800°C,更优选为300至600°C,以及最优选为300至400°C。如果所述载体的干燥温度低于200°C,则其保留了过多的水分,使得表面上的水分与所述助催化剂反应。如果所述干燥温度高于800°C,则所述载体的表面上的孔隙会彼此结合而减小表面积,并且在表面上会损失许多的羟基而仅保留硅氧烷基。因此,由于减少了与所述助催化剂的反应位点,故其是不优选的。

[0180] 所述载体表面上的羟基的量优选为0.1至10mmol/g,以及更优选0.5至5mmol/g。所述载体表面上的羟基的量可以根据所述载体的制备方法和条件,或干燥条件,如温度、时间、真空度、喷雾干燥等来控制。

[0181] 如果所述羟基的量小于0.1mmol/g,则会减少与助催化剂的反应位点。如果所述羟基的量大于10mmol/g,则其为不可取的,因为除了载体颗粒的表面上存在的羟基之外,其还可能由水分引起的。

[0182] 另一方面,根据本发明的一个实施方式的乙烯/ α -烯烃共聚物可以通过在以上所述的混杂负载型茂金属催化剂存在下聚合乙烯和 α -烯烃来制备。

[0183] 所述聚合反应可以通过采用连续淤浆聚合反应器、环流淤浆反应器、气相反应器或溶液反应器共聚乙烯和 α -烯烃来进行。

[0184] 具体地,将乙烯以气体状态注入反应器中,以及可以将 α -烯烃以液体状态注入反应器中。此时,所述 α -烯烃的体积可以为8ml以上,或8ml至50ml,或8ml至30ml。当所述 α -烯烃的体积减少到小于8ml时,在最终获得的乙烯/ α -烯烃共聚物中,系带分子分数减少而密度增加,并且无定形区域厚度等减小,这可能会导致抗环境应力开裂性降低的问题。

[0185] 与此同时,当将乙烯以气体状态注入反应器中时,注入的乙烯的压力可以为10Kgf/cm²以上,或10Kgf/cm²至20Kgf/cm²。当所述乙烯的压力降低至小于10Kgf/cm²时,在最终获得的乙烯/ α -烯烃中,重均分子量等降低,以及层状晶体厚度等增加,这可能会导致抗环境应力开裂性降低的问题。

[0186] 在这种情况下,根据一个具体的实例,可选地,所述聚合可以通过在含有分子量调节剂的单个反应器中供应乙烯和 α -烯烃来进行。另外,根据一个实例,所述聚合可以通过在氢气的存在下供应基于烯烃的单体来进行。

[0187] 此时,所述氢气起到了在聚合的初始阶段抑制所述茂金属催化剂的突然反应的作用,从而可以以更大的量来生产高分子量的乙烯/ α -烯烃共聚物。因此,通过调节氢气的使用及其用量,可以有效地获得根据本发明的一个实施方式的乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0188] 可以引入氢气以使得氢气:基于烯烃的单体的摩尔比为约1:100至1:1,000。当采用的氢气量变得过小时,不能充分地实现催化活性,由此其可能会难以生产具有所需性质的乙烯/ α -烯烃共聚物。当以过大的量引入氢气时,则可能会无法完全实现所述催化剂的活性。

[0189] 与此同时,在反应器中进一步引入用于除去所述反应器中的水分的有机铝化合物,并且聚合反应可在其存在下进行。这种有机铝化合物的具体实例包括三烷基铝、二烷基卤化铝、烷基二卤化铝、二烷基氢化铝、烷基倍半卤化铝等,其更具体的实例包括 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$ 、 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$ 、 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{i-C}_3\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ 、

(C₂H₅)₃Al₂Cl₃等。可以将这些有机铝化合物连续地引入到反应器中,并且可以以约0.1至10摩尔/kg的引入到所述反应器中的反应介质的速率引入,以适当地除去水分。

[0190] 聚合温度可为约25至约500℃,或约25至约200℃,或约50至约150℃。此外,聚合压力可以为约1至约100Kgf/cm²,或约1至约50Kgf/cm²,或约5至约30Kgf/cm²。

[0191] 可以将所述负载型茂金属催化剂在溶解或稀释于具有5至12个碳原子的脂肪族烃溶剂,如戊烷、己烷、庚烷、壬烷、癸烷及它们的异构体,芳香烃溶剂,如甲苯和苯;或者由氯原子取代的烃溶剂,如二氯甲烷和氯苯之后注入。优选在通过用少量的铝处理除去作为催化剂毒物的少量水、空气等之后使用所述溶剂。其也可以采用另外的助催化剂进行。

[0192] 一个实施方式的乙烯/ α -烯烃共聚物可以通过采用以上所述的具有不同性质的两种茂金属催化剂共聚合乙烯和 α -烯烃单体来制备。

[0193] 具有所需性质的乙烯/ α -烯烃共聚物可以通过各种调节所述第一和第二茂金属化合物的类型和含量、引入的氢气的量、共聚单体的含量以及分子量调节剂的加入来制备。也就是说,所述第一和第二茂金属化合物对氢和分子量调节剂的反应性、 α -烯烃共聚单体的结合速率分别是不同的。因此,可以根据反应器中茂金属化合物的选择性组合、茂金属化合物的选择性组合、引入的氢气的量以及分子量调节剂的加入来制备具有以上所述的物理性质的乙烯/ α -烯烃共聚物。

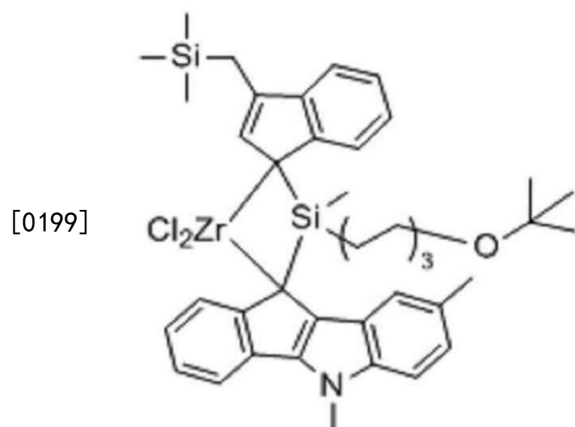
[0194] 由此制备的乙烯/ α -烯烃共聚物通过适当地控制可以影响抗环境应力开裂性的改善的因素(基于所述乙烯/ α -烯烃共聚物的含量的dc、da、da/dc 和系带分子分数)的范围并使所述聚合物的结构最优化而具有高的抗环境应力开裂性,由此可以适用于需要在高压和高温环境中稳定的管道、各种容器、瓶盖、墨盒(cartridges)等。

[0195] 下文中,提供了优选实施例以更好地理解本发明。然而,这些实施例仅用于说明的目的,并且本发明不受这些实施例的限制。

[0196] <实施例>

[0197] <茂金属化合物和负载型催化剂的制备实施例>

[0198] 合成实施例1:第一茂金属化合物的合成



[0200] 1-1、配体化合物的制备

[0201] 将2.331g (10mmol) 的茚并吡啶加入到干燥的250mL舒伦克瓶中,并在氩气下注入40mL的乙醚。将醚溶液冷却至0℃,然后向其中缓慢滴加4.8mL (12mmol) 的2.5M nBuLi己烷溶液。将反应混合物缓慢升温至室温,然后搅拌至第二天。将20mL的乙醚装入另一个250mL舒伦克瓶中,然后注入3.6mL (30mmol) 的二氯甲基(叔丁氧基己基)硅烷。将烧瓶冷却至-78

℃,通过套管向其中注入茛苳并吡啶的锂化溶液。注入完成后,将混合物缓慢升温至室温,然后搅拌约5小时,然后搅拌一天。然后,通过加入 50ml的水来淬灭烧瓶,分离有机层并用 $MgSO_4$ 干燥。减压除去用作溶剂的醚。通过NMR证实,获得了具有95%以上的纯度的10-((6-(叔丁氧基)己基)氯(甲基)甲硅烷基)-5,8-二甲基-5,10-二氢茛苳并[1,2-b]吡啶。

[0202] 确认合成茛苳并吡啶部分之后,将1.7g (10mmol)的((1H-茛苳-3-基)甲基)三甲基硅烷加入到干燥的100mL舒伦克瓶中并溶于40mL的乙醚中。然后,在-78℃下缓慢滴加4.8ml (12mmol)的2.5M n-BuLi己烷溶液并搅拌一天。将预先合成的10-((6-(叔丁氧基)己基)氯(甲基)甲硅烷基)-5,8-二甲基-5,10-二氢茛苳并[1,2-b]吡啶溶于40ml的乙醚中,然后在-78℃下滴加((1H-茛苳-3-基)甲基)三甲基硅烷的锂化溶液。约20小时后,通过加入50mL的水淬灭烧瓶,分离有机层并用 $MgSO_4$ 干燥。将通过过滤获得的混合物进行真空减压以蒸发溶剂。

[0203] 结果,获得了6.5g (10.2mmol,100%)的黄色油状的10-((6-(叔丁氧基)己基)(甲基)(3-((三甲基甲硅烷基)甲基)-1H-茛苳-1-基)甲硅烷基)-5,8-二甲基-5,10-二氢茛苳并[1,2-b]吡啶。

[0204] M_w :634.05,纯度(重量%)=100%

[0205] 1H NMR (500MHz, $CDCl_3$): -0.40, -0.37 (3H, d), 0.017 (9H, m), 1.10 (4H, m), 1.18 (9H, s), 1.34 (6H, m), 2.41 (3H, m), 3.25 (2H, m), 3.25 (1H, m), 3.53 (1H, m), 4.09 (3H, s), 5.62, 5.82, 5.95, 5.95, 6.11 (1H, s), 7.04~7.32 (9H, m), 7.54 (1H, m), 7.75 (1H, m)。

[0206] 1-2、茂金属化合物的制备

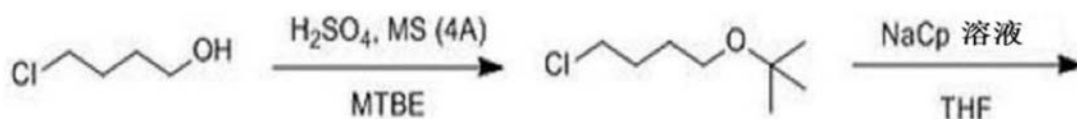
[0207] 将配体加入到烘箱干燥的250mL舒伦克瓶中,然后溶于乙醚中,加入 2.1当量的nBuLi溶液并锂化至第二天。在手套箱中取1当量的 $ZrCl_4(THF)_2$ 并置入250ml舒伦克瓶中以制备含有乙醚或甲苯的悬浮液。将两个烧瓶全部冷却至-78℃,然后将配体阴离子缓慢加入到Zr悬浮液中。注入完成后,将反应混合物逐渐升温至室温。当在该过程中成功进行了金属化时,证实出现了催化剂前体特有的紫色。

[0208] 搅拌一天后,通过真空和减压将混合物中的甲苯或乙醚除去至约1/5 的体积,并以剩余溶剂的约5倍的体积加入己烷。此时加入己烷的原因是促进结晶,因为合成的催化剂前体在己烷中具有降低的溶解度。在氩气下过滤该己烷浆液,过滤,然后将过滤的固体和滤液在真空和减压下蒸发。将剩余的滤饼称重并在手套箱中取样以鉴定合成、产率和纯度。采用乙醚作为用于金属化的溶剂,以及从6.4g (10mmol)的配体中获得了6.08g (76.5%)的紫色固体。

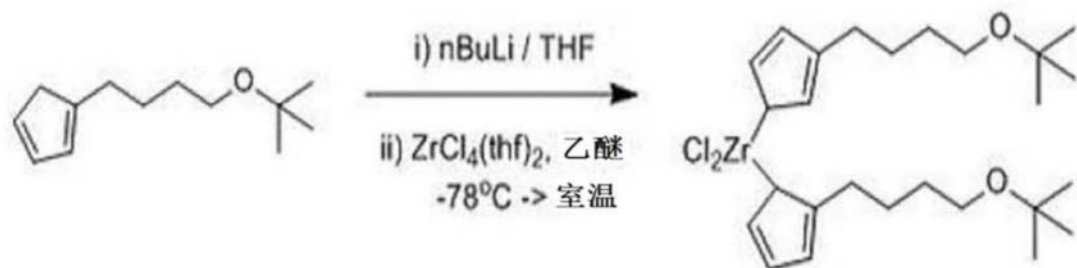
[0209] NMR标准纯度(重量%)=100%, M_w =794.17

[0210] 1H NMR (500MHz, $CDCl_3$): -0.23, -0.16 (9H, d), 0.81 (3H, m), 1.17 (9H, m), 1.20~1.24 (3H, m), 1.31 (2H, s), 1.62~1.74 (5H, m), 1.99~2.11 (2H, m), 2.55 (3H, d), 3.33 (2H, m), 3.95, 4.13 (3H, s), 5.17, 5.21, 5.32 (1H, s), 6.89 ~7.07 (3H, m), 7.12~7.21 (3H, m), 7.29 (1H, m), 7.36 (1H, m), 7.44 (1H, m), 7.84 (1H, m)。

[0211] 合成实施例2:第二茂金属化合物的合成



[0212]



[0213] 2-1、配体化合物的制备

[0214] 将10.8g (100mmol)的氯丁醇加入到干燥的250mL舒伦克瓶中,向其中加入10g的分子筛和100mL的MTBE,然后在30分钟内缓慢加入20 g的硫酸。随着时间的推移,反应混合物缓慢变为粉红色。16小时之后,将其倒入在冰浴中冷却的饱和碳酸氢钠溶液中。向该混合物中加入乙醚 (100mL \times 4)并萃取数次。收集的有机层用 MgSO_4 干燥。过滤后,在真空和减压下除去溶剂。由此,获得10g (产率:60%)的黄色液体形式的 1-(叔丁氧基)-4-氯丁烷。

[0215] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): 1.16 (9H, s), 1.67~1.76 (2H, m), 1.86~1.90 (2H, m), 1.94 (1H, m), 3.36 (2H, m), 3.44 (1H, m), 3.57 (3H, m)。

[0216] 将4.5g (25mmol)的上述合成的1-(叔丁氧基)-4-氯丁烷加入到干燥的 250mL舒伦克瓶中并溶于40mL的THF中。向其中缓慢加入20mL的环戊二烯基钠THF溶液并搅拌一天。向反应混合物中加入50mL的水,猝灭,并用乙醚 (50mL \times 3)萃取。将收集的有机层用盐水充分洗涤。残余的水分用 MgSO_4 干燥,过滤,然后在真空和减压下除去溶剂。由此,以定量收率获得深棕色粘稠形式的2-(4-(叔丁氧基)丁基)环戊-1,3-二烯。

[0217] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): 1.16 (9H, s), 1.54~1.60 (4H, m), 1.65 (1H, m), 1.82 (1H, m), 2.37~2.42 (2H, m), 2.87, 2.92 (2H, s), 3.36 (2H, m), 5.99 (0.5H, s), 6.17 (0.5H, s), 6.25 (0.5H, s), 6.34 (0.5H, s), 6.42 (1H, s)。

[0218] 2-2、茂金属化合物的制备

[0219] 将4.3g (23mmol)的在1-1中合成的配体化合物加入到干燥的250mL 舒伦克瓶中并溶于60mL的THF中。向其中加入11mL的n-BuLi 2.0M己烷溶液 (28mmol)并搅拌一天。在 -78°C 下将该溶液缓慢加入到含有分散于50mL的乙醚中的3.83g (10.3mmol)的 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 的烧瓶中。

[0220] 当将该反应混合物升温至室温时,浅棕色悬浮液中的浑浊黄色以悬浮液的形式变化。搅拌一天之后,干燥反应混合物中的所有溶剂并加入200mL 的己烷。将混合物超声处理并沉降。通过用套管倾析来收集漂浮在上层上的己烷溶液。将该过程重复两次得到的己烷溶液在真空和减压下干燥。由此证实,生成淡黄色固体状的双(3-(4-(叔丁氧基)丁基)-2,4-二烯基)氯化锆 (IV)。

[0221] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): 0.84 (6H, m), 1.14 (18H, s), 1.55~1.61 (8H, m), 2.61 (4H, m), 3.38 (4H, m), 6.22 (3H, s), 6.28 (3H, s)。

[0222] 制备实施例1:负载型催化剂的制备

[0223] 将50mL的甲苯溶液加入到300mL玻璃反应器中,向其中加入10g 的干燥的氧化硅(SP 2410,由Grace Davison (格雷斯-戴维森公司)制造),然后在将反应器温度升至40°C的同时搅拌。向其中加入60mL的10重量%甲基铝氧烷(MAO)/甲苯溶液。将温度升至60°C之后,将混合物在200rpm 下搅拌12小时。将反应器温度降至40°C之后,停止搅拌并进行沉降10分钟,然后将反应溶液倾析。再次向其中加入100mL的甲苯并搅拌10分钟。停止搅拌并进行沉降10分钟,并将甲苯溶液倾析。

[0224] 向所述反应器中加入50mL的甲苯,将0.50g的作为高分子量催化剂前体的合成实施例1的茂金属化合物和10mL的甲苯加入到反应器中,并将混合物在200rpm下搅拌60分钟。将0.5g的作为低分子量催化剂前体的合成实施例2的茂金属化合物和10mL的甲苯加入到反应器中,并将混合物在200rpm下搅拌12小时。

[0225] 随后,停止搅拌并进行沉降10分钟,然后将反应溶液倾析。向反应器中加入100mL的己烷,将己烷浆液转移到250mL舒伦克瓶中并将己烷溶液倾析,在室温下减压干燥3小时,以制备混杂负载型茂金属催化剂。

[0226] 乙烯/ α -烯烃共聚物的制备

[0227] 实施例1

[0228] 通过在干燥箱中量取50mg的制备实施例1中制备的负载型催化剂,将其放入50mL玻璃瓶中,用橡胶隔膜密封,并将瓶子从干燥箱中取出来准备催化剂。聚合在装有机械搅拌器的2L金属合金反应器中进行,所述反应器能够控制温度并在高压下使用。

[0229] 将1L的含有1.0mmol的三乙基铝的己烷和8mL的1-丁烯放入反应器中,并将以上准备的负载型催化剂加入所述反应器中而不与空气接触,在80°C和10Kgf/cm²的压力下连续提供乙烯单体气的同时,进行聚合1小时。通过首先停止搅拌,并排出和除去乙烯气体来终止所述聚合。通过对其进行过滤从所获得的聚合物中除去聚合溶剂,并将所述聚合物在真空烘箱中在80°C下干燥4小时。

[0230] 实施例2

[0231] 除了将1-丁烯的注入量改为30mL之外,以与实施例1相同的方式制备乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0232] 对比实施例1

[0233] 除了将1-丁烯的注入量改为5mL之外,以与实施例1相同的方式制备乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0234] 对比实施例2

[0235] 除了将乙烯单体气体的压力改为8Kgf/cm²之外,以与实施例1相同的方式制备乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0236] 对比实施例3

[0237] 除了将乙烯单体气体的压力改为7Kgf/cm²之外,以与实施例1相同的方式制备乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0238] 通过以下方法来评价实施例和对比实施例中制备的乙烯/ α -烯烃共聚物的物理性质。

[0239] 1) 密度(g/cm³): ASTM 1505

[0240] 2) 重均分子量(Mw)和分子量分布:采用PL-SP260在160°C下将样品熔化并在含有

BHT 0.0125%的1,2,4-三氯苯中预处理10小时,并采用 PL-GPC220在160°C的温度下测量重均分子量和数均分子量。由此计算分子量分布。此时,采用聚苯乙烯作为标准材料来计算GPC的校准曲线。

[0241] 3) SAXS分析,以及dc、da和da/dc的测量

[0242] 采用浦项加速器实验室(Pohang Accelerator Laboratory, PAL)的4C 射线来进行SAXS分析。通过该SAXS分析,得到实施例1的图2a的SAXS 分析结果,并且类似地得到实施例2的分析结果。

[0243] 由SAXS的分析结果确认各个峰的散射强度,并且确认满足峰之间的 $q_1:q_2=1:2$ 或 $q_1:q_2:q_3=1:2:3$ 的关系。由此,确认实施例和对比实施例的共聚物含有多个层状晶体,且在它们之间含有无定形区域。

[0244] 从作为所述SAXS分析的结果而获得的散射矢量的位置(q , x 轴)对散射强度(y 轴)的图形中,区分了较小的散射矢量区域(例如,图2b的吉尼尔区域)和较大的散射矢量区域(例如,图2b的波罗德区域)。所述较小的散射矢量区域采用二次方程近似,而所述较大的散射矢量区域采用冯克(Vonk)方程近似。采用以下方程式3将各个散射矢量的散射强度相对于由此获得的总散射矢量区域的总函数值导出为归一化相关函数(γ_1),从而获得如实施例1的图2c所示的图表,并类似地获得实施例2的图表。

[0245] [方程式3]

[0246] 归一化相关函数($\gamma_1(x)$)

[0247]
$$\gamma_1(x) = \frac{\int (I(q) - B(q)) q^2 \cos qx dx dq}{\int (I(q) - B(q)) q^2 dq}$$

[0248] 在上述方程式3中, x 表示实际空间距离, γ_1 表示归一化相关函数, q 表示散射矢量的位置, $I(q)$ 表示各个散射矢量的散射强度, $B(q)$ 表示背景散射强度。

[0249] 从图2c的图表中,拟合 $x=0$ 处的线性截线以获得直线(例如,图2c中的红色直线),并且,测量/计算所述直线与所述图表的最低点的延长线(图2c中的黑色虚线)相交的点的坐标中的距离 x (nm)值作为所述无定形区域的厚度 da 。此外,在上述图表中,可以通过 $dc+da$ 的总和来测量/计算峰值点(例如,图2c中的LP)的坐标中的所述距离 x (nm)值,并且由这些计算出由所述层状晶体的厚度 dc 和所述公式 da/dc 定义的厚度比。

[0250] 在上述过程中测量和计算的 dc 、 da 、 da/dc 和LP值一起总结在以下表1中。

[0251] 4) 系带分子分数

[0252] 实施例/对比实施例的共聚物中所含的系带分子分数由上述(3)的 dc 和 da 的测量值以及以下方程式1的计算结果来计算。作为参考,在方程式1中,分母表达式意指整个聚合物链(无规线圈)的末端至末端的距离的分布,由此方程式1意指在整个聚合物链(无规线圈)的末端至末端的距离的分布中,所述聚合物链的两端在两个层状晶体和它们之间所含的无定形区域之间的距离上存在的概率(也就是说,存在的概率,称为系带分子分数)。

[0253] [方程式1]

$$[0254] \quad P(M_w) = \frac{1}{3} \frac{\int_0^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}{\int_0^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}$$

[0255] 在上述方程式1中, P (Mw) 表示基于分子量的系带分子分数,

[0256] dc和da为层状晶体厚度 (dc) 和无定形区域厚度 (da),

[0257] $\langle r \rangle$ 表示根据分子量 (Mw) 的无规线圈的末端至末端的距离, 以及

[0258] b^2 为 $3/(2\langle r \rangle^2)$ 。

[0259] 此外, 通过等式 $\langle r \rangle / (M_w)^{1/2} * 10^4 = 1070 \text{nm}$ 将 $\langle r \rangle$ 计算为根据分子量的值。

[0260] 【表1】

	密度 (g/cm ³)	Mw (g/mol)	分子量 分布	LP (nm)	da (nm)	dc (nm)	da/dc	系带分 子分数
实施例1	0.938	103000	4.23	17.7	4.5	13.2	0.341	0.0996
[0261] 实施例2	0.934	96000	4.04	17.4	4.5	12.9	0.349	0.0947
对比实施例1	0.961	83000	4.81	26.1	4.7	21.4	0.220	0.0046
对比实施例2	0.955	80000	4.53	23.0	4.5	18.5	0.243	0.0123
对比实施例3	0.952	113000	5.81	24.6	5.2	19.4	0.268	0.0405

[0262] 参照表1, 证实实施例的共聚物在如dc、da/dc和系带分子分数的特性方面展现出与对比实施例不同的晶体结构特性。

[0263] <实验实施例>

[0264] 通过以下方法来评价实施例和对比实施例中制备的乙烯/ α -烯烃共聚物的物理性质。

[0265] 1) ESCR (抗环境应力开裂性): 根据ASTM D1693来测量。

[0266] 结果显示于以下表2中。

[0267] 【表2】

	ESCR (小时)
实施例1	120
实施例2	188
对比实施例1	5
对比实施例2	4.5
对比实施例3	14

[0269] 参照表2, 证实当实施例的共聚物在如dc、da/dc和系带分子分数的特性方面展现出与对比实施例不同的晶体结构特性时, 其与对比实施例相比展现出大大改善的抗环境应力开裂性。

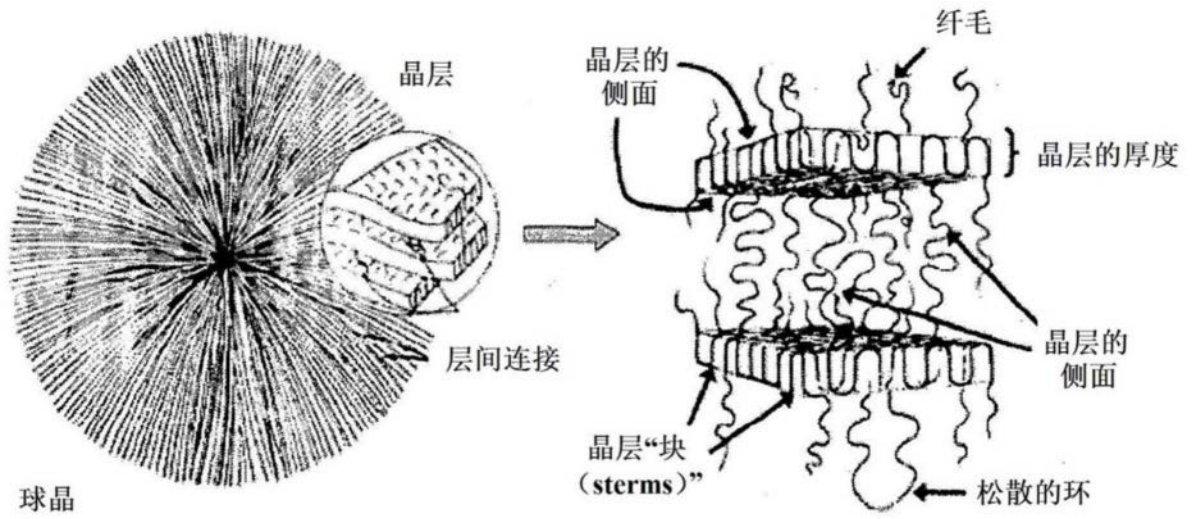


图1

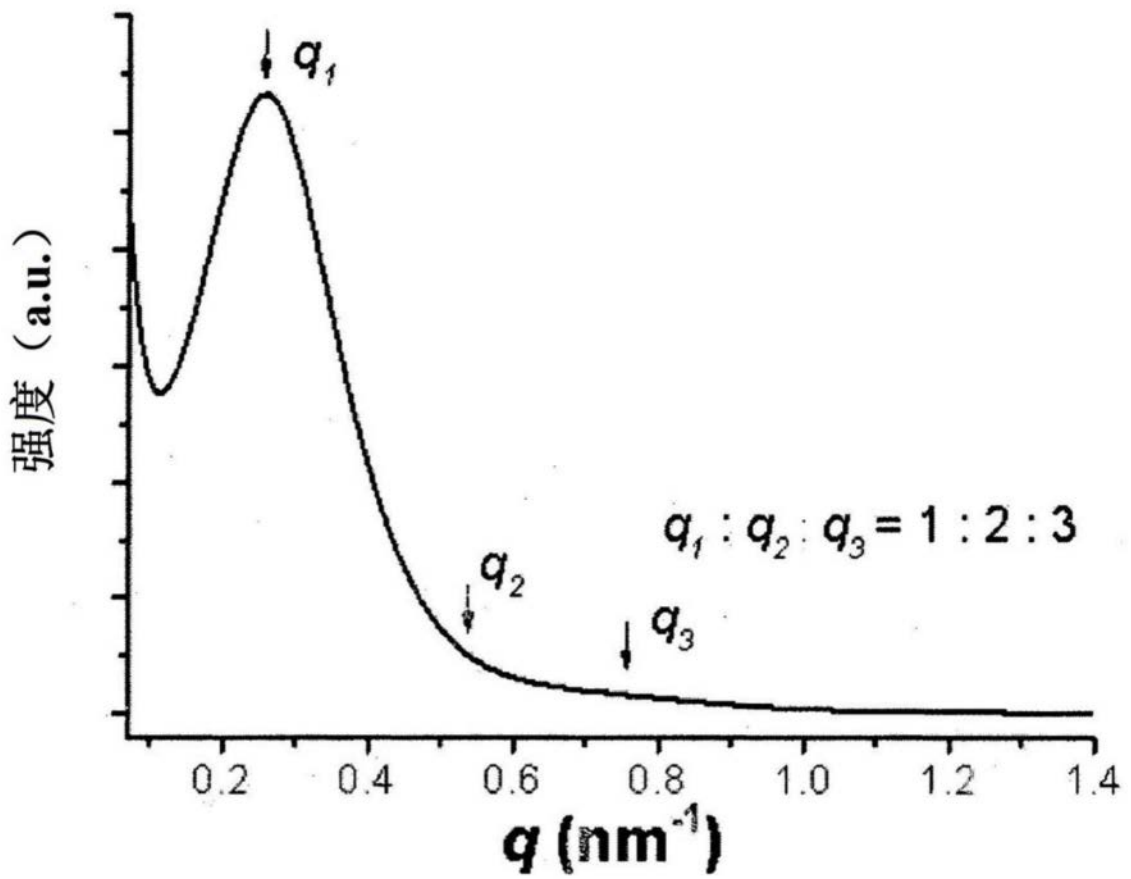


图2a

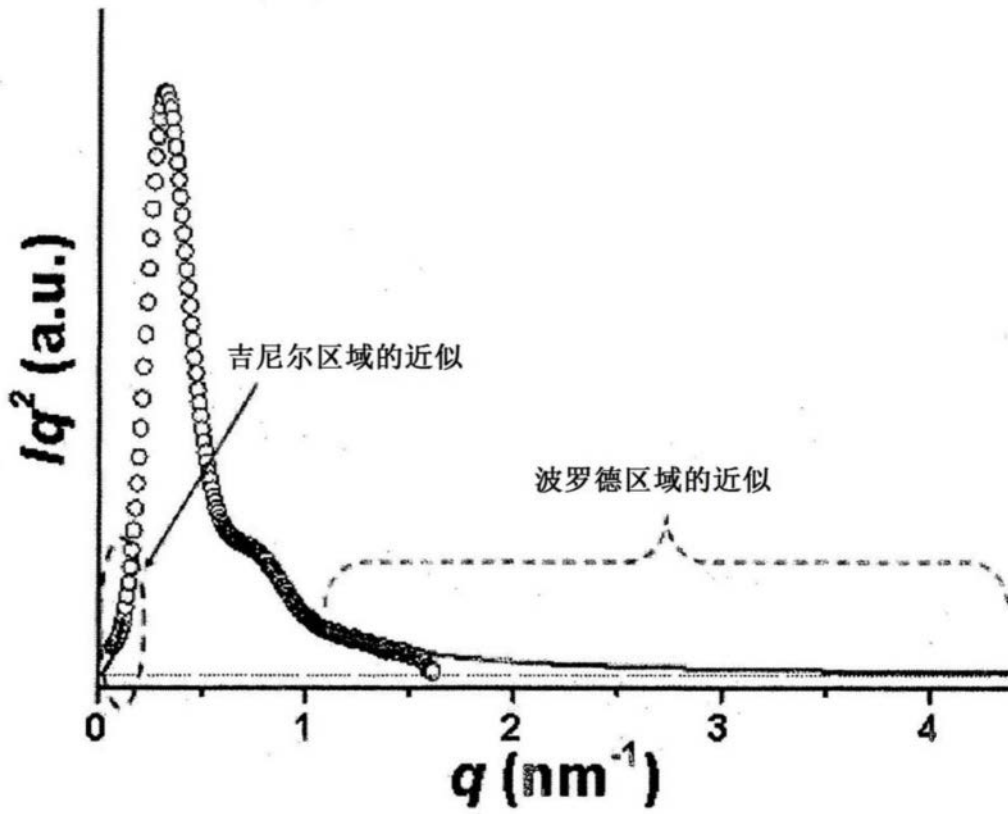


图2b

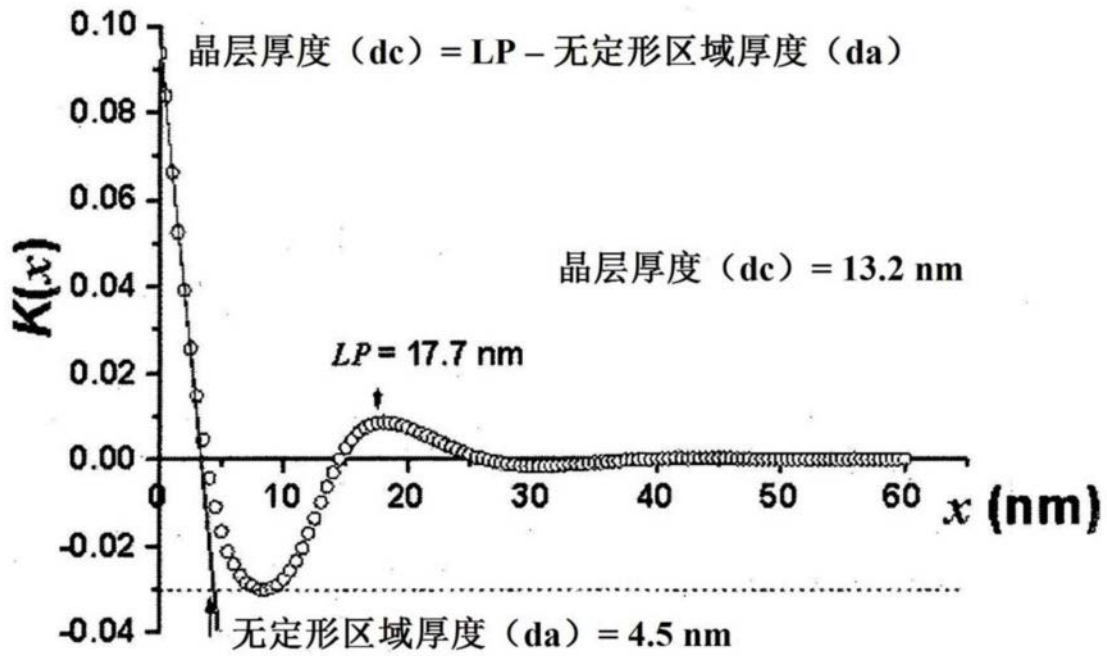


图2c