

一种乙烯/ α 烯烃共聚物及其制备方法

技术领域

本发明涉及烯烃配位聚合领域，具体地，涉及乙烯/ α 烯烃共聚物，
5 乙烯/ α 烯烃共聚物的制备方法以及由该方法制备得到的乙烯/ α 烯烃共聚物。

背景技术

聚烯烃弹性体(POE)是乙烯与 α -烯烃在均相金属催化剂作用下聚
10 合而成的弹性体。狭义的聚烯烃弹性体指乙烯与 α -烯烃(1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯)的共聚物，其中 α -烯烃质量分数高于 20%。POE 具有广泛用途，既可用作橡胶，又可用作热塑性弹性体，还可用作塑料抗冲改性剂及增韧剂。POE 在多种塑料增韧改性中得到了应用，并对传统增韧剂构成了有力竞争。

15 美国 Dupont Dow Elastomers 公司采用高温溶液法 Insite 工艺合成 POE。该工艺使用的催化剂是 CGC 催化剂。Exxon 公司则采用 Exxpol 聚合工艺生产 POE，主要使用茂金属催化剂。

CN102464751B 公开了一种乙烯与 α -烯烃共聚的方法，该方法在茂金属催化剂和烷基铝氧烷作用下发生乙烯与 α -烯烃共聚得到共聚物，
20 共聚物的支链单元摩尔含量为 2-18 mol%，重均分子量为 1×10^4 - 1×10^6 ；分子量分布 M_w/M_n 为 1-3，熔融指数为 0.001-25 g/10min，熔点为 115-135 $^{\circ}\text{C}$ ，共聚单体含量低于 30wt%。

CN108752526A 公开了一种用于制备乙烯和/或 α -烯烃与环烯烃共聚物的催化体系，具体为茂金属化合物、有机硼化合物和烷基铝的甲苯
25 溶液。

现有的单一催化剂体系制备的聚烯烃弹性体在共聚单体含量高于 30wt%时熔点较低，例如低于 90 $^{\circ}\text{C}$ 。较低的熔点限制了该类型材料的使用温度范围，不利于其在温度较高的环境下使用。

30 发明内容

针对现有技术的聚烯烃弹性体产品在共聚单体含量较高时熔点较低的问题，本发明提供一种乙烯- α 烯烃共聚物及其制备方法。本发明

的乙烯- α 烯烃共聚物具有较高的熔点。

本发明的第一方面提供一种乙烯/ α 烯烃共聚物，所述乙烯/ α 烯烃共聚物的 α -烯烃含量大于或等于 30 wt%，密度小于 0.875 g/cm³，熔点大于或等于 90 °C，且所述 α 烯烃为 C₃-C₂₀ 的 α 烯烃。

- 5 本发明的第二方面提供一种制备乙烯/ α 烯烃共聚物的方法，所述方法包括：在至少一个反应器中，在至少一种催化剂存在下，在溶液中进行乙烯与 α 烯烃的共聚合反应，得到所述乙烯/ α 烯烃共聚物；

其中，在整个反应过程中，维持反应器内溶液中乙烯与 α 烯烃的摩尔浓度比在 0.6-2.2 之间；

- 10 所述催化剂包括：

- A. 催化剂组分；
- B. 有机硼化合物；和
- C. 有机铝化合物；

所述催化剂组分为单茂金属催化剂前体与烷基铝化合物的预混物；

- 15 所述单茂金属催化剂前体包括通式为 Cp'LMQ₂ 的化合物，式中，

- 所述 Cp' 为任选取代的环戊二烯或其衍生物基团，优选选自取代或未取代的环戊二烯基、取代或未取代的茚基、以及取代或未取代的芴基中的一种或多种；当所述 Cp' 包含取代基时，所述取代基选自 C₁-C₁₂ 的烷基、C₁-C₁₂ 的烷氧基、C₁-C₁₂ 的甲硅烷基、C₆-C₁₂ 的芳基、C₇-C₁₂ 的芳烷氧基、C₂-C₁₂ 的炔基和 C₈-C₁₂ 的芳炔基中的一种或多种，优选选自 C₁-C₈ 的烷基中的一种或多种，更优选选自 C₁-C₆ 的烷基中的一种或多种，进一步优选选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和异丁基中的一种或多种；

所述 L 为取代苯酚类配体和磷亚胺类配体中的一种或多种；

- 25 所述 M 为选自第 IVB 族的元素，优选为 Zr 和/或 Ti，更优选为 Ti；

所述 Q 各自独立地选自卤素和/或 C₁-C₆ 的烷基，优选为卤素和/或 C₁-C₃ 的烷基，更优选为氯和/或甲基。

本发明的第三方面提供由上述方法制备得到的乙烯/ α 烯烃共聚物。与现有技术比，本发明具有如下特点：

- 30 本发明将均相金属催化剂前体共混物与有机铝化合物和有机硼化合物配合使用，同时控制体系中乙烯与共聚单体的比例，从而在催化乙烯与 α -烯烃共聚时能够高活性制备乙烯共聚物，乙烯与 α -烯烃共聚合

活性达到 $10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{金属}) \cdot \text{h}^{-1}$ 以上, 并且, 所得共聚物在 α -烯烃含量高于 30 wt%、密度小于 0.875 g/cm^3 情况下熔点可高于 90°C 。与常规聚烯烃弹性体相比, 在相同共聚单体含量下, 本发明的乙烯- α 烯烃共聚物具有更高的使用温度, 适合在温度较高的环境下使用。

5 本发明的其它特征和优点将在随后具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

通过结合附图对本发明示例性实施方式进行更详细的描述。

10 图 1 为实施例 1 制得的共聚物在不同起始降温温度 T_1 下的结晶曲线图。

图 2 为实施例 5 制得的共聚物在不同起始降温温度 T_1 下的结晶曲线图。

15 图 3 为实施例 6 制得的共聚物在不同起始降温温度 T_1 下的结晶曲线图。

图 4a 和图 4b 示出了本发明的共聚物 and 对比共聚物的低场核磁弛豫试验结果;

图 5a-5c 示出了现有技术共聚物的低场核磁弛豫试验结果;

20 图 6a-6c 示出了对比专利样品、对比例 3 和对比例 1 的共聚物的低场核磁测试弛豫实验结果;

图 7a-7h 示出了本发明的共聚物在 CEF 分级后得到的级分的 DSC 曲线;

25 图 8a-8b 示出了采用 CEF-IR 测试方法对本发明共聚物在 CEF 分级后得到的 $>80^\circ\text{C}$ 的级分在二甲苯中在室温浸泡 7 天、然后在二甲苯中在 85°C 浸泡 2 天基本除去可溶级分后得到的第三温度级分(高熔点级分), 进行 CEF-IR 表征的结果。

图 9 示出了结晶洗脱分级 (CEF) 洗脱曲线。

具体实施方式

30 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是, 此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明, 并不用于限制本发明。

本发明提供一种乙烯/ α 烯烃共聚物, 所述乙烯/ α 烯烃共聚物的 α -烯烃含量为大于或等于 30 wt%, 密度为小于 0.875 g/cm³, 熔点为大于或等于 90 °C, 且所述 α 烯烃为 C₃-C₂₀ 的 α 烯烃。

根据本发明, 在一些实施方案中, 所述乙烯/ α 烯烃共聚物具有以下特征: α -烯烃含量为 30 wt%~55 wt%, 密度为 0.850~0.875 g/cm³, 熔点为 90~130 °C, 结晶度在 0.05 %~15 %之间, 优选为 0.1 %~10 %, 且在 190 °C、2.16 kg 载荷下的熔体流动速率>0.1 g/10min, 优选为 0.2 g/10min 至 400g/10min。

根据本发明, 所述乙烯/ α 烯烃共聚物的密度为 0.850~0.875 g/cm³, 例如可以为 0.850 g/cm³, 0.851 g/cm³, 0.852 g/cm³, 0.853 g/cm³, 0.854 g/cm³, 0.855 g/cm³, 0.856 g/cm³, 0.857 g/cm³, 0.858 g/cm³, 0.859 g/cm³, 0.860 g/cm³, 0.861 g/cm³, 0.862 g/cm³, 0.863 g/cm³, 0.864 g/cm³, 0.865 g/cm³, 0.866 g/cm³, 0.867 g/cm³, 0.868 g/cm³, 0.869 g/cm³, 0.870 g/cm³, 0.871 g/cm³, 0.872 g/cm³, 0.873 g/cm³, 0.874 g/cm³, 0.875 g/cm³, 或任何上述两个值组成的范围。

根据本发明, 所述乙烯/ α 烯烃共聚物的结晶度在 0.05 %~15 %之间, 优选为 0.1 %~10 %, 例如可以为 0.1 %, 0.2 %, 0.3 %, 0.4 %, 0.5 %, 0.6 %, 0.7 %, 0.8 %, 0.9 %, 1.0 %, 1.5 %, 2.0 %, 2.5 %, 3.0 %, 3.5 %, 4.0 %, 4.5 %, 5.0 %, 5.5 %, 6.0 %, 6.5 %, 7.0 %, 7.5 %, 8.0 %, 8.5 %, 9.0 %, 9.5 %, 10.0 %, 10.5 %, 11.0 %, 11.5 %, 12.0 %, 12.5 %, 13.0 %, 14.5 %, 14.0 %, 14.5 %, 15.0 %, 或任何上述两个值组成的范围。

在一些实施方案中, 本发明的所述乙烯/ α 烯烃共聚物在使用差示扫描量热仪(DSC)测试时具有以下特征:

在使用差示扫描量热仪测试时, 所述乙烯/ α 烯烃共聚物在 90 °C~130 °C之间存在熔融吸热峰; 和/或,

在使用差示扫描量热仪测试时, 共聚物以 10 °C/min 的速度升温到 180 °C, 出现的熔融峰峰值记为 T_m , 稳定 10 分钟后以 10 °C/min 的速度降温至 -50 °C, 再以 10 °C/min 的速度升温到 T_1 , 稳定 10 分钟后以 10 °C/min 的速度降温至 -50 °C, 出现结晶放热峰, 峰值温度记为 T_2 ; T_1 、 T_m 和 T_2 满足:

i) 当 $T_m < T_1 \leq T_m + 20$ °C 时, T_2 随着 T_1 的降低而升高;

ii) 当 $T_1 > T_m + 20\text{ }^\circ\text{C}$ 时, T_2 随着 T_1 的降低而不变。

本发明的乙烯/ α 烯烃共聚物具有高熔点、高共聚单体含量特征, 有利于在保持高弹性的时候保证更宽的温度适用范围。本发明的所述乙烯/ α 烯烃共聚物的熔点为 $90\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$ 。在一些实施方案中, 本发明的
5 乙烯/ α 烯烃共聚物的熔点可以为 $90\text{ }^\circ\text{C}$, $95\text{ }^\circ\text{C}$, $100\text{ }^\circ\text{C}$, $105\text{ }^\circ\text{C}$, $110\text{ }^\circ\text{C}$, $115\text{ }^\circ\text{C}$, $120\text{ }^\circ\text{C}$, $125\text{ }^\circ\text{C}$ 或 $130\text{ }^\circ\text{C}$, 或任何上述两个值组成的范围。在一些实施方案中, 优选地, 本发明的所述乙烯/ α 烯烃共聚物的熔点为 $95\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$, 更优选 $100\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$, 更优选 $105\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$, 例如 $110\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$, 或 $120\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$ 。本发明的乙烯/ α 烯烃共聚物的熔点可以例如使用 DSC
10 方法测定; 例如如下文所述。

根据本发明, 优选地, 所述 α 烯烃为 $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ 的 α 烯烃, 包括但不限于丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和 1-癸烯中的一种或多种, 优选为 1-己烯、1-辛烯和 1-癸烯中的一种或多种。

根据本发明, 所述乙烯/ α 烯烃共聚物中的 α -烯烃含量为 $30\text{ wt}\%\text{--}55\text{ wt}\%$ 。例如, 本发明的所述乙烯/ α 烯烃共聚物中的 α -烯烃含量可以为
15 $30\text{ wt}\%$ 、 $31\text{ wt}\%$ 、 $32\text{ wt}\%$ 、 $33\text{ wt}\%$ 、 $34\text{ wt}\%$ 、 $35\text{ wt}\%$ 、 $36\text{ wt}\%$ 、 $37\text{ wt}\%$ 、 $38\text{ wt}\%$ 、 $39\text{ wt}\%$ 、 $40\text{ wt}\%$ 、 $41\text{ wt}\%$ 、 $42\text{ wt}\%$ 、 $43\text{ wt}\%$ 、 $44\text{ wt}\%$ 、 $45\text{ wt}\%$ 、 $46\text{ wt}\%$ 、 $47\text{ wt}\%$ 、 $48\text{ wt}\%$ 、 $49\text{ wt}\%$ 、 $50\text{ wt}\%$ 、 $51\text{ wt}\%$ 、 $52\text{ wt}\%$ 、 $53\text{ wt}\%$ 、 $54\text{ wt}\%$ 、 $55\text{ wt}\%$ 、或任何上述两个值组成的范围。

20 本发明中, α -烯烃在共聚物中的含量可以采用核磁共振(NMR)波谱法例如高温核磁碳谱方法测量; 例如如下文所述。采用核磁共振(NMR)波谱方法测量共聚单体含量是本领域中已知的。

根据本发明, 所述乙烯/ α 烯烃共聚物在通过结晶洗脱分级(CEF)方法得到的洗脱曲线上具有至少 2 个峰。在一些实施方案中, 本发明的
25 所述乙烯/ α 烯烃共聚物在通过结晶洗脱分级(CEF)测试方法得到的洗脱曲线上具有 2 个峰、3 个峰、4 个峰或 5 个峰。

在一些实施方案中, 本发明的所述乙烯/ α 烯烃共聚物通过结晶洗脱分级(CEF)得到第一温度级分、第二温度级分和第三温度级分, 所述
30 第一温度级分为 $<40\text{ }^\circ\text{C}$ 级分, 所述第二温度级分为 $40\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ 级分, 所述第三温度级分为 $>80\text{ }^\circ\text{C}$ 级分; 其中, 所述第一温度级分的含量为 $80\text{--}98$ 重量%, 所述第二温度级分的含量为 $1\text{--}10$ 重量%, 和所述第三温度级分的含量为 $1\text{--}10$ 重量%, 基于所述乙烯/ α 烯烃共聚物的重量计。

在一些实施方案中，本发明的所述乙烯/ α 烯烃共聚物通过结晶洗脱分级(CEF)得到的所述第一温度级分的含量为 84-95.5 重量%，所述第二温度级分的含量为 1.5-8 重量%，和所述第三温度级分的可溶物含量为 3-8 重量%，基于所述乙烯/ α 烯烃共聚物的重量计；优选地，所述第一温度级分的含量为 85-94.5 重量%，所述第二温度级分的含量为 2-7.5 重量%，和所述第三温度级分的含量为 3.5-7.5 重量%，基于所述乙烯/ α 烯烃共聚物的重量计。

在本发明中，在一些实施方案中，所述第一温度级分的 DSC 曲线上具有至少两个峰，例如 2 个峰或 3 个峰，所述第二温度级分的 DSC 曲线上具有至少三个峰，例如 3 个峰、4 个峰或 5 个峰，和所述第三温度级分的 DSC 曲线上具有至少两个峰，例如 2 个峰或 3 个峰。在一些实施方案中，所述第一温度级分的 DSC 曲线上具有的至少两个峰中，最低熔点的峰对应的熔点低于 45℃，最高熔点的峰对应的熔点高于 80℃；所述第二温度级分的 DSC 曲线上具有的至少三个峰中，最低熔点的峰对应的熔点低于 40℃，至少一个中间熔点的峰对应的熔点为 40-80℃，最高熔点的峰对应的熔点高于 80℃；所述第三温度级分的 DSC 曲线上具有的至少两个峰中，最低熔点的峰对应的熔点低于 40℃，最高熔点的峰对应的熔点高于 80℃。

在一些实施方案中，将所述乙烯/ α 烯烃共聚物通过结晶洗脱分级(CEF)测试方法得到的所述第三温度级分(即 > 80℃ 级分)通过在二甲苯中在室温浸泡 7 天、然后在二甲苯中在 85℃ 浸泡 2 天得到可溶级分(基本)被除去的第三温度级分(高熔点级分)。其中，在真空烘箱中于 80 摄氏度干燥 8 小时后称重，所述第三温度级分(高熔点级分)占所述乙烯/ α 烯烃共聚物总重量的 2-8 重量%。

在本申请中，室温是指约 25℃。

根据本发明，本发明的所述乙烯/ α 烯烃共聚物包含乙烯与 α 烯烃的嵌段共聚物和乙烯与 α 烯烃的无规共聚物，其中乙烯与 α 烯烃的无规共聚物包括乙烯无规共聚弹性体和乙烯无规共聚线性低密度聚乙烯。所述乙烯与 α 烯烃的无规共聚物为主要组分；优选地，以所述乙烯/ α 烯烃共聚物的重量为基准(100wt%)，所述乙烯与 α 烯烃的无规共聚物的含量为 89-98wt%，和所述乙烯与 α 烯烃的嵌段共聚物的含量为 2-11wt%。在一些实施方案中，所述乙烯与 α 烯烃的嵌段共聚物的含量可以为 2-

10wt%, 2-9wt%或 2-8wt%。在本发明中, 所述乙烯与 α 烯烃的嵌段共聚物包含乙烯为主要成分的嵌段和 α 烯烃为主要成分的嵌段。在本发明中, 所述乙烯无规共聚线性低密度聚乙烯是本发明的所述乙烯/ α 烯烃共聚物通过结晶洗脱分级(CEF)分离得到的所述第三温度级分(即 > 80℃级分)通过在二甲苯中在室温浸泡 7 天、然后在二甲苯中在 85℃浸泡 2 天得到可溶级分(基本)被除去的第三温度级分(高熔点级分)。

在本发明中, 所述乙烯与 α 烯烃的嵌段共聚物的含量通过使用序列结构的比例通过如下公式计算:

$$W_{\text{嵌段共聚物}} = \frac{336 \times n_{\text{OOO}}}{336 \times n_{\text{OOO}} + 84 \times n_{\text{EEE}} + 168 \times (n_{\text{EEO}} + n_{\text{EOE}}) + 252 \times (n_{\text{OEO}} + n_{\text{OOE}})}$$

其中 n_{OOO} 、 n_{EEE} 、 n_{EEO} 、 n_{EOE} 、 n_{OEO} 和 n_{OOE} 分别是所述乙烯/ α 烯烃共聚物中 OOO、EEE、EEO、EOE、OEO、OOE 序列结构的摩尔百分含量, 其中 OOO、EEE、EEO、EOE、OEO、OOE 序列结构的总量为 100%, 其中表中 E 表示乙烯结构单元, O 表示 α 烯烃结构单元。在本发明中, 采用高温核磁碳谱方法测定以上序列结构。

根据本发明, 所述乙烯/ α 烯烃共聚物通过结晶洗脱分级(CEF)方法得到的所述第三温度级分(即 > 80℃级分)通过在二甲苯中在室温浸泡 7 天、然后在二甲苯中在 85℃浸泡 2 天得到可溶级分(基本)被除去的第三温度级分(高熔点级分)。所述可溶级分(基本)被除去的第三温度级分(高熔点级分)在结晶洗脱分级(CEF)过程中通过红外检测器检测共聚单体含量(即分子链中 1000 个碳原子中含有 $-\text{CH}_3$ 的量)。根据本发明, 所述可溶级分(基本)被除去的第三温度级分(高熔点级分)的共聚单体含量可以为 5 重量%至 25 重量%, 优选为 5.5 重量%至 22 重量%, 更优选为 6 重量%至 20 重量%。

本发明的所述乙烯/ α 烯烃共聚物中 OOO 序列结构的摩尔百分含量为 0.7%至 3.5%, 优选为 0.8%至 3.2%, 优选为 0.85%至 3.0%, 更优选为 0.9%至 2.8%; 其中所述乙烯/ α 烯烃共聚物中 EEE、EEO、OEO、EOE、OOE 和 OOO 序列结构的总量为 100%, 其中表中 E 表示乙烯结构单元, O 表示 α 烯烃结构单元。在本发明中, 采用高温核磁碳谱方法测定以上序列结构。

本发明还提供一种制备乙烯/ α 烯烃共聚物的方法, 所述方法包括: 在至少一个反应器中, 在至少一种催化剂存在下, 在溶液中进行乙烯与

α 烯烃的共聚合反应，得到所述乙烯/ α 烯烃共聚物；其中，在整个反应过程中，维持反应器内溶液中乙烯与 α 烯烃的摩尔浓度比在 0.6-2.2 之间；

所述催化剂包括：

- 5 A. 催化剂组分；
 B. 有机硼化合物；和
 C. 有机铝化合物；

所述催化剂组分为单茂金属催化剂前体与烷基铝化合物的预混物；

所述单茂金属催化剂前体包括通式为 $Cp'LMQ_2$ 的化合物，式中，

- 10 所述 Cp' 为任选取代的环戊二烯或其衍生物基团，优选选自取代或未取代的环戊二烯基、取代或未取代的茚基、以及取代或未取代的芴基中的一种或多种；当所述 Cp' 是取代的基团(即被取代基取代的基团)时，所述取代基选自 C_1 - C_{12} 的烷基、 C_1 - C_{12} 的烷氧基、 C_1 - C_{12} 的甲硅烷基、 C_6 - C_{12} 的芳基、 C_7 - C_{12} 的芳烷氧基、 C_2 - C_{12} 的炔基和 C_8 - C_{12} 的芳炔基中
15 的一种或多种，优选选自 C_1 - C_8 的烷基中的一种或多种，更优选选自 C_1 - C_6 的烷基中的一种或多种，进一步优选选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和异丁基中的一种或多种；

所述 L 为任选取代的苯酚类配体和磷亚胺类配体中的一种或多种；

所述 M 为选自第 IVB 族元素，优选为 Zr 和/或 Ti ，更优选为 Ti ；

- 20 所述 Q 各自独立地选自卤素和/或 C_1 - C_6 的烷基，优选为卤素和/或 C_1 - C_3 的烷基，更优选为氯和/或甲基。

根据本发明，优选地，维持反应器内溶液中乙烯与 α 烯烃的摩尔浓度比在 0.65-1.6 之间，优选在 0.8-1.4 之间。例如，可以维持乙烯与 α 烯烃的摩尔浓度比为 0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4 以及它们中任意两者之间的任意值，或维持在任意两者形成的范围内。

根据本发明，可以通过将烷基铝化合物预先与单茂金属催化剂前体接触形成本发明的催化剂组分，这在进行聚合反应时，具有增加聚合活性和改善共聚效果的优点。根据本发明，通过对乙烯与 α 烯烃浓度比的控制，可高产量制备高熔点高共聚单体含量的乙烯/ α 烯烃共聚物。

- 30 本发明的一个关键在于控制乙烯与 α 烯烃浓度比，并因此对二者各自在溶液中的浓度范围没有特别要求。根据本发明，反应器内溶液中乙烯的摩尔浓度可以为 0.05-10 mol/L，优选为 0.3-4 mol/L；和/或， α 烯

烃的摩尔浓度可以为 0.031-15.4 mol/L, 优选为 0.2-6.15 mol/L。例如, 反应器内溶液中乙烯的摩尔浓度可以为 0.05 mol/L, 0.10 mol/L, 0.15 mol/L, 0.20 mol/L, 0.25 mol/L, 0.30 mol/L, 0.35 mol/L, 0.40 mol/L, 0.45 mol/L, 0.50 mol/L, 0.55 mol/L, 0.60 mol/L, 0.65 mol/L, 0.70 mol/L, 0.75 mol/L, 0.80 mol/L, 0.85 mol/L, 0.90 mol/L, 0.95 mol/L, 1.0 mol/L, 1.5 mol/L, 2.0 mol/L, 2.5 mol/L, 3.0 mol/L, 3.5 mol/L, 4.0 mol/L, 4.5 mol/L, 5.0 mol/L, 5.5 mol/L, 6.0 mol/L, 6.5 mol/L, 7.0 mol/L, 7.5 mol/L, 8.0 mol/L, 8.5 mol/L, 9.0 mol/L, 9.5 mol/L, 10 mol/L, 或任何上述两个值组成的范围。例如, 反应器内溶液中 α 烯烃的摩尔浓度可以为 0.031 mol/L, 0.05 mol/L, 0.06 mol/L, 0.07 mol/L, 0.08 mol/L, 0.09 mol/L, 0.1 mol/L, 0.2 mol/L, 0.3 mol/L, 0.4 mol/L, 0.5 mol/L, 0.6 mol/L, 0.7 mol/L, 0.8 mol/L, 0.9 mol/L, 1 mol/L, 1.5 mol/L, 2 mol/L, 2.5 mol/L, 3 mol/L, 3.5 mol/L, 4 mol/L, 4.5 mol/L, 5 mol/L, 5.5 mol/L, 6 mol/L, 6.5 mol/L, 7 mol/L, 7.5 mol/L, 8 mol/L, 8.5 mol/L, 9 mol/L, 9.5 mol/L, 10 mol/L, 10.5 mol/L, 11 mol/L, 11.5 mol/L, 12 mol/L, 12.5 mol/L, 13 mol/L, 13.5 mol/L, 14 mol/L, 14.5 mol/L, 15 mol/L, 15.4 mol/L, 或任何上述两个值组成的范围。

在现有技术中通常一次性加入 α 烯烃, 这导致不能保证乙烯与 α 烯烃的摩尔浓度比始终保持在本申请要求的范围之内。不受任何理论束缚, 据信这导致不能得到本申请中的乙烯/ α 烯烃共聚物。

可以采用各种方式以实现乙烯/ α 烯烃浓度比的控制。在一些实施方案中, 例如, 乙烯持续进料并且 α 烯烃间歇进料。所述间歇进料是指 α 烯烃被分批次加入, 而分批的次数以保证前述浓度比为原则确定。例如, 根据一些实施方案, α 烯烃可以分 2 次、3 次、4 次、5 次或甚至更多次加入。在一些实施方案中, 可以根据总聚合时间等时间间隔分批加入 α 烯烃。例如, 如果总聚合时间是 30 分钟并且分三个批次加入 α 烯烃, 则在 0 分钟加入第一批次, 在第 10 分钟加入第二批次, 并在第 20 分钟加入第 3 批次。在一些实施方案中, 加入 α 烯烃的批次之间的时间间隔可以相同或不同。在本发明中, 如果分批次加入 α 烯烃, 则通常第一批次加入的 α 烯烃的量可以高于后续批次。在一些实施方案中, 第一批次加入的 α 烯烃的量可以占加入的 α 烯烃总量的 30%-90%, 例

如可以为 30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%或任何上述两个值组成的范围。

本领域技术人员可以合适地选择 α 烯烃间歇进料时间间隔以使得能够实现本申请所需要的乙烯与 α 烯烃的摩尔浓度比。在一些实施方案中，当 α 烯烃间歇进料时，时间间隔可以为 1-30 分钟，例如可以为 1-15 分钟。所述间歇进料的时间间隔是指上一次结束进料至下一次开始进料的时间间隔。所述时间间隔可以具体为 1 分钟、2 分钟、3 分钟、4 分钟、5 分钟、6 分钟、7 分钟、8 分钟、9 分钟、10 分钟、11 分钟、12 分钟、13 分钟、14 分钟、15 分钟、16 分钟、17 分钟、18 分钟、19 分钟、20 分钟，以及它们中任意两者之间的任意值。

在一些实施方案中，乙烯和 α 烯烃均持续进料从而实现所需的乙烯/ α 烯烃浓度比。本领域技术人员可以合适地选择乙烯和 α 烯烃的进料速率，以维持聚合的进行并实现本发明要求的乙烯/ α 烯烃浓度比。

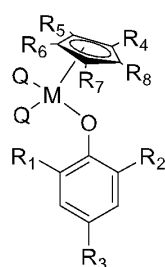
在本发明中，可以通过在不同的时间从聚合反应器中取出聚合溶液(其包含聚合物)样品并检测所述溶液样品从而确定溶液样品中聚合物的量(浓度)和聚合物中的共聚单体含量并根据聚合物的浓度、聚合物的结构和单体/共聚单体进料量来确定取样时聚合反应器内的溶液中的乙烯与 α 烯烃的浓度比。本领域技术人员可以合理地确定取样频率，只要能够满足本申请对乙烯与 α 烯烃浓度比的要求。

本领域技术人员可以合适地选择乙烯与 α 烯烃的共聚合反应的条件，包括例如反应器内的压力、聚合温度以及聚合时间等等。例如，本领域技术人员可以选择本领域中通常已知的用于在溶液中实施乙烯与 α 烯烃的共聚合来得到聚烯烃弹性体的聚合条件。

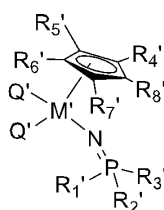
在一些实施方案中，本发明共聚合反应的条件可以包括下面这些。聚合压力可以为 0.1~10MPa，优选为 0.2~5MPa；聚合温度可以为 -30 °C ~160 °C，优选为 10 °C~120 °C；以及聚合时间可以为 1-300 分钟，优选 10-60 分钟。在一些实施方案中，聚合压力可以为 0.1MPa, 0.2MPa, 0.3MPa, 0.4MPa, 0.5MPa, 0.6MPa, 0.7MPa, 0.8MPa, 0.9MPa, 1MPa, 1.5MPa, 2MPa, 2.5MPa, 3MPa, 3.5MPa, 4MPa, 4.5MPa, 5MPa, 5.5MPa, 6MPa, 6.5MPa, 7MPa, 7.5MPa, 8MPa, 8.5MPa, 9MPa, 9.5MPa, 10MPa, 或任何上述两个值组成的范围。聚合温度可以为 -30 °C, -20 °C, -10 °C, 0 °C, 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C,

90 °C, 100 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C, 150 °C, 160 °C, 或任何上述两个值组成的范围。聚合时间可以为 1 分钟, 2 分钟, 3 分钟, 4 分钟, 5 分钟, 6 分钟, 7 分钟, 8 分钟, 9 分钟, 10 分钟, 20 分钟, 30 分钟, 40 分钟, 50 分钟, 60 分钟, 70 分钟, 80 分钟, 90 分钟, 100 分钟, 150 分钟, 200 分钟, 250 分钟, 300 分钟, 或任何上述两个值组成的范围。

根据本发明的一些实施方式, 在本发明的催化剂组分中, 所述单茂金属催化剂前体为式 I 所示化合物和式 II 所示化合物中的至少一种,



式 I



式 II

式 I 中, R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同, 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 的炔基; 优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同, 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_6 的直链或支链烷基、取代或未取代的 C_6 - C_8 的芳基、取代或未取代的 C_2 - C_8 的炔基; 例如, R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同, 可以独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、叔丁基乙炔基、三甲基硅基乙炔基、9-蒎炔基等;

式 I 中, R_4 - R_8 相同或不同, 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基, 并且 R_4 - R_8 中任意两个相邻的基团任选连接形成环例如形成五元或六元环; 优选地, R_4 - R_8 相同或不同, 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_6 的直链或支链烷基, 并且 R_4 - R_8 中任意两个相邻的基团任选连接形成环; 更优选地, R_4 - R_8 相同或不同, 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_4 的直链或支链烷基, 并且 R_4 - R_8 中任意两个相邻的基团可任选连接形成环; 例如 R_4 - R_8 相同或不同, 可以各自独立地选自: 氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔

丁基等;

式 I 中, 所述 M 为选自第 IVB 族的元素, 优选为 Zr 和/或 Ti, 更优选为 Ti; 所述 Q 各自独立地选自卤素和/或 C₁-C₆ 的烷基, 优选为卤素和/或 C₁-C₃ 的烷基, 更优选为氯和/或甲基;

- 5 式 II 中, R₁'、R₂'、R₃'相同或不同, 各自独立地选自取代或未取代的 C₁-C₂₀ 的直链或支链烷基、取代或未取代的 C₃-C₂₀ 的环烷基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 的芳基; 优选地, R₁'、R₂'、R₃'相同或不同, 各自独立地选自取代或未取代的 C₁-C₆ 的直链或支链烷基、取代或未取代的 C₃-C₆ 的环烷基、取代或未取代的 C₆-C₈ 的芳基; 例如, R₁'、R₂'、R₃'相同或不同, 可以独立地选自: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、苯基等;

- 式 II 中, R₄'-R₈'相同或不同, 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 的直链或支链烷基, 并且 R₄'-R₈'中任意两个相邻的基团任选连接形成环; 优选地, R₄'-R₈'相同或不同, 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C₁-C₆ 的直链或支链烷基, 并且 R₄'-R₈'中任意两个相邻的基团可任选连接形成环; 例如, R₄-R₈ 相同或不同, 可以各自独立地选自: 氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基等;

- 式 II 中, 所述 M'为选自第 IVB 族的元素, 优选为 Zr 和/或 Ti, 更优选为 Ti; 所述 Q'选自卤素和/或 C₁-C₆ 的烷基, 优选为卤素和/或 C₁-C₃ 的烷基, 更优选为氯和/或甲基。

- 在本发明中, 当 R₁-R₈ 和 R₁'-R₈'是取代的基团(即被取代基取代的基团)时, 所述取代基可以独立地选自卤素、C₁-C₁₂ 的烷基、C₁-C₁₂ 的烷氧基、C₁-C₁₂ 的甲硅烷基、C₆-C₁₂ 的芳基、C₇-C₁₂ 的芳烷氧基、C₂-C₁₂ 的炔基和 C₈-C₁₂ 的芳炔基中的一种或多种; 例如可以选自 C₁-C₈ 的烷基中的一种或多种, 例如可以选自 C₁-C₆ 的烷基中的一种或多种, 例如可以选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和异丁基中的一种或多种。

在本发明一些优选的实施方式中, 所述单茂金属催化剂前体包括下述前体 1-前体 11 中的至少一种:

- R₁=R₂=iPr, R₃=H, R₄-R₈=Me, M=Ti, Q=Cl(1);
- 30 R₁=R₂=iPr, R₃=H, R₄-R₈=H, M=Ti, Q=Cl(2);

R₁=R₂=iPr, R₃=H, R₅=R₆=R₇=H, R₄与 R₈成环且与环戊二烯基共同形成茚基(相当于 Cp'为茚基), M=Ti, Q=Cl(3);

$R_1=R_2=tBu$, $R_3=H$, $R_4-R_8=Me$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (4);

$R_1=R_2=H$, $R_3=H$, $R_4-R_8=Me$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (5);

$R_1=R_2=$ 三甲基硅基乙炔基, $R_3=tBu$, $R_4-R_8=Me$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (6);

$R_1=R_2=$ 叔丁基乙炔基, $R_3=H$, $R_4-R_8=Me$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (7);

5 $R_1=R_2=9$ -蒎炔基, $R_3=H$, $R_4-R_8=Me$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (8)。

$R_1'=R_2'=R_3'=tBu$, $R_4'-R_8'=H$, $M'=Ti$, $Q'=Cl$ (9);

$R_1'=R_2'=R_3'=tBu$, $R_4'-R_8'=Me$, $M'=Ti$, $Q'=Cl$ (10); 和

$R_1'=R_2'=R_3'=iPr$, $R_4'-R_8'=Me$, $M'=Ti$, $Q'=Cl$ (11)。

本发明中的单茂金属催化剂前体可以通过本领域公知的方法制备;
10 例如可以根据 CN112745365A、CN112745405A 或 CN112745444A 中公开的方法类似地制备。

本发明中的催化剂组分可以通过本领域公知的方法制备; 例如可以根据 CN112745365A、CN112745405A 或 CN112745444A 中公开的方法制备。

15 本发明方法中使用的所述烷基铝化合物可以是本领域中通常用于烯烃聚合或共聚的烷基铝化合物。在一些实施方案中, 根据本发明, 用于与单茂金属催化剂前体预混的所述烷基铝化合物的通式可以为 AlR'_3 , R' 为相同或不相同的 C_1-C_8 的烷基, 其中一个或两个烷基任选地被氯取代; 优选为三甲基铝、三乙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基
20 铝、氯化烷基铝、 $Al(n-C_6H_{13})_3$ 和 $Al(n-C_8H_{17})_3$ 中的一种或多种, 进一步优选为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝和三正己基铝中的一种或多种, 最优选为三异丁基铝。

根据本发明, 所述单茂金属催化剂前体与烷基铝化合物的预混物还可以包括溶剂。优选地, 所述单茂金属催化剂前体与烷基铝化合物的
25 预混物还包括溶剂。在一些实施方案中, 所述溶剂可以选自 C_6-C_{20} 芳烃和 C_4-C_{20} 的烷烃中的一种或多种; 优选为选自苯、甲苯、二甲苯、乙苯、己烷、庚烷、异丁烷和环己烷中的一种或多种。

根据本发明, 在所述单茂金属催化剂前体与烷基铝化合物的预混物包括溶剂时, 优选地, 所述预混物为均相溶液。

30 根据本发明, 在所述单茂金属催化剂前体与烷基铝化合物的预混物包括溶剂时, 所述预混物中所述单茂金属催化剂前体和所述烷基铝化合物的浓度之和(即总浓度)可以为 0.01-10 g/L, 优选为 0.1-3 g/L, 更

优选为 0.1-2 g/L。

根据本发明，优选地，所述烯烃聚合催化剂组分是通过将所述单茂金属催化剂前体与所述烷基铝化合物进行接触而得到的。

在本发明的一个优选的实施方式中，所述烯烃聚合催化剂组分可以同以下方式得到：将所述单茂金属催化剂前体与所述烷基铝化合物在溶剂中混合 0.5-30 min，优选混合 15-30 min。在一些实施方案中，优选地，可以将混合后得到的混合溶液静置 0.5-48 h，优选静置 0.5-24 h。在一个实施方案中，所述烯烃聚合催化剂组分通过包括以下方式获得：将所述单茂金属催化剂前体与所述烷基铝化合物在溶剂中混合 15-30 min，并优选地将混合后的混合溶液静置 0.5-24 h。

上述混合和静置可以例如在 0-60℃，例如 10-45℃下进行，优选在室温下进行。

在一些实施方案中，所述混合和静置在惰性气体的存在下进行。所述惰性气体包括，但不限于，氮气和稀有气体例如氦气、氖气和氩气中的一种或多种。

在一些实施方案中，催化剂组分的制备可以包括将单茂金属催化剂前体与烷基铝化合物分别加入溶剂中；在容器中加入单茂金属催化剂前体并然后加入烷基铝化合物的溶液；在容器中加入烷基铝化合物的溶液并然后加入单茂金属催化剂前体等等。

根据本发明，所述预混物中所述单茂金属催化剂前体与所述烷基铝化合物的摩尔比可以为 1: (2-200)，优选为 1: (2-100)，更优选为 1: (20-100)。

本发明方法中使用的所述有机硼化合物可以是本领域中通常用于烯烃聚合或共聚的有机硼化合物。在一些实施方案中，所述有机硼化合物可以选自氟有机硼化合物和/或氟有机硼酸盐化合物。

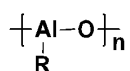
在一些实施方案中，所述氟有机硼化合物可以选自三(五氟苯基)硼和/或三[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼。

在一些实施方案中，所述氟有机硼酸盐化合物选自氟化芳基硼酸盐，优选选自 N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基四(五氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸锂、N,N-二甲基苯胺四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐和三苯基四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐中的一种或多种。

本发明方法中使用的作为催化剂组分 C 的所述有机铝化合物可以是本领域中通常用于烯烃聚合或共聚的有机铝化合物。在一些实施方案中，作为催化剂组分 C 的所述有机铝化合物可以选自烷基铝化合物和/或有机铝氧烷化合物。所述烷基铝化合物和有机铝氧烷化合物可以是通常用于烯烃聚合或共聚的那些。

在一些实施方案中，所述烷基铝化合物的通式可以为 AlR'_3 ， R' 为相同或不相同的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 的烷基，其中一个或两个烷基可以任选地被氯取代。在一些实施方案中，优选地，所述烷基铝化合物可以为三甲基铝、三乙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、氯化烷基铝、 $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$ 和 $\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$ 中的一种或多种，进一步优选为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝和三正己基铝中的一种或多种，最优选为三异丁基铝；

在一些实施方案中，所述有机铝氧烷化合物可以具有如下通式结构：



式中，R 选自 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 的烷基，优选为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基，更优选为甲基和/或异丁基。

本发明中，催化剂中的有机铝化合物(催化剂组分 C)与预混物中所用的烷基铝化合物可以为相同或不同的化合物。

根据本发明，以单茂金属催化剂前体计的催化剂组分(组分 A)、有机硼化合物(组分 B)和有机铝化合物(组分 C)的摩尔比可以为 1: (1-20): (50-3000)。在一些实施方案中，从进一步提高共聚性能、催化活性方面来考虑，以单茂金属催化剂前体计的催化剂组分、有机硼化合物和有机铝化合物的摩尔比可以为 1: (2-10): (100-500)。

不受理论限制，在反应过程中加入的所述助催化剂有机铝化合物可以与聚合反应混合物中的极性不纯物反应以防止催化剂减活化，也起到使催化剂烷基化的作用。有机硼化合物可以起到路易斯酸和质子酸的作用，使催化剂活化。

本发明对上述催化剂中的催化剂前体、硼化合物和烷基铝化合物加料顺序没有特别的限定，只要能够催化乙烯和 α 烯烃发生共聚反应。在一些实施方案中，根据本发明，所述催化剂中的组分 A、组分 B 和组分 C 可以顺序加入，可以同时加入，也可以先加入其中两者后再加

入另一种。在一些实施方案中，优选地，将组分 A 和组分 C 分开加入到聚合体系中。不受理论限制，通过将组分 A 和组分 C 分开添加到聚合体系中，具有降低杂质影响的优点。

根据本发明，所述共聚合反应在惰性溶剂中进行。可以使用本领域
5 中通常用于烯烃聚合或共聚的溶剂。在一些实施方案中，所述惰性溶剂可选自 C₆-C₂₀ 芳烃和 C₄-C₂₀ 的烷烃中的一种或多种，优选选自苯、甲苯、己烷和庚烷中的一种或多种。

本发明的乙烯/ α 烯烃共聚物的制备方法中，共聚反应还包括在聚合反应完成后加入终止剂，以使聚合反应终止，即，使活性中心失活。
10 对于终止剂没有特别的限定，可以为烯烃聚合领域中能够对活性聚合物链进行终止的各种终止剂。在一些实施方案中，所述终止剂例如可以为水、甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇中的一种或多种。

本发明还提供由上述方法制备得到的乙烯/ α 烯烃共聚物。

本发明的乙烯/ α 烯烃共聚物无不饱和双键，具有优异的耐候性和
15 耐化学性能；较强的剪切敏感性和高的熔体强度，易于加工应用，易于回收和循环利用。本发明的乙烯/ α 烯烃共聚物的可替代部分橡胶或者可用作热塑性弹性体，用于高性能薄膜、车用材料增韧改性、建筑、电子电器、日用品以及医疗器材等领域。

20 实施例

下面结合实施例对本发明作进一步说明，但本发明的范围并不局限于这些实施例。

如无特殊说明，本发明中所涉及的操作和处理方法均属于本领域常规方的操作和处理。

25 如无特殊说明，本发明中所采用的仪器均为本领域常规仪器。

本发明实施例中涉及的检测方法如下。

熔点(T_m)及结晶度

通过差示扫描量热仪(DSC 822e, METTLER TOLEDO)测得，升温速率和降温速率为 10℃/min，并在第二次扫描曲线上读取数据。

30 熔体流动速率(熔融指数, MFR)

采用意大利 Ceast 公司生产的 CEAST6942 型熔体流动速率仪按 GB/T 3682.2-2018 测定。温度为 190 °C，负荷为 2.16 kg。

聚合物的密度

采用密度梯度柱按照 GB/T 1033.2-2010 测量。

α -烯烃在聚合物中的含量

采用高温核磁碳谱测得。高温核磁碳谱采用 Bruker 400 核磁共振波谱仪，以 1,2,4 三氯苯作为溶剂，于 110℃ 进行测试得到测试结果。

聚合反应的活性

采用所得聚合物质量与催化剂金属摩尔量、反应时间的比值来表示，即活性=聚合物质量/(催化剂中金属摩尔量×反应时间)。

结晶洗脱分级(CEF)方法

10 将聚合物样品(20 mg)称重到样品小瓶中，并装载到聚合物 CEF 单元(西班牙 Polymer Char 公司型号 CEF 的仪器)的自动取样器上。用 6 mL 至 7 mL 的 1,2,4-三氯苯(TCB)填充小瓶，在 3 级摇动速率下加热到溶解温度(160℃)持续 2 小时。然后将溶液(0.5 mL)装载到 CEF 柱(两个 CEF 柱购自 Polymer Char 并串联安装)。在给定的稳定温度(130℃)下平衡 5 分钟后，使聚合物溶液在温度从所述稳定温度降到 30℃ 时结晶。在 30℃ 下平衡 10 分钟之后，将可溶级分在 30℃ 下洗脱 10 分钟，接着用 TCB 在从 30℃ 升到 130℃ 的温度下洗脱结晶的样品。在 150℃ 下在运行结束时清洗 CEF 柱 5 分钟。其他 CEF 运行条件如下：冷却速率为 0.5℃/分钟，结晶时的流速为 0.02 mL/min，加热速率为 1.0℃/min 且洗脱时的流速为 2.0 mL/min。淋洗的样品通过红外检测器 IR5 测定流出温度和共聚单体含量。

CEF 级分的 DSC 表征

将 CEF 分级得到的各级分晾干，并在真空烘箱中于 80 摄氏度干燥 8 小时，然后将固体称重，从而得到各级分的含量。

25 再通过 DSC(DSC 822e, METTLER TOLEDO)进行 DSC 测试。升温速率为 10℃/min，并记录第一次和第二次扫描曲线的数据。

在 DSC 测试前，将已真空干燥的级分 0.5g 在 10mL 二甲苯中室温浸泡 7 天，除去低熔点成分后晾干，并在真空下干燥后(真空烘箱中于 80 摄氏度干燥 8 小时)进行 DSC 表征。

30 低场核磁测试

时域 1H NMR T2 弛豫实验和自旋扩散实验均在 Bruker Minispec MQ-20 (F 系列)弛豫仪上完成。设备质子共振频率为 19.65 MHz，永磁

5 体温度一直保持在 40°C。射频脉冲 90°和 180°脉冲时间分别是 3.1 μs 和 6.2 μs, 接收器死时间是 9 μs, 停留时间设置为 0.64 μs。该核磁设备配备 10 mm 的温度探头, 利用 Bruker N2 VT 温度控制器实现对测试温度的准确调节, 精度为 ± 0.5°C。为保证温度的准确性, 在测试开始前已使用 PT100RTD 热电偶 (HH804U) 对设备温度进行了校准。在直径 9 mm 的核磁共振管中填充高度约 12 mm 的样品, 以保证测试样品处于该设备射频场最均匀的位置。

乙烯与 α 烯烃摩尔浓度比的确定

10 聚合过程中乙烯与 α 烯烃摩尔浓度比通过以下方式确定: 每间隔一段时间例如 2 分钟、5 分钟、10 分钟取出 10mL 溶液; 将取出的溶液倾倒入乙醇中得到聚合物, 将得到的聚合物在真空烘箱内于 80°C 干燥 8 小时后通过高温核磁碳谱测定共聚物中共聚单体的含量, 并进而得到共聚单体的消耗量; 根据溶液中聚合物的浓度、聚合物的结构和共聚单体进料量来确定 α 烯烃摩尔浓度, 进而确定共聚单体的补加量以保证
15 得到所需的乙烯与 α 烯烃摩尔浓度比。

实施例和对比例中使用的单茂金属催化剂前体的结构如下:

$R_1=R_2=iPr$, $R_3=H$, $R_4-R_8=Me$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (前体 1);

$R_1=R_2=iPr$, $R_3=H$, $R_4-R_8=H$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (前体 2);

20 $R_1=R_2=iPr$, $R_3=H$, $R_5=R_6=R_7=H$, R_4 与 R_8 成环且与环戊二烯基共同形成茚基, $M=Ti$, $Q=Cl$ (前体 3);

$R_1=R_2=tBu$, $R_3=H$, $R_4-R_8=Me$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (前体 4);

$R_1=R_2=H$, $R_3=H$, $R_4-R_8=Me$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (前体 5);

$R_1=R_2=三甲基硅基乙炔基$, $R_3=tBu$, $R_4-R_8=Me$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (前体 6);

25 $R_1=R_2=叔丁基乙炔基$, $R_3=H$, $R_4-R_8=Me$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (前体 7);

$R_1=R_2=9-蒎炔基$, $R_3=H$, $R_4-R_8=Me$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (前体 8)。

$R_1'=R_2'=R_3'=tBu$, $R_4'-R_8'=H$, $M'=Ti$, $Q'=Cl$ (前体 9);

$R_1'=R_2'=R_3'=tBu$, $R_4'-R_8'=Me$, $M'=Ti$, $Q'=Cl$ (前体 10);

30 $R_1'=R_2'=R_3'=iPr$, $R_4'-R_8'=Me$, $M'=Ti$, $Q'=Cl$ (前体 11)。

以下制备例中, 使用的各种试剂和反应物均为商购产品; 如需要, 进行本领域中已知的必要处理以满足反应的需要。

实施例 1

催化剂组分的制备在氮气保护的手套箱中进行,温度为室温(25℃)。称取 5 μmol 前体 1 粉末置于玻璃瓶中,滴加 0.2 mL 的浓度为 0.5 mol/L 的三异丁基铝的己烷溶液,再加入 4.8 mL 甲苯,并搅拌约 30min,得到橙红色的催化剂组分 1 甲苯溶液,并静置 24 h。

- 5 反应器为带搅拌器的 500 mL 反应釜。反应前进行常规的脱水脱氧处理,通入聚合级乙烯置换 3 遍。在反应釜中先加入 183.75 mL 精制甲苯(溶剂),再依次加入 0.75 mL 的浓度为 1 mol/L 的三异丁基铝的己烷溶液,12.5 mL 精制 1-辛烯,1 mL 的浓度为 5 mmol/L 的催化剂组分 1 甲苯溶液,2 mL 的浓度为 5 mmol/L 三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐的甲
10 苯溶液。反应器温度升至 30℃,连续通入乙烯,保持反应器压力 0.4 MPa,计时反应 10 min 后,再次加入 7.8 mL 精制 1-辛烯,总计时反应 20 min 后,第三次加入 6.5 mL 精制 1-辛烯。整个反应过程中,反应器内乙烯与 1-辛烯的摩尔浓度比始终保持在 1.1-1.3 之间。总计时反应 30 min 后停止乙烯进料,加入乙醇终止反应,降温至 20℃出料,加入至
15 三倍乙醇中,过滤,得到的聚合物在真空烘箱中于 80℃下干燥过夜,称重为 33.8 g。聚合活性为 $1.35 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{cat}) \cdot \text{h}^{-1}$,密度为 0.866 g/cm^3 ,辛烯质量含量为 40%,熔点为 119.5℃,结晶度为 5.314%,熔融指数为 15.1 g/10min。

- 对所得共聚物进行差示扫描量热仪测试,共聚物以 10℃/min 的速度
20 升温到 180℃,出现的熔融峰峰值记为 T_m ,稳定 10 分钟后以 10℃/min 的速度降温至 -50℃,再以 10℃/min 的速度升温到 T_1 ,稳定 10 分钟后以 10℃/min 的速度降温至 -50℃,出现结晶放热峰,峰值温度记为 T_2 。改变不同的起始降温温度 T_1 ,得到多组结晶曲线图,如图 1 所示。可以看出,当 T_1 温度落入 $T_m < T_1 \leq T_m + 20^\circ\text{C}$ 范围时, T_2 随着
25 T_1 的降低而升高,当 T_1 温度 $> T_m + 20^\circ\text{C}$ 时, T_2 随着 T_1 的降低而不变。

实施例 2

- 根据实施例 1 的方法进行聚合,不同之处在于:溶剂为 177.9 mL 己烷,三批 1-辛烯的加入量分别为 15.6 mL、7.8 mL、6.7 mL,整个反应过程中,反应器内乙烯与 1-辛烯的摩尔浓度比始终保持在 0.6-0.8 之间,浓度为 1 mol/L 的三异丁基铝的己烷溶液的加入量为 1.5 mL,浓度为 5 mmol/L 的三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液的加入量为 5
30 mL,反应器温度为 60℃。得到聚合物 27.1 g,聚合活性为 1.08×10^7

$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{cat})\cdot\text{h}^{-1}$, 密度为 0.861 g/cm^3 , 辛烯质量含量为 51 %, 熔点为 $110.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 结晶度为 0.186 %, 熔融指数为 382.4 g/10min 。

实施例 3

根据实施例 1 的方法进行聚合, 不同之处在于: 溶剂为 176.7 mL 己烷, 1-辛烯分两批加入, 加入量分别为 9.3 mL、4.5 mL, 第二次加入时间为计时 15 min 时, 整个反应过程中, 反应器内乙烯与 1-辛烯的摩尔浓度比始终保持在 0.8-1.0 之间, 总反应时间 30min, 浓度为 1 mol/L 的三异丁基铝的己烷溶液的加入量为 3 mL, 浓度为 5 mmol/L 的三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液的加入量为 10 mL, 反应器温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。得到聚合物 19.4 g, 聚合活性为 $7.76\times 10^6\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{cat})\cdot\text{h}^{-1}$, 密度为 0.862 g/cm^3 , 辛烯质量含量为 44 %, 熔点为 $120.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, 结晶度为 7.79 %, 熔融指数为 7.7 g/10min 。

实施例 4

根据实施例 1 的方法进行聚合, 不同之处在于: 聚合压力为 0.8 MPa , 甲苯加入量为 180.25 mL, 三批 1-辛烯的加入量分别为 16 mL、8.4 mL、7.5 mL, 整个反应过程中, 反应器内乙烯与 1-辛烯的摩尔浓度比始终保持在 1.9-2.1 之间, 加入 2 mL 的浓度为 5 mmol/L 的 N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液代替三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液。得到聚合物 35.8 g, 聚合活性为 $1.43\times 10^7\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{cat})\cdot\text{h}^{-1}$, 密度为 0.872 g/cm^3 , 辛烯质量含量为 36 %, 熔点为 $120.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 结晶度为 6.83 %, 熔融指数为 0.47 g/10min 。

实施例 5

根据实施例 1 的方法进行聚合, 不同之处在于: 溶剂为 188.75 mL 己烷, 聚合单体为 1-己烯, 分三批加入, 加入时间点与实施例 1 相同, 加入量分别为 10 mL、5.0 mL、4.5 mL, 整个反应过程中, 反应器内乙烯与 1-己烯的摩尔浓度比始终保持在 1.1-1.3 之间。得到聚合物 25.8 g, 聚合活性为 $1.03\times 10^7\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{cat})\cdot\text{h}^{-1}$, 密度为 0.866 g/cm^3 , 己烯质量含量为 35 %, 熔点为 $122.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, 结晶度为 4.30 %, 熔融指数为 0.77 g/10min 。

对所得共聚物进行差示扫描量热仪测试, 共聚物以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的速度升温到 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 出现的熔融峰峰值记为 T_m , 稳定 10 分钟后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的速度降温至 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的速度升温到 T_1 , 稳定 10 分钟后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的速度降温至 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 出现结晶放热峰, 峰值温度

记为 T_2 。改变不同的起始降温温度 T_1 ，得到多组结晶曲线图，如图 2 所示。可以看出，当 T_1 温度落入 $T_m < T_1 \leq T_m + 20$ °C 范围时， T_2 随着 T_1 的降低而升高，当 T_1 温度 $> T_m + 20$ °C 时， T_2 随着 T_1 的降低而不变。

实施例 6

- 5 根据实施例 1 的方法进行聚合，不同之处在于：溶剂为 181.15 mL 庚烷，聚合单体为 1-癸烯，分三批加入，加入时间点与实施例 1 相同，加入量分别为 15.1 mL、8.7 mL、7.5 mL，整个反应过程中，反应器内乙烯与 1-癸烯的摩尔浓度比始终保持在 1.1-1.3 之间。得到聚合物 38.3 g，聚合活性为 $1.53 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{cat}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，密度为 0.866 g/cm^3 ，癸烯质
10 量含量为 42 %，熔点为 124.2 °C，结晶度为 9.49 %，熔融指数为 22.9 g/10min。

- 对所得共聚物进行差示扫描量热仪测试，共聚物以 10 °C/min 的速度升温到 180 °C，出现的熔融峰峰值记为 T_m ，稳定 10 分钟后以 10 °C/min 的速度降温至 -50 °C，再以 10 °C/min 的速度升温到 T_1 ，稳定 10
15 分钟后以 10 °C/min 的速度降温至 -50 °C，出现结晶放热峰，峰值温度记为 T_2 。改变不同的起始降温温度 T_1 ，得到多组结晶曲线图，如图 3 所示。可以看出，当 T_1 温度落入 $T_m < T_1 \leq T_m + 20$ °C 范围时， T_2 随着 T_1 的降低而升高，当 T_1 温度 $> T_m + 20$ °C 时， T_2 随着 T_1 的降低而不变。

实施例 7

- 20 根据实施例 5 的方法进行聚合，不同之处在于：使用催化剂前体 3，1-己烯分三批加入，加入时间点与实施例 1 相同，加入量分别为 10 mL、1.3 mL、1.0 mL，整个反应过程中，反应器内乙烯与 1-己烯的摩尔浓度比始终保持在 1.1-1.3 之间。得到聚合物 5.25 g，聚合活性为 $2.10 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{cat}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，密度为 0.856 g/cm^3 ，己烯质量含量为 49 %，熔点
25 为 121.2 °C，结晶度为 0.17 %，熔融指数为 114.9 g/10min。

实施例 8

根据实施例 5 的方法进行聚合，不同之处在于：使用催化剂前体 9。

- 得到聚合物 38.9 g，聚合活性为 $1.56 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{cat}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，密度为
30 0.860 g/cm^3 ，己烯质量含量为 47 %，熔点为 124.8 °C，结晶度为 4.30 %，熔融指数为 153 g/10min。

实施例 9

根据实施例 1 的方法进行聚合，不同之处在于：使用催化剂前体 2，三批 1-辛烯的加入量分别为 12.5 mL、1.6 mL、1.3 mL，整个反应过程中，反应器内乙烯与 1-辛烯的摩尔浓度比始终保持在 1.1-1.2 之间，得到聚合物 7.44 g，聚合活性为 $2.98 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{cat}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，密度为 0.861 g/cm³，辛烯质量含量为 45%，熔点为 108.4 °C，结晶度为 0.492 %，熔融指数为 212 g/10min。

实施例 10

根据实施例 1 的方法进行聚合，不同之处在于：使用催化剂前体 4。

10 得到聚合物 35.7 g，聚合活性为 $1.43 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{cat}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，密度为 0.864 g/cm³，辛烯质量含量为 43%，熔点为 116 °C，结晶度为 2.38 %，熔融指数为 7.54 g/10min。

实施例 11

根据实施例 1 的方法进行聚合，不同之处在于：使用催化剂前体 5，三批 1-辛烯的加入量分别为 12.5 mL、1.0 mL、1.0 mL，整个反应过程中，反应器内乙烯与 1-辛烯的摩尔浓度比始终保持在 1.1-1.2 之间，得到聚合物 4.47 g，聚合活性为 $1.79 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{cat}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，密度为 0.862 g/cm³，辛烯质量含量为 45%，熔点为 90 °C，结晶度为 1.57 %，熔融指数为 93.8 g/10min。

20 实施例 12

根据实施例 9 的方法进行聚合，不同之处在于：使用催化剂前体 6。

得到聚合物 6.68 g，聚合活性为 $2.67 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{cat}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，密度为 0.868 g/cm³，辛烯质量含量为 39%，熔点为 122 °C，结晶度为 4.17 %，熔融指数为 3.12 g/10min。

实施例 13

根据实施例 9 的方法进行聚合，不同之处在于：使用催化剂前体 7。

30 得到聚合物 6.02 g，聚合活性为 $2.41 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{cat}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，密度为 0.866 g/cm³，辛烯质量含量为 41 %，熔点为 113 °C，结晶度为 2.38 %，熔融指数为 7.54 g/10min。

实施例 14

根据实施例 9 的方法进行聚合，不同之处在于：使用催化剂前体 8。

得到聚合物 8.74 g，聚合活性为 $3.50 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{cat}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，密度为 0.864 g/cm^3 ，辛烯质量含量为 43 %，熔点为 115.6°C ，结晶度为 1.68 %，熔融指数为 18.04 g/10min。

实施例 15

根据实施例 1 的方法进行聚合，不同之处在于：使用催化剂前体 10。

得到聚合物 41.9 g，聚合活性为 $1.68 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{cat}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，密度为 0.865 g/cm^3 ，辛烯质量含量为 42 %，熔点为 106°C ，结晶度为 3.46 %，熔融指数为 6.55 g/10min。

实施例 16

根据实施例 9 的方法进行聚合，不同之处在于：使用催化剂前体 11。

得到聚合物 7.76 g，聚合活性为 $3.1 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{cat}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，密度为 0.863 g/cm^3 ，辛烯质量含量为 43 %，熔点为 95°C ，结晶度为 0.667 %，熔融指数为 43.4 g/10min。

对比例 1

反应器为带搅拌器的 500 mL 反应釜。反应前进行常规的脱水脱氧处理，通入聚合级乙烯置换 3 遍。在反应釜中先加入 183.75 mL 精制甲苯，再依次加入 0.75 mL 的浓度为 1 mol/L 的三异丁基铝的己烷溶液，26.8 mL 精制 1-辛烯，1 mL 的浓度为 5 mmol/L 的 CGC-Ti 催化剂组分甲苯溶液，2 mL 的浓度为 5 mmol/L 三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液。反应器温度升至 30°C ，连续通入乙烯，保持反应器压力 0.4 MPa，计时反应 30 min 后停止乙烯进料，加入乙醇终止反应，降温至 20°C 出料，加入至三倍乙醇中，过滤，得到聚合物在真空烘箱中于 80°C 下干燥过夜，称重为 10.7 g，聚合活性为 $1.28 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{cat}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，密度为 0.869 g/cm^3 ，辛烯质量含量为 38 %，熔点为 57°C ，结晶度为 9.46 %，熔融指数为 1.26 g/10min。

对比例 2

采用实施例 1 的方法进行聚合，不同之处在于：一次性加入全部的 26.8 mL 精制 1-辛烯，反应初期，反应器内乙烯与 1-辛烯的摩尔浓

度比会低于 0.55。得到聚合物 28.8 g，聚合活性为 $1.15 \times 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{cat})\cdot\text{h}^{-1}$ ，密度 $<0.850 \text{ g/cm}^3$ ，辛烯质量含量为 60 %，未观察到明显熔点，结晶度无法计算，熔融指数为 93 g/10min。

实施例 17-18 和对比例 3

5 采用连续溶液聚合操作方法，将乙烯、1-辛烯、主催化剂溶液、三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液、三异丁基铝溶液连续通入 1.8 L 聚合釜中进行反应，乙烯和 1-辛烯的通入速度使得反应体系中二者的摩尔浓度比始终保持在 1.1-1.3；反应后溶液被收集在后处理罐中，罐内加入乙醇，反应结束后取 200 mL 胶液注入 600 mL 乙醇中将产品
10 析出，过滤，得到聚合物在真空烘箱中于 80 °C 下干燥过夜，进行产品表征，结果如表 1 所示。

表 1

编号	催化剂类型	聚合活性 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{cat})\cdot\text{h}^{-1}$	密度 g/cm^3	熔指 g/10min	共聚单 体含量 wt%	熔点 °C	结晶 度 %
实施 例 17	实施例 1 的催化剂 组分 1 甲苯溶液	1.21×10^7	0.868	3.45	39	126	1.47
实施 例 18	实施例 1 的催化剂 组分 1 甲苯溶液	1.09×10^7	0.865	12.4	41	125	1.87
对比 例 3	CGC-Ti	1.01×10^7	0.872	2.34	36	62	7.37

15 高温核磁碳谱测量

采用高温核磁方法测定实施例 2、17 和 18 以及对比例 3 的共聚物，并测定了 Dow 8150 和 CN110272515B 的实施例 1 的聚合物。测得的共聚物的结构数据如下表所示。表中 E 表示乙烯结构单元，O 表示 α 烯烃结构单元。

20

序列结构	质量含量 (总和为 1)		摩尔含量 (总和为 1)		摩尔含量(总和为 1)			摩尔含量(总和为 1)					
	E	O	E	O	EE	EO	OO	EEE	EEO	OEO	EOE	OOE	OOO
实施例 2	0.490	0.510	0.793	0.207	0.652	0.283	0.065	0.575	0.153	0.060	0.110	0.074	0.028
实施例 17	0.607	0.393	0.861	0.139	0.747	0.228	0.025	0.671	0.152	0.018	0.119	0.030	0.010
实施例 18	0.541	0.459	0.825	0.175	0.677	0.295	0.028	0.562	0.230	0.027	0.134	0.038	0.009
对比例 3	0.638	0.362	0.876	0.124	0.763	0.225	0.012	0.661	0.204	0.008	0.105	0.019	0.002
Dow 8150	0.615	0.385	0.865	0.135	0.743	0.243	0.014	0.641	0.205	0.019	0.112	0.019	0.004
CN110272515B 的 实施例 1 的聚合物	0.616	0.384	0.865	0.135	0.751	0.229	0.020	0.647	0.207	0.012	0.098	0.032	0.004

可以看出，本申请的共聚物中 OOO 序列结构的含量远高于对比例 3 的共聚物。

5 根据序列结构比例通过以下公式计算嵌段共聚物的含量：
$$W_{\text{嵌段共聚物}} = 336 \times n_{\text{OOO}} / [336 \times n_{\text{OOO}} + 84 \times n_{\text{EEE}} + 168 \times (n_{\text{EEO}} + n_{\text{EOE}}) + 252 \times (n_{\text{OEO}} + n_{\text{OOE}})]$$

其中 n_{OOO} 、 n_{EEE} 、 n_{EEO} 、 n_{EOE} 、 n_{OEO} 和 n_{OOE} 分别是 OOO、EEE、EEO、EOE、OEO、OOE 序列结构的摩尔百分含量。

10 计算得到的嵌段共聚物的含量见下表。

	实施例 2	实施例 17	实施例 18	对比例 3	Dow 8150	CN110272515B 的实施例 1 的 聚合物
$W_{\text{嵌段共聚物}}/\%$	6.9	2.7	2.4	0.6	1.1	1.1

低场核磁测试

采用低场核磁松弛试验对实施例 1 和实施例 17 的共聚物以及 POE
15 8150(DOW)和 HDPE(LyondellBasel 4261)的共混物进行了测定；结果示
于图 4a 和 4b 中。其中 POE-5 为实施例 1 的共聚物，HMPOE 为实施例
17 的共聚物。POE 8150 和 HDPE 的共混物是通过将 HDPE 和 POE

8150(按重量计 5:95)于 140℃度溶解在二甲苯中并混合均匀,再将溶液迅速倒入丙酮中析出得到的。图 4a 中的 121 是指样品升温熔化时刚刚达到 121℃时的测试结果, 121melt 是指降温结晶时刚刚到达 121℃时的测试结果。

- 5 松弛实验表明混合进来的 HDPE 不影响 POE 8150 的网络松弛行为,而本申请的共聚物中的高熔点组分的状态(熔融或结晶)显著影响体系的网络松弛行为,这说明本发明共聚物中的高熔点组分含有与 α 烯烃为主的分子嵌段相连的长序列乙烯嵌段(即高熔点组分中的高熔点乙烯嵌段与联排辛烯为主的分子嵌段化学连接,并不是以如同 POE 和 LLDPE 物理共混合的形式存在),这是因为 121 摄氏度时仍有部分聚乙烯链段未熔化,而这些未熔化的链段限制了聚合物分子链的运动能力。

图 5a-5c 示出了 LLDPE(DOW 2045G)、商业 POE 产品 LC670(LG)及其共混物的低场核磁松弛实验结果。LC670 和 LLDPE 的共混物是通过将 POELC670 和 LLDPE(按重量计 95:5)于 140℃度溶解在二甲苯中并混合均匀,再将溶液迅速倒入丙酮中析出得到的。

15 松弛实验结果表明对于 LLDPE/LC670 共聚物,LLDPE 不影响 LC670 的网络松弛行为。

图 6a-6c 分别示出了对比样品(CN110272515B 的实施例 1 的聚合物)、本发明的对比例 3 和本发明的对比例 1 的共聚物的低场核磁测试松弛实验结果。

结晶洗脱分级(CEF)测试

采用结晶洗脱分级(CEF)测试将共聚物 POE-1 和 POE-2 分别制得三个级分,即<40℃、40℃-80℃和>80℃的三个级分,并进行 DSC 表征。其中,共聚物 POE-1 为实施例 17 得到的共聚物,和共聚物 POE-2 为实施例 18 得到的共聚物。

小于 40 度的级分通过测试浓度进行含量计算,由仪器直接给出;40-80 度和大于 80 度的级分通过峰面积比值确定含量比,并根据小于 40 度的级分的含量由仪器给出各自含量。结晶洗脱分级(CEF)洗脱曲线在图 9 中示出。

30 结晶洗脱分级(CEF)测试的结果如下表所示。

样品	含量% <40°C	含量% 40°C-80°C	含量% >80°C
POE-1	88.8	7.1	4.1
POE-2	90.4	2.5	7.1

将 CEF 分离的各级分晾干，在真空烘箱中于 80 摄氏度干燥 8 小时，然后将固体称重，从而得到各级分的含量。

在 DSC 测试前，将已真空干燥的级分 0.5g 在 10mL 二甲苯中室温浸泡 7 天，除去低熔点成分后晾干，并在真空下干燥(真空烘箱中于 80 摄氏度干燥 8 小时)后进行 DSC 表征。

其中，图 7a 示出了 POE-1 的 40°C-80°C 级分的 DSC 曲线；图 7b 示出了 POE-1 的小于 40°C 级分的 DSC 曲线；图 7c 示出了 POE-1 的大于 80°C 级分的 DSC 曲线；图 7d 示出了 POE-2 的小于 40°C 级分的 DSC 曲线；图 7e 示出了 POE-2 的 40°C-80°C 级分的 DSC 曲线；和图 7f 示出了 POE-2 的大于 80°C 级分的 DSC 曲线。

对于 POE-1 和 POE-2 的大于 80°C 的级分，分别将其在二甲苯中室温浸泡 7 天、然后再用二甲苯在 85°C 浸泡 2 天。经过二甲苯的二次处理后可溶级分基本被除去，得到处理后的级分(高熔点级分)。所述高熔点级分在真空烘箱中于 80 摄氏度干燥 8 小时，含量分别为初始样品总质量的 4% 和 6%。所述高熔点级分的 DSC 曲线分别示于图 7g 和图 7h 中。

在图 7a-7h 的 DSC 图中，上部曲线为第一次扫描得到的图，和下部曲线为连续进行的第二次扫描得到的图。

20 CEF-IR 红外分析

采用 CEF-IR 对 POE-1 和 POE-2 的 >80°C 的级分进行表征。其中，共聚物 POE-1 为实施例 17 得到的共聚物，和共聚物 POE-2 为实施例 18 得到的共聚物。其中对于 POE-1 和 POE-2 的大于 80°C 的级分，分别将其在二甲苯中室温浸泡 7 天，然后用二甲苯在 85°C 浸泡 2 天，以将可溶级分基本被除去，得到处理后的 >80°C 的级分(高熔点级分)。所述高熔点级分在真空烘箱中于 80 摄氏度干燥 8 小时，然后对所述高熔点级分进行 CEF-IR 红外分析。图 8a 的横坐标为洗脱温度，纵坐标为红外吸收；曲线的峰代表熔点。图 8b 的横坐标为洗脱温度，纵坐标为

分子链中 1000 个碳原子中含有 $-\text{CH}_3$ 的量，其可以表示共聚单体单元的含量。

由图 8a 和图 8b 可以看出，本申请共聚物的所述高熔点级分通过 CEF-IR 分析得到的温度最高的峰的熔点和组成不同于嵌段共聚物 Infuse 9000(Dow Chemical)以及 LLDPE 2045G。本申请共聚物的所述高熔点级分通过 CEF-IR 分析得到的温度最高的峰的熔点高于嵌段共聚物 Infuse 9000，但与 LLDPE 2045G 的熔点相近；本申请共聚物的所述高熔点级分通过 CEF-IR 分析得到的温度最高的峰处的共聚物的共聚单体的含量在相等的洗脱温度低于嵌段共聚物 Infuse 9000，但高于 LLDPE 2045G。由图 8b 中给出的曲线得到实施例 17 的共聚物的所述高熔点级分通过 CEF-IR 分析得到的共聚单体含量为 6.4-9.6wt%，实施例 18 的共聚物的所述高熔点级分通过 CEF-IR 分析得到的共聚单体含量为 8-18.4wt%，而 Infuse 9000 的共聚单体含量为 21-48wt%，LLDPE 2045G 的共聚单体含量为 2-6.4wt%。

以上已经描述了本发明的各实施例，上述说明是示例性的，并非穷尽性的，并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下，对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明涉及一种乙烯/ α 烯烃共聚物及其制备方法。所述乙烯/ α 烯烃共聚物的 α -烯烃含量为大于或等于 30 wt%，密度为小于 0.875 g/cm^3 ，熔点为大于或等于 90°C ，且所述 α 烯烃为 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 的 α 烯烃。与常规聚烯烃弹性体相比，在相同共聚单体含量下，本发明的乙烯- α 烯烃共聚物具有更高的使用温度范围，并且适合在温度较高的环境下使用。

权 利 要 求

1. 一种乙烯/ α 烯烃共聚物，其特征在于，所述乙烯/ α 烯烃共聚物的 α -烯烃含量为大于或等于 30 wt%，密度为小于 0.875 g/cm³，熔点为
5 大于或等于 90 °C，且所述 α 烯烃为 C₃-C₂₀ 的 α 烯烃，优选地所述 α 烯烃为 C₃-C₁₀ 的 α 烯烃，更优选为选自丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和 1-癸烯中的一种或多种，还更优选为选自 1-己烯、1-辛烯和 1-癸烯中的一种或多种。

2. 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
10 烯烃共聚物的 α -烯烃含量为 30 wt%~55 wt%，密度为 0.850~0.875 g/cm³，熔点为 90~130 °C，结晶度在 0.05 %~15 %之间，优选为在 0.1 %~10 %之间，且在 190 °C、2.16 kg 载荷下的熔体流动速率>0.1 g/10min，优选为 0.2 g/10min 至 400g/10min。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的乙烯/ α 烯烃共聚物，其中，所述乙
15 烯/ α 烯烃共聚物具有以下特征：

在使用差示扫描量热仪测试时，所述乙烯/ α 烯烃共聚物在 90 °C~130 °C 之间存在熔融吸热峰；和/或，

在使用差示扫描量热仪测试时，共聚物以 10 °C/min 的速度升温到 180 °C，出现的熔融峰峰值记为 T_m，稳定 10 分钟后以 10 °C/min 的速
20 度降温至 -50 °C，再以 10 °C/min 的速度升温到 T₁，稳定 10 分钟后以 10 °C/min 的速度降温至 -50 °C，出现结晶放热峰，峰值温度记为 T₂；T₁、T_m 和 T₂ 满足：

i) 当 T_m < T₁ ≤ T_m+20 °C 时，T₂ 随着 T₁ 的降低而升高；

ii) 当 T₁ > T_m+20 °C 时，T₂ 随着 T₁ 的降低而不变。

25 4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的乙烯/ α 烯烃共聚物，其中，所述乙烯/ α 烯烃共聚物在通过结晶洗脱分级(CEF)测试方法得到的洗脱曲线上具有至少 2 个峰。

5. 根据权利要求 4 所述的乙烯/ α 烯烃共聚物，其中，所述乙烯/ α 烯烃共聚物具有以下特征：

30 通过结晶洗脱分级(CEF)测试方法得到第一温度级分、第二温度级分 and 第三温度级分，所述第一温度级分为 <40°C 级分，所述第二温度级分为 40-80°C 级分，所述第三温度级分为 >80°C 级分；其中，所述第一

温度级分的含量为 80-98 重量%，所述第二温度级分的含量为 1-10 重量%，和所述第三温度级分的含量为 1-10 重量%，基于所述乙烯/ α 烯烃共聚物的重量计。

6. 根据权利要求 5 所述的乙烯/ α 烯烃共聚物，其中，所述第一温度级分的 DSC 曲线上具有至少两个峰，所述第二温度级分的 DSC 曲线上具有至少三个峰，和所述第三温度级分的 DSC 曲线上具有至少两个峰。

7. 根据权利要求 6 所述的乙烯/ α 烯烃共聚物，其中，所述第一温度级分的 DSC 曲线上具有的至少两个峰中，最低熔点的峰对应的熔点低于 45°C，最高熔点的峰对应的熔点高于 80°C；

所述第二温度级分的 DSC 曲线上具有的至少三个峰中，最低熔点的峰对应的熔点低于 40°C，至少一个中间熔点的峰对应的熔点为 40-80°C，最高熔点的峰对应的熔点高于 80°C；

所述第三温度级分的 DSC 曲线上具有的至少两个峰中，最低熔点的峰对应的熔点低于 40°C，最高熔点的峰对应的熔点高于 80°C。

8. 根据权利要求 5-7 任一项所述的乙烯/ α 烯烃共聚物，其中，所述第三温度级分通过在二甲苯中在室温浸泡 7 天、然后在二甲苯中在 85°C 浸泡 2 天得到可溶级分(基本)被除去的第三温度级分，该可溶级分(基本)被除去的第三温度级分的量占所述乙烯/ α 烯烃共聚物总重量的 2-8 重量%；和/或

所述可溶级分(基本)被除去的第三温度级分在结晶洗脱分级(CEF)分析中通过红外检测方式得到的共聚单体含量为 5 重量%至 25 重量%，优选为 5.5 重量%至 22 重量%，更优选为 6 重量%至 20 重量%。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的乙烯/ α 烯烃共聚物，其中，所述乙烯/ α 烯烃共聚物含有乙烯与 α 烯烃的嵌段共聚物和乙烯与 α 烯烃的无规共聚物，且所述乙烯与 α 烯烃的无规共聚物为主要组分；优选地，以所述乙烯/ α 烯烃共聚物的重量为基准，所述乙烯与 α 烯烃的无规共聚物的含量为 89-98wt%，和所述乙烯与 α 烯烃的嵌段共聚物的含量为 2-11wt%。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的乙烯/ α 烯烃共聚物，其中，所述乙烯/ α 烯烃共聚物中 OOO 序列结构的摩尔百分含量为 0.7%至 3.5%，优选为 0.8%至 3.2%，优选为 0.85%至 3.0%，更优选为 0.9%至

2.8%；其中所述乙烯/ α 烯烃共聚物中 EEE、EEO、OEO、EOE、OOE 和 OOO 序列结构的总量为 100%，其中 E 表示乙烯结构单元，O 表示 α 烯烃结构单元。

11. 一种制备乙烯/ α 烯烃共聚物的方法，所述方法包括：在至少一个反应器中，在至少一种催化剂存在下，在溶液中进行乙烯与 α 烯烃的共聚合反应，得到所述乙烯/ α 烯烃共聚物；

其中，在整个反应过程中，维持反应器内溶液中乙烯与 α 烯烃的摩尔浓度比在 0.6-2.2 之间；

所述催化剂包括：

- 10 A. 催化剂组分；
B. 有机硼化合物；和
C. 有机铝化合物；

其中所述催化剂组分为单茂金属催化剂前体与烷基铝化合物的预混物；

- 15 其中所述单茂金属催化剂前体包括通式为 $\text{Cp}'\text{LMQ}_2$ 的化合物，式中，

所述 Cp' 为任选取代的环戊二烯或其衍生物基团，优选选自取代或未取代的环戊二烯基、取代或未取代的茚基、以及取代或未取代的芴基中的一种或多种；当所述 Cp' 包含取代基时，所述取代基选自 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 的烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 的烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 的甲硅烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 的芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ 的芳烷氧基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 的炔基和 $\text{C}_8\text{-C}_{12}$ 的芳炔基中的一种或多种，优选选自 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 的烷基中的一种或多种，更优选选自 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基中的一种或多种，进一步优选选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和异丁基中的一种或多种；

- 25 所述 L 为任选取代的苯酚类配体和磷亚胺类配体中的一种或多种；

所述 M 为选自第 IVB 族的元素，优选为 Zr 和/或 Ti，更优选为 Ti；

所述 Q 各自独立地选自卤素和/或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基，优选为卤素和/或 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 的烷基，更优选为氯和/或甲基。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其中，维持反应器内溶液中乙烯与 α 烯烃的摩尔浓度比在 0.65-1.6 之间，优选在 0.8-1.4 之间；和/或

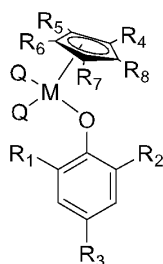
其中，反应器内的溶液中乙烯的摩尔浓度为 0.05-10 mol/L，优选为 0.3-4 mol/L；和/或 α 烯烃的摩尔浓度可以为 0.031-15.4 mol/L，优选

为 0.2-6.15 mol/L; 和/或

其中, 共聚合反应的条件包括: 聚合压力为 0.1~10MPa, 优选为 0.2~5MPa; 聚合温度为 -30 °C~160 °C, 优选为 10 °C~120 °C; 以及聚合时间为 1-300 分钟, 优选 10-60 分钟。

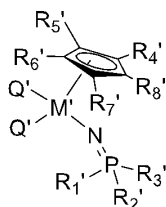
- 5 13. 根据权利要求 11-12 任一项所述的方法, 其中, 乙烯持续进料并且 α 烯烃间歇进料, 优选地, α 烯烃间歇进料的时间间隔为 1-15 分钟; 或者, 乙烯和 α 烯烃均持续进料。

14. 根据权利要求 11-13 任一项所述的方法, 其中, 所述单茂金属催化剂前体为式 I 所示化合物和式 II 所示化合物中的至少一种,



10

式 I



式 II

- 式 I 中, R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同, 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 的炔基; R_4 - R_8 相同或不同, 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基, 并且 R_4 - R_8 中任意两个相邻的基团可任选连接形成环;

式 I 中, 所述 M 为选自第 IVB 族的元素, 优选为 Zr 和/或 Ti, 更优选为 Ti; 所述 Q 各自独立地选自卤素和/或 C_1 - C_6 的烷基, 优选为卤素和/或 C_1 - C_3 的烷基, 更优选为氯和/或甲基;

- 20 式 II 中, R_1' 、 R_2' 、 R_3' 相同或不同, 各自独立地选自取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基; R_4' - R_8' 相同或不同, 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基, 并且 R_4' - R_8' 中任意两个相邻的基团可任选连接形成环;

- 25 式 II 中, 所述 M' 为选自第 IVB 族的元素, 优选为 Zr 和/或 Ti, 更优选为 Ti; 所述 Q' 各自独立地选自卤素和/或 C_1 - C_6 的烷基, 优选为卤素和/或 C_1 - C_3 的烷基, 更优选为氯和/或甲基;

优选地, 式 I 中, R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同, 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_6 的直链或支链烷基、取代或未取代的 C_6 - C_8 的芳基、取代或未取代的 C_2 - C_8 的炔基; R_4 - R_8 相同或不同, 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_6 的直链或支链烷基, 并且 R_4 - R_8 中任意两个相邻

5 的基团任选连接形成环;

更优选地, 式 I 中,

$R_1=R_2=iPr$, $R_3=H$, $R_4-R_8=Me$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (1);

$R_1=R_2=iPr$, $R_3=H$, $R_4-R_8=H$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (2);

$R_1=R_2=iPr$, $R_3=H$, $R_5=R_6=R_7=H$, R_4 与 R_8 成环且与环戊二烯基共
10 同形成茚基, $M=Ti$, $Q=Cl$ (3);

$R_1=R_2=tBu$, $R_3=H$, $R_4-R_8=Me$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (4);

$R_1=R_2=H$, $R_3=H$, $R_4-R_8=Me$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (5);

$R_1=R_2=$ 三甲基硅基乙炔基, $R_3=tBu$, $R_4-R_8=Me$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (6);

$R_1=R_2=$ 叔丁基乙炔基, $R_3=H$, $R_4-R_8=Me$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (7);

15 $R_1=R_2=9$ -蒎炔基, $R_3=H$, $R_4-R_8=Me$, $M=Ti$, $Q=Cl$ (8);

优选地, 式 II 中, R_1' 、 R_2' 、 R_3' 相同或不同, 各自独立地选自取代或未取代的 C_1 - C_6 的直链或支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_6 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_8 的芳基; R_4' - R_8' 相同或不同, 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_6 的直链或支链烷基, 并且 R_4' - R_8' 中任意两个相邻

20 的基团任选连接形成环;

更优选地, 式 II 中,

$R_1'=R_2'=R_3'=tBu$, $R_4'-R_8'=H$, $M'=Ti$, $Q'=Cl$ (9);

$R_1'=R_2'=R_3'=tBu$, $R_4'-R_8'=Me$, $M'=Ti$, $Q'=Cl$ (10);

$R_1'=R_2'=R_3'=iPr$, $R_4'-R_8'=Me$, $M'=Ti$, $Q'=Cl$ (11)。

25 15. 根据权利要求 11-14 任一项所述的方法, 其中, 所述烷基铝化合物的通式为 AlR'_3 , R' 为相同或不不同的 C_1 - C_8 的烷基, 其中一个或两个烷基任选地被氯取代; 优选为三甲基铝、三乙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、氯化烷基铝、 $Al(n-C_6H_{13})_3$ 和 $Al(n-C_8H_{17})_3$ 中的一种或多种, 进一步优选为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝和三正
30 己基铝中的一种或多种, 最优选为三异丁基铝; 和/或

其中, 所述预混物还包括溶剂, 所述溶剂选自 C_6 - C_{20} 芳烃和 C_4 - C_{20} 的烷烃中的一种或多种, 优选为苯、甲苯、二甲苯、乙苯、己烷、庚烷、

异丁烷和环己烷中的一种或多种；优选地，所述预混物为均相溶液；和/或

其中，所述催化剂组分是通过将所述单茂金属催化剂前体与所述烷基铝化合物进行接触而得到，优选地，将单茂金属催化剂前体与所述烷基铝化合物在溶剂中混合 0.5-30 min，优选混合 15-30 min 而得到所述催化剂组分，更优选地将混合后的混合溶液静置 0.5-48 h，进一步优选静置 0.5-24 h 而得到所述催化剂组分；和/或

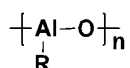
其中，所述预混物中所述单茂金属催化剂前体和所述烷基铝化合物的浓度之和为 0.01-10 g/L，优选为 0.1-3 g/L，更优选为 0.1-2 g/L；和/或其中，所述单茂金属催化剂前体与所述烷基铝化合物的摩尔比为 1: (2-200)，优选为 1: (2-100)，更优选为 1: (20-100)。

16. 根据权利要求 11-15 中任一项所述的方法，其中，所述有机硼化合物选自氟有机硼化合物和/或氟有机硼酸盐化合物；优选地，所述氟有机硼化合物选自三(五氟苯基)硼和/或三[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼；优选地，所述氟有机硼酸盐化合物选自氟化芳基硼酸盐，优选选自 N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基四(五氟苯基)硼酸盐、三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸锂、N,N-二甲基苯胺四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐和三苯基碳四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐中的一种或多种；和/或

20 其中，所述有机铝化合物选自烷基铝化合物和/或有机铝氧烷化合物；

优选地，所述烷基铝化合物的通式为 AlR'_3 ， R' 为相同或不不同的 C_1 - C_8 的烷基，其中一个或两个烷基任选地被氯取代；更优选为三甲基铝、三乙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、氯化烷基铝、 $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$ 和 $\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$ 中的一种或多种，进一步优选为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝和三正己基铝中的一种或多种，最优选为三异丁基铝；

优选地，所述有机铝氧烷化合物具有如下通式结构：



30 式中，R 选自 C_1 - C_{12} 的烃基，优选为 C_1 - C_6 的烷基，更优选为甲基和/或异丁基；和/或

其中，以单茂金属催化剂前体计的催化剂组分、有机硼化合物和有机铝化合物的摩尔比为 1: (1-20): (50-3000)，优选为 1: (2-10): (100-500)。

17. 根据权利要求 11-16 中任意一项所述的方法，其中，所述共聚合反应在惰性溶剂中进行，所述惰性溶剂选自 C₆-C₂₀ 芳烃和 C₄-C₂₀ 的烷烃中的一种或多种，优选选自苯、甲苯、己烷和庚烷中的一种或多种。

18. 根据权利要求 11-17 中任意一项所述的方法，其中，所述方法用于制备根据权利要求 1-10 中任一项所述的乙烯/ α 烯烃共聚物。

19. 由权利要求 11-18 中任一项所述的方法制备得到的乙烯/ α 烯烃共聚物。