



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108359036 B

(45)授权公告日 2020.07.24

(21)申请号 201710057280.3

C08F 4/70(2006.01)

(22)申请日 2017.01.26

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108359036 A

CN 105481998 A, 2016.04.13,
CN 102060944 A, 2011.05.18,
CN 105646756 A, 2016.06.08,
CN 1226256 A, 1999.08.18,
US 7271231 B2, 2007.09.18,
WO 2004007574 A1, 2004.01.22,
CN 105294778 A, 2016.02.03,
Ping Huo et al..Nickel(II) Complexes
with Three-Dimensional Geometry α -
Diimine.《Organometallics》.2013,第32卷(第8
期),

(43)申请公布日 2018.08.03

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

刘伟娇等.烯炔配位聚合催化剂的研究进
展.《高分子通报》.2010,(第6期),

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

审查员 张文娇

(72)发明人 高榕 周俊领 李岩 刘东兵
赖菁菁 傅捷

(74)专利代理机构 北京思创毕升专利事务所
11218

代理人 孙向民 廉莉莉

(51)Int.Cl.

C08F 210/02(2006.01)

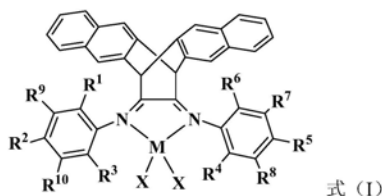
权利要求书3页 说明书12页

(54)发明名称

一种乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷的共聚方法

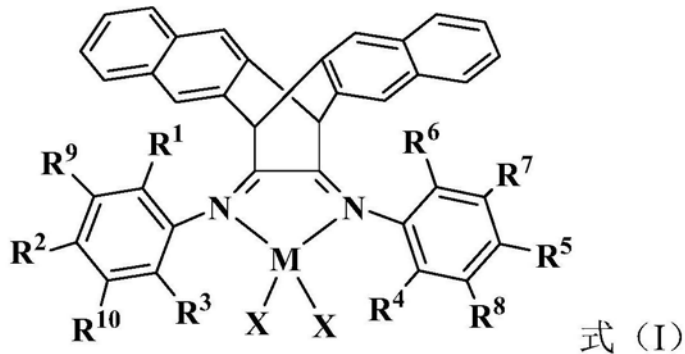
(57)摘要

本发明属于烯炔共聚反应领域,提供了一种
乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷的共聚方法,该方法
包括:在催化剂组合物的存在下,使乙烯与端烯
基硅烷/硅氧烷进行共聚反应,所述催化剂组
合物包含主催化剂、助催化剂和可选的链转移
剂,主催化剂选自式(I)所示配合物中的至少一
种,其中 $R^1 \sim R^{10}$ 各自独立地选自氢、饱和或不饱
和的烃基、炔氧基等;M选自VIII族金属,X为卤素;
所述助催化剂选自烷基铝氧烷、芳烃基硼等。本
发明的方法所采用的催化剂组合物在乙烯与端
烯基硅烷/硅氧烷共聚反应中具备较高的聚合活
性,能提高共聚单体、甲基在聚合物分子链上的
含量,具有广阔的工业应用前景。



式(I)

1. 一种乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷的共聚方法, 该方法包括: 在催化剂组合物的存在下, 使乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷进行共聚合反应, 其特征在于, 所述催化剂组合物包含主催化剂、助催化剂和可选的链转移剂, 其中, 所述主催化剂选自式 (I) 所示配合物中的至少一种:



式 (I) 中, $R^1 \sim R^{10}$ 相同或不同, 其中, R^2, R^5 和 $R^7 \sim R^{10}$ 各自独立地选自氢、饱和或不饱和的烷基、炔氧基或卤素; R^1, R^3, R^4 和 R^6 各自独立地选自饱和或不饱和的烷基、炔氧基或卤素; M 为镍, X 为卤素。

2. 根据权利要求 1 所述的共聚方法, 其中, 式 (I) 中, R^2, R^5 和 $R^7 \sim R^{10}$ 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{10}$ 的饱和或不饱和烷基、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷氧基或卤素; R^1, R^3, R^4 和 R^6 各自独立地选自 $C_1 \sim C_{10}$ 的饱和或不饱和烷基、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷氧基或卤素。

3. 根据权利要求 2 所述的共聚方法, 其中, R^2, R^5 和 $R^7 \sim R^{10}$ 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_6$ 的烷基、 $C_2 \sim C_6$ 的烯基、 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基或卤素; R^1, R^3, R^4 和 R^6 各自独立地选自 $C_1 \sim C_6$ 的烷基、 $C_2 \sim C_6$ 的烯基、 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基或卤素。

4. 根据权利要求 1 所述的共聚方法, 其中, 所述主催化剂选自以下配合物中的至少一种,

- 配合物 1: $R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = \text{Me}, R^2 = R^5 = \text{H}, X = \text{Br}$;
 配合物 2: $R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = \text{Et}, R^2 = R^5 = \text{H}, X = \text{Br}$;
 配合物 3: $R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = \text{iPr}, R^2 = R^5 = \text{H}, X = \text{Br}$;
 配合物 4: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = \text{Me}, X = \text{Br}$;
 配合物 5: $R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = \text{Me}, R^2 = R^5 = \text{Br}, X = \text{Br}$;
 配合物 6: $R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = \text{Me}, R^2 = R^5 = \text{Et}, X = \text{Br}$;
 配合物 7: $R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = \text{Et}, R^2 = R^5 = \text{Me}, X = \text{Br}$;
 配合物 8: $R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = \text{Et}, R^2 = R^5 = \text{Br}, X = \text{Br}$;
 配合物 9: $R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = \text{F}, R^2 = R^5 = \text{H}, X = \text{Br}$;
 配合物 10: $R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = \text{Cl}, R^2 = R^5 = \text{H}, X = \text{Br}$;
 配合物 11: $R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = \text{Br}, R^2 = R^5 = \text{H}, X = \text{Br}$;
 配合物 12: $R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = \text{Me}, R^2 = R^5 = \text{H}, X = \text{Cl}$;
 配合物 13: $R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = \text{Et}, R^2 = R^5 = \text{H}, X = \text{Cl}$;
 配合物 14: $R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = \text{iPr}, R^2 = R^5 = \text{H}, X = \text{Cl}$;
 配合物 15: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = \text{Me}, X = \text{Cl}$;
 配合物 16: $R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = \text{Me}, R^2 = R^5 = \text{Br}, X = \text{Cl}$;

配合物17: $R^1=R^3=R^4=R^6=Me, R^2=R^5=Et, X=Cl$;

配合物18: $R^1=R^3=R^4=R^6=Et, R^2=R^5=Me, X=Cl$;

配合物19: $R^1=R^3=R^4=R^6=Et, R^2=R^5=Br, X=Cl$;

配合物20: $R^1=R^3=R^4=R^6=F, R^2=R^5=H, X=Cl$;

配合物21: $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl, R^2=R^5=H, X=Cl$;

配合物22: $R^1=R^3=R^4=R^6=Br, R^2=R^5=H, X=Cl$;

且配合物1~22中, $R^7\sim R^{10}$ 均为氢。

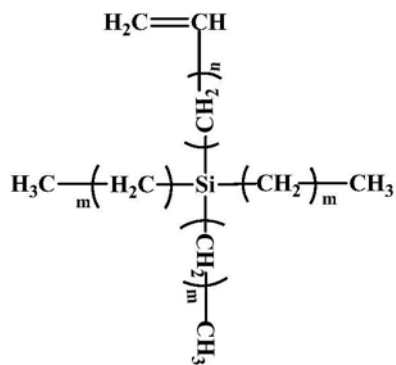
5. 根据权利要求1所述的共聚方法, 其中, 所述助催化剂选自烷基铝氧烷、芳烃基硼和硼酸盐中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的共聚方法, 其中, 所述链转移剂选自三烷基铝和/或二烷基锌。

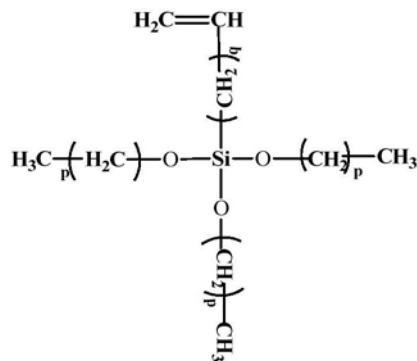
7. 根据权利要求5所述的共聚方法, 其中, 所述助催化剂中铝与所述主催化剂中M的摩尔比为(10~100000):1; 或所述助催化剂中硼与所述主催化剂中M的摩尔比为(0.01~1000):1。

8. 根据权利要求6所述的共聚方法, 其中, 所述链转移剂中铝与所述主催化剂中M的摩尔比为(1~10000):1; 或所述链转移剂中锌与所述主催化剂中M的摩尔比为(1~1000):1。

9. 根据权利要求1所述的共聚方法, 其中, 端烯基硅烷选自式(II)所示化合物中的至少一种, 端烯基硅氧烷选自式(III)所示化合物中的至少一种:



式(II)



式(III)

式(II)中, m, n 各自为0或正整数;

式(III)中, p, q 各自为0或正整数。

10. 根据权利要求9所述的共聚方法, 其中, 式(II)中, m, n 各自为0~20的整数;

式(III)中, p, q 各自为0~20的整数。

11. 根据权利要求1所述的共聚方法, 其中, 所述共聚反应的温度为-20℃至200℃; 乙烯的压力为1~1000atm。

12. 根据权利要求11所述的共聚方法, 其中, 所述共聚反应的温度为40~120℃。

13. 根据权利要求12所述的共聚方法, 其中, 所述共聚反应的温度为60~110℃。

14. 根据权利要求11所述的共聚方法, 其中, 所述乙烯的压力为1~200atm。

15. 根据权利要求1、9、10、11、12、13或14所述的共聚方法, 其中, 所述端烯基硅烷/硅氧烷的用量为0.01~3000mmol/L。

16. 根据权利要求15所述的共聚方法, 其中, 所述端烯基硅烷/硅氧烷的用量为0.1~1000mmol/L。

17. 根据权利要求1所述的共聚方法, 其中, 所述主催化剂的用量为0.00001~100mmol/

L。

18. 根据权利要求17所述的共聚方法,其中,所述主催化剂的用量为0.001~1mmol/L。

一种乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷的共聚方法

技术领域

[0001] 本发明属于烯烃共聚反应领域,具体地,涉及一种乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷的共聚方法。

背景技术

[0002] 含有乙烯基硅烷或硅氧烷衍生物基团的烯烃共聚物能应用于多个领域,如作为各种类型的电缆料、管材、粘合剂、衬垫和交联泡沫体使用。乙烯基硅烷类基团可通过两种方法链接在烯烃聚合物上:一种方法是在自由基引发剂催化下,使烯烃与乙烯基硅烷类化合物经高温、高压共聚形成(如US 3225018),这种聚合工艺类似于乙烯高压均聚,所得共聚物结构类似于低密度聚乙烯的结构;另一种方法是将一种烯丙基-或乙烯基-硅烷接枝到一种已存在的聚烯烃上(如US 3646155),接枝的优点在于,无论低密度聚乙烯、高密度聚乙烯都可以对其接枝,但缺点是接枝时大都需要另外使用自由基引发剂,这也使制备工艺变复杂。此外,自由基引发剂使用量太少会导致接枝量太低;自由基引发剂的使用量太多,则会导致聚合物过度交联。若能催化乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷基团配位聚合,则可以简化聚合工艺,并可控制端烯基硅烷/硅氧烷基团在聚合物链上的含量。

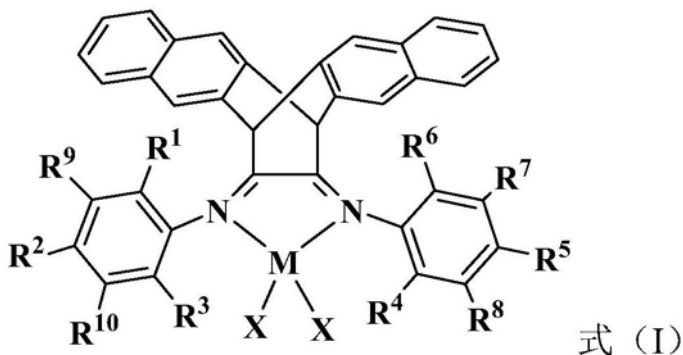
[0003] 目前,只有少量文献报导采用过渡金属配合物催化烯烃与含硅的极性单体(端烯基硅烷/硅氧烷)共聚。例如,专利文献WO 03/044066 A2公开了采用二齿或三齿配体的后过渡金属配合物可使乙烯与烯丙基-或乙烯基-硅烷共聚,然而,该方法需采用价格昂贵的改性甲基铝氧烷(MMAO)为助催化剂,并在较高乙烯聚合压力4.0~6.0MPa下聚合,所得聚合物的分子量和支化度均较低。Dalton Transaction,2015,44(47):20745-20752采用吡啶二亚胺铁系催化剂催化丙烯与含有硅的极性单体共聚,该方法仍需采用MMAO为助催化剂,需30℃甚至更低温度0℃聚合反应16小时,且聚合活性较低,而温度较高时,无法进行共聚反应。

发明内容

[0004] 为了解决现有技术存在的上述技术问题,本发明提供了一种乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷的共聚方法,该方法中的催化剂体系具有较高的聚合活性,且所得聚合物的分子量分布窄,聚合物的分子量和支化度可在较宽范围内调控。

[0005] 本发明提供了一种乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷的共聚方法,该方法包括:在催化剂组合物的存在下,使乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷进行共聚合反应,其中,所述催化剂组合物包含主催化剂、助催化剂和可选的链转移剂,所述主催化剂选自式(I)所示配合物中的至少一种:

[0006]



[0007] 式(I)中, $R^1 \sim R^{10}$ 相同或不同,各自独立地选自氢、饱和或不饱和的烃基、烃氧基或卤素;M选自VIII族金属,X为卤素。

[0008] 与常规采用二齿或三齿配体的后过渡金属配合物催化体系相比,本发明的方法采用的催化剂组合物在乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷的配位共聚反应中具备较高的聚合活性,能提高共聚单体在聚合物分子链上的含量,并能调控聚合物的分子量以及支化度,具有广阔的工业应用前景。

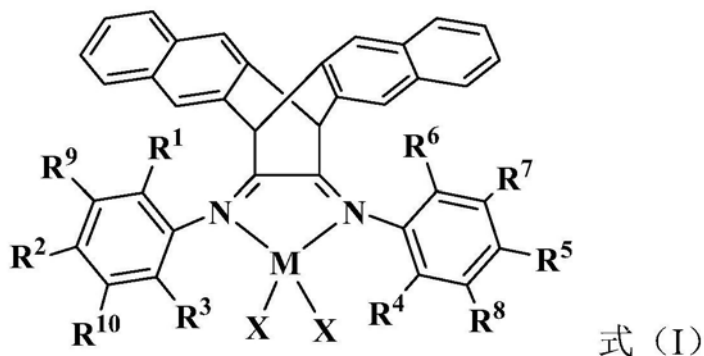
具体实施方式

[0009] 以下对本发明的具体实施方式进行详细描述。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。

[0010] 本发明提供了一种乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷的共聚方法,该方法包括:在催化剂组合物的存在下,使乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷(共聚单体)进行共聚反应,其中,所述催化剂组合物包含主催化剂、助催化剂和可选的链转移剂。

[0011] 所述主催化剂(即,单活性中心催化剂)选自式(I)所示配合物中的至少一种:

[0012]



[0013] 式(I)中, $R^1 \sim R^{10}$ 相同或不同,各自独立地选自氢、饱和或不饱和的烃基、烃氧基或卤素;M选自VIII族金属,X为卤素。

[0014] 所述卤素为F、Br、Cl或I。

[0015] 优选地, $R^1 \sim R^{10}$ 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{10}$ 的饱和或不饱和烃基、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷氧基或卤素。

[0016] $C_1 \sim C_{10}$ 的饱和或不饱和烃基具体包括 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 环烷基、 $C_2 \sim C_{10}$ 烯基、 $C_2 \sim C_{10}$ 炔基、 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基、 $C_7 \sim C_{10}$ 芳烷基等。

[0017] $C_1 \sim C_{10}$ 烷基是指 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链烷基或 $C_3 \sim C_{10}$ 的支链烷基,其非限制性实例包括:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊

基、正己基、正庚基、正辛基和正癸基。

[0018] $C_3 \sim C_{10}$ 环烷基的实例可以包括但不限于：环丙基、环戊基、环己基、4-甲基环己基、4-乙基环己基、4-正丙基环己基和4-正丁基环己基。

[0019] $C_6 \sim C_{10}$ 芳基的实例可以包括但不限于：苯基、4-甲基苯基和4-乙基苯基。

[0020] $C_2 \sim C_{10}$ 烯基的实例可以包括但不限于：乙烯基和烯丙基。

[0021] $C_2 \sim C_{10}$ 炔基的实例可以包括但不限于：乙炔基和炔丙基。

[0022] $C_7 \sim C_{10}$ 芳烷基的实例可以包括但不限于：苯基甲基、苯基乙基、苯基正丙基、苯基正丁基、苯基叔丁基和苯基异丙基。

[0023] $C_1 \sim C_{10}$ 烷氧基的非限制性实例包括：甲氧基、乙氧基、丙氧基等。

[0024] 更优选地， $R^1 \sim R^{10}$ 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_6$ 的烷基、 $C_2 \sim C_6$ 的烯基、 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基或卤素。

[0025] 式(I)中，M例如可以为镍、铁、钴、钯等，优选为镍。

[0026] 按照本发明的一种优选实施方式，所述主催化剂选自以下配合物中的至少一种，

[0027] 配合物1： $R^1=R^3=R^4=R^6=Me, R^2=R^5=H, X=Br$ ；

[0028] 配合物2： $R^1=R^3=R^4=R^6=Et, R^2=R^5=H, X=Br$ ；

[0029] 配合物3： $R^1=R^3=R^4=R^6=iPr, R^2=R^5=H, X=Br$ ；

[0030] 配合物4： $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=Me, X=Br$ ；

[0031] 配合物5： $R^1=R^3=R^4=R^6=Me, R^2=R^5=Br, X=Br$ ；

[0032] 配合物6： $R^1=R^3=R^4=R^6=Me, R^2=R^5=Et, X=Br$ ；

[0033] 配合物7： $R^1=R^3=R^4=R^6=Et, R^2=R^5=Me, X=Br$ ；

[0034] 配合物8： $R^1=R^3=R^4=R^6=Et, R^2=R^5=Br, X=Br$ ；

[0035] 配合物9： $R^1=R^3=R^4=R^6=F, R^2=R^5=H, X=Br$ ；

[0036] 配合物10： $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl, R^2=R^5=H, X=Br$ ；

[0037] 配合物11： $R^1=R^3=R^4=R^6=Br, R^2=R^5=H, X=Br$ ；

[0038] 配合物12： $R^1=R^3=R^4=R^6=Me, R^2=R^5=H, X=Cl$ ；

[0039] 配合物13： $R^1=R^3=R^4=R^6=Et, R^2=R^5=H, X=Cl$ ；

[0040] 配合物14： $R^1=R^3=R^4=R^6=iPr, R^2=R^5=H, X=Cl$ ；

[0041] 配合物15： $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=Me, X=Cl$ ；

[0042] 配合物16： $R^1=R^3=R^4=R^6=Me, R^2=R^5=Br, X=Cl$ ；

[0043] 配合物17： $R^1=R^3=R^4=R^6=Me, R^2=R^5=Et, X=Cl$ ；

[0044] 配合物18： $R^1=R^3=R^4=R^6=Et, R^2=R^5=Me, X=Cl$ ；

[0045] 配合物19： $R^1=R^3=R^4=R^6=Et, R^2=R^5=Br, X=Cl$ ；

[0046] 配合物20： $R^1=R^3=R^4=R^6=F, R^2=R^5=H, X=Cl$ ；

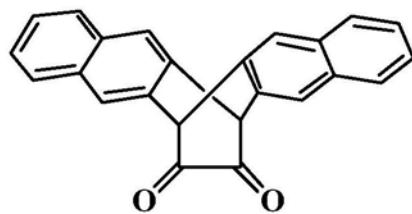
[0047] 配合物21： $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl, R^2=R^5=H, X=Cl$ ；

[0048] 配合物22： $R^1=R^3=R^4=R^6=Br, R^2=R^5=H, X=Cl$ ；

[0049] 且配合物1~22中， $R^7 \sim R^{10}$ 均为氢，M为镍。

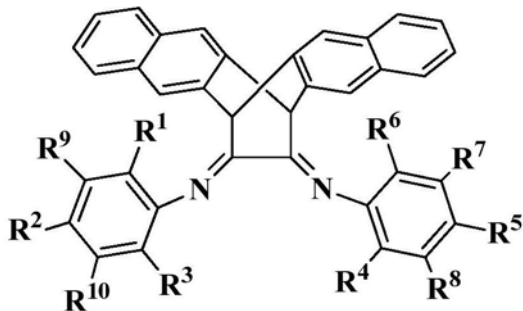
[0050] 本发明中，式(I)所示配合物可通过以下方法制备得到：

[0051] 1) 将式(I-I)所示的化合物A与苯胺或取代的苯胺在催化剂的作用下于溶剂中回流，制得式(I-II)所示的二亚胺配体化合物：



式 (I-I)

[0052]



式 (I-II)

[0053] 2) 将式 (I-II) 所示的二亚胺配体化合物与 MX_2 或 MX_2 衍生物进行配位反应, 得到式 (I) 所示配合物;

[0054] 其中, 对 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 以及 M 、 X 的描述与以上相同, 在此不再赘述。

[0055] 步骤 1) 中, 所述催化剂可选自对甲苯磺酸、乙酸和甲酸中的至少一种。所述溶剂可选自甲苯、甲醇、乙醇和乙腈中的至少一种。所述化合物 A 与苯胺或取代的苯胺的摩尔比为 1:2 至 1:10, 优选为 1:2 至 1:3。所述回流的温度为 $40 \sim 120^\circ\text{C}$, 优选为 $65 \sim 110^\circ\text{C}$; 所述回流的时间为 0.5~7 天, 优选为 1~2 天。优选所述催化剂的量为化合物 A 量的 0.01~20 mol%。

[0056] 所述的取代的苯胺上的取代基的限定如同 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$, 但 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 不同时为氢, 例如, 所述取代的苯胺可以为 2,6-甲基苯胺、2,6-二乙基苯胺、2,6-二异丙基苯胺、2,6-二甲基-4-溴-苯胺和 2,6-二氟苯胺中的一种或多种。

[0057] 步骤 2) 中, 所述二亚胺配体化合物与 MX_2 或 MX_2 衍生物 (如卤化镍或卤化镍衍生物) 的摩尔比可以为 1:1 至 1:1.2。所述卤化镍或卤化镍衍生物可选自 NiBr_2 、 NiCl_2 、(DME) NiBr_2 或 (DME) NiCl_2 , 其中, DME 为二甲醚的缩写。所述配位反应的温度可以为 $0 \sim 60^\circ\text{C}$, 反应时间为 0.5~12h。所述配位反应在无水无氧的条件下进行, 例如可在惰性气氛 (通常为氮气) 下进行。

[0058] 按照一种具体的实施方式, 所述配合物的合成可包括以下步骤:

[0059] a) 将化合物 A 和取代的苯胺以乙酸为催化剂在乙醇中回流 1 天, 过滤后除去溶剂, 剩余物用二氯甲烷溶解, 过碱性氧化铝柱子, 用石油醚/乙酸乙酯 (20:1) 淋洗, 第二流分为产物, 除去溶剂得到黄色固体; 或者

[0060] b) 将化合物 A 和取代的苯胺在甲苯中以对甲基苯磺酸为催化剂回流 1 天, 反应液蒸干后, 剩余物用二氯甲烷溶解, 过碱性氧化铝柱子, 用石油醚/乙酸乙酯 (20:1) 淋洗, 第二流分为产物, 除去溶剂得到黄色固体;

[0061] 上述黄色固体通过核磁、红外和元素分析表征确定为所述二亚胺配体化合物;

[0062] c) 在惰性气体保护下, 将 (DME) NiCl_2 或 (DME) NiBr_2 的二氯甲烷溶液按摩尔比 (1:1 至 1:1.2) 滴加到二亚胺配体化合物的溶液中, 室温搅拌, 析出沉淀, 过滤用乙醚洗涤后真空干燥, 所得产物用元素分析、红外表征确定为式 (I) 所示配合物。

[0063] 另外, 以下实施例涉及的配合物均参照上述合成方法采用相应的原料制备得到,

本发明不再赘述。

[0064] 本发明中,所述助催化剂可以为烯烃配位聚合反应中的常规选择。优选情况下,所述助催化剂选自烷基铝氧烷、芳烃基硼和硼酸盐中的至少一种。

[0065] 所述烷基铝氧烷例如选自甲基铝氧烷(MAO)和/或改性甲基铝氧烷(MMAO)。

[0066] 更优选地,所述助催化剂为甲基铝氧烷,这样不仅使催化剂组合物具有较高的共聚活性,还能降低原料成本。

[0067] 所述芳烃基硼为取代或未取代的苯基硼,更优选为三五氟苯基硼。

[0068] 所述硼酸盐优选为N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐和/或四(五氟苯基)硼酸三苯基甲基盐。

[0069] 所述催化剂组合物中,助催化剂中铝与所述主催化剂中M(例如镍)的摩尔比可以为(10~100000):1,优选为(10~10000):1,更优选为(100~5000):1;或所述助催化剂中的硼与所述主催化剂中M的摩尔比可以为(0.01~1000):1,优选为(0.1~100):1。

[0070] 按照本发明,链转移剂的选择和加入量可控制所得聚合物的分子量,实现聚合物的分子量在较宽范围内的调控。本发明对所述链转移剂的种类没有特别限定,可根据过渡金属M的种类进行选择。

[0071] 按照一种实施方式,所述链转移剂选自三烷基铝和/或二烷基锌。

[0072] 优选地,所述链转移剂选自三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、二甲基锌和二乙基锌中的至少一种。

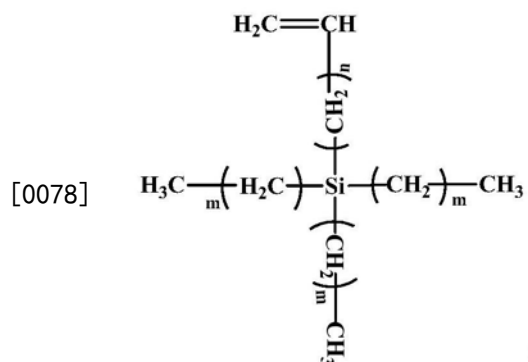
[0073] 在该实施方式中,所述链转移剂中铝与所述主催化剂中M的摩尔比可以为(1~10000):1,优选为(1~1000):1;或所述链转移剂中锌与所述主催化剂中M的摩尔比为(1~1000):1。

[0074] 本发明的共聚方法可以以下述方式进行:在有机溶剂的存在下,在无水无氧条件下,将所述催化剂组合物与乙烯、端烯基硅烷/硅氧烷接触。其中,所述主催化剂和助催化剂等催化剂组分可分别加入反应器,也可以将各组分预先混合后再加入反应器,对于添加顺序或混合的条件没有特殊限制。

[0075] 所述有机溶剂可选自C₃~C₂₀的烃类溶剂,其具体实例包括丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷、甲苯、二甲苯等。优选所述有机溶剂为甲苯和/或己烷。

[0076] 本发明中,“端烯基”包括乙烯基、α-烯烷基,且基团上的双键位于分子链的一端部。“端烯基硅烷/硅氧烷”是指“端烯基硅烷”和/或“端烯基硅氧烷”。

[0077] 具体地,端烯基硅烷选自式(II)所示化合物中的至少一种:

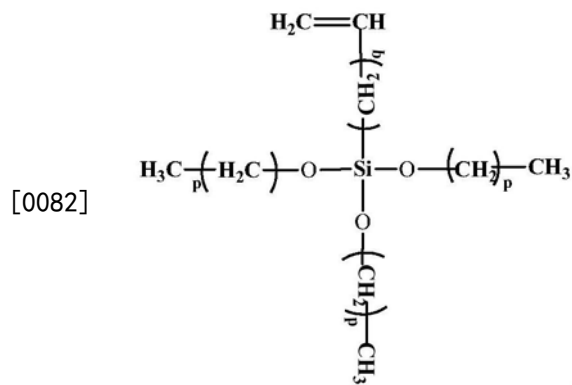


式(II)

[0079] 其中,m、n各自为0或正整数,各自优选为0~20的整数。

[0080] 所述端烯基硅烷的非限制实例包括：乙烯基三甲基硅烷、乙烯基三乙基硅烷、烯丙基三乙基硅烷、烯丙基三正丁基硅烷、7-辛烯基三甲基硅烷等。

[0081] 按照本发明，端烯基硅氧烷选自式 (III) 所示化合物中的至少一种：



[0083] 其中，p、q各自为0或正整数，各自优选为0~20的整数。

[0084] 所述端烯基硅氧烷的非限制实例包括：乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、7-辛烯基三甲氧基硅烷等。

[0085] 按照本发明的共聚方法，所述端烯基硅烷/硅氧烷的用量为0.01~3000mmol/L，优选为0.1~1000mmol/L，更优选为1~500mmol/L。

[0086] 按照本发明，所述主催化剂的用量可以0.00001~10mmol/L，优选为0.0001~1mmol/L，更优选为0.001~0.5mmol/L。

[0087] 本发明中，“mmol/L”是指物料在反应器中的浓度。

[0088] 按照本发明，所述共聚反应的温度可以在较大范围内进行选择，例如可以为-20℃至200℃，优选为40~120℃，更优选为60~110℃。

[0089] 本发明对所述共聚反应的压力没有特别地限制，只要能使单体进行配位共聚反应即可。从降低成本以及简化聚合工艺的角度出发，在反应器中，优选乙烯的压力1~1000atm，进一步优选为1~200atm，更优选为1~50atm。

[0090] 本发明方法中的催化剂组合物能够高活性地催化单体进行共聚反应，因此反应可在短时间内完成，所述共聚反应的时间可以为10~120min，优选为20~50min。

[0091] 另外，在达到所述共聚反应的时间后，本发明的方法还包括采用终止剂终止该反应，所述终止剂可以为配位聚合常规选用的水、醇、酸和胺等含活泼氢的化合物。在一种实施方式中，所述终止剂可以为5~20体积%的盐酸酸化的甲醇或乙醇溶液，即醇/浓盐酸=95/5~80/20(体积比)。

[0092] 本发明的方法采用的配合物可在较低压力下，与助催化剂结合使用实现乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷的共聚反应，所述催化剂组合物即使在高温(例如90℃以上)仍能保持较高的催化活性，即将共聚单体成功引入到聚合物分子链上；该方法可实现对聚合物分子量和支化度的调控，且聚合物的分子量分布窄，可用于制备不同物理性质的乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷的共聚物。

[0093] 下面通过实施例详细说明本发明，但本发明不受实施例的限制。

[0094] 以下实施例和对比例中，

[0095] 采用PANalytical公司Axios-Advanced型X射线荧光光谱分析聚合物中Si元素的

相对含量,其中, Si含量越高,共聚单体的含量越高;

[0096] 采用 ^{13}C NMR谱测试聚合物中的甲基含量:在400MHz Bruker Avance 400核磁共振波谱仪上,利用10mm PASEX 13探针,在120°C以1,2,4-三氯苯溶解聚合物样品进行分析测试得到,其中,甲基含量越高,聚合物的支化度越高;

[0097] 聚合物的分子量及分子量分布PDI ($\text{PDI} = \text{Mw}/\text{Mn}$) 采用PL-GPC220以三氯苯为溶剂在150°C下的测定(标样:PS,流速:1.0mL/min,柱子:3×Plgel 10um M1×ED-B 300×7.5nm)。

[0098] 实施例1

[0099] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130°C连续干燥6hrs,趁热抽真空并用 N_2 气置换3次;加入8.7mg (10 μmol) 配合物3,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使 $\text{Al}/\text{Ni} = 1000$,5mL烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol),在70°C下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0100] 实施例2

[0101] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130°C连续干燥6hrs,趁热抽真空并用 N_2 气置换3次;加入8.7mg (10 μmol) 配合物3,然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使 $\text{Al}/\text{Ni} = 1000$,5mL烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol),在100°C下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0102] 实施例3

[0103] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130°C连续干燥6hrs,趁热抽真空并用 N_2 气置换3次;加入8.7mg (10 μmol) 配合物3,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使 $\text{Al}/\text{Ni} = 1000$,10mL烯丙基三甲氧基硅烷(57.4mmol),在70°C下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0104] 实施例4

[0105] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130°C连续干燥6hrs,趁热抽真空并用 N_2 气置换3次;加入8.7mg (10 μmol) 配合物3,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使 $\text{Al}/\text{Ni} = 1000$,加入0.2mL二乙基锌(1mol/L的己烷溶液),使 $\text{Zn}/\text{Ni} = 20$,5mL烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol),在70°C下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0106] 实施例5

[0107] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130°C连续干燥6hrs,趁热抽真空并用 N_2 气置换3次;加入8.7mg (10 μmol) 配合物3,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使 $\text{Al}/\text{Ni} = 1000$,加入0.5mL二乙基锌(1mol/L的己烷溶液),使 $\text{Zn}/\text{Ni} = 50$,5mL烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol),在70°C下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0108] 实施例6

[0109] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气置换3次;加入8.1mg (10μmol) 配合物2,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使Al/Ni=1000,5mL烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol),在70℃下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0110] 实施例7

[0111] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气置换3次;加入8.1mg (10μmol) 配合物2,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使Al/Ni=1000,加入0.5mL二乙基锌(1mol/L的己烷溶液),使Zn/Ni=50,5mL烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol),在70℃下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0112] 实施例8

[0113] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气置换3次;加入7.6mg (10μmol) 配合物1,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使Al/Ni=1000,5mL烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol),在70℃下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0114] 实施例9

[0115] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气置换3次;加入9.7mg (10μmol) 配合物8,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使Al/Ni=1000,5mL烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol),在70℃下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0116] 实施例10

[0117] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气置换3次;加入7.8mg (10μmol) 配合物14,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使Al/Ni=1000,5mL烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol),在70℃下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0118] 实施例11

[0119] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气置换3次;加入8.7mg (10μmol) 配合物3,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使Al/Ni=1000,5mL 7-辛烯基三甲氧基硅烷(17.8mmol),在70℃下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0120] 实施例12

[0121] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气

置换3次;加入8.7mg (10 μ mol) 配合物3,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使Al/Ni=1000,加入0.2mL二乙基锌(1mol/L的己烷溶液),使Zn/Ni=20,5mL 7-辛烯基三甲氧基硅烷(17.8mmol),在70 $^{\circ}$ C下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0122] 实施例13

[0123] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130 $^{\circ}$ C连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气置换3次;加入8.7mg (10 μ mol) 配合物3,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使Al/Ni=1000,加入0.5mL二乙基锌(1mol/L的己烷溶液),使Zn/Ni=50,5mL 7-辛烯基三甲氧基硅烷(17.8mmol),在70 $^{\circ}$ C下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0124] 实施例14

[0125] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130 $^{\circ}$ C连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气置换3次;加入8.7mg (10 μ mol) 配合物3,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使Al/Ni=1000,5mL乙烯基三甲氧基硅烷(31.6mmol)。在70 $^{\circ}$ C下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0126] 实施例15

[0127] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130 $^{\circ}$ C连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气置换3次;加入8.7mg (10 μ mol) 配合物3,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使Al/Ni=1000,5mL烯丙基三甲基硅烷(22.1mmol),在70 $^{\circ}$ C下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0128] 实施例16

[0129] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130 $^{\circ}$ C连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气置换3次;加入8.7mg (10 μ mol) 配合物3,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使Al/Ni=1000,加入0.5mL二乙基锌(1mol/L的己烷溶液),使Zn/Ni=50,5mL烯丙基三甲基硅烷(22.1mmol),在70 $^{\circ}$ C下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0130] 实施例17

[0131] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130 $^{\circ}$ C连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气置换3次;加入8.7mg (10 μ mol) 配合物3,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使Al/Ni=1000,5mL烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol),在40 $^{\circ}$ C下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0132] 实施例18

[0133] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130 $^{\circ}$ C连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气

置换3次;加入8.7mg (10 μ mol) 配合物3,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使Al/Ni=1000,5mL烯丙基三甲氧基硅烷 (28.7mmol),在120 $^{\circ}$ C下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0134] 实施例19

[0135] 将装有机械搅拌的1L不锈钢反应釜在130 $^{\circ}$ C连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气置换3次;加入8.7mg (10 μ mol) 配合物3,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,加入5mL N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液 (2mmol/L的甲苯溶液),使Ni/B=1,5mL烯丙基三甲氧基硅烷 (28.7mmol),在70 $^{\circ}$ C下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0136] 对比例1

[0137] 将装有机械搅拌的1L不锈钢反应釜在130 $^{\circ}$ C连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气置换3次;加入6.6mg (10 μ mol) 对比催化剂A (配合物A,结构如式 (IV) 所示),然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使Al/Ni=1000,5mL烯丙基三甲氧基硅烷 (28.7mmol),在70 $^{\circ}$ C下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和,仅有少量聚合物生成,聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0138]



式 (IV)

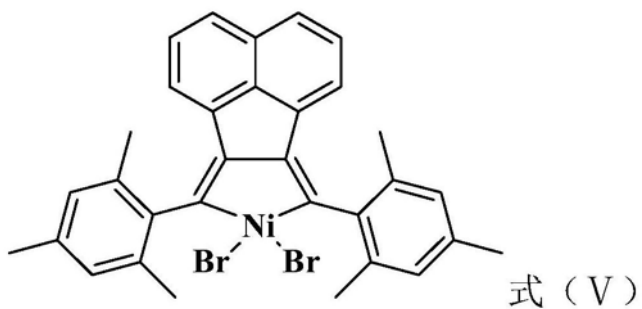
[0139] 对比例2

[0140] 将装有机械搅拌的1L不锈钢反应釜在130 $^{\circ}$ C连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气置换3次;加入6.6mg (10 μ mol) 对比催化剂A,然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使Al/Ni=1000,5mL乙烯基三甲氧基硅烷 (28.7mmol),在70 $^{\circ}$ C下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和,没有聚合物生成。

[0141] 对比例3

[0142] 将装有机械搅拌的1L不锈钢反应釜在130 $^{\circ}$ C连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气置换3次;加入6.3mg (10 μ mol) 对比催化剂B (配合物B,结构如式 (V) 所示),然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯,再加入6.5mL甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液),使Al/Ni=1000,5mL烯丙基三甲氧基硅烷 (28.7mmol),在70 $^{\circ}$ C下,保持10atm的乙烯压力,搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中和,没有聚合物生成。

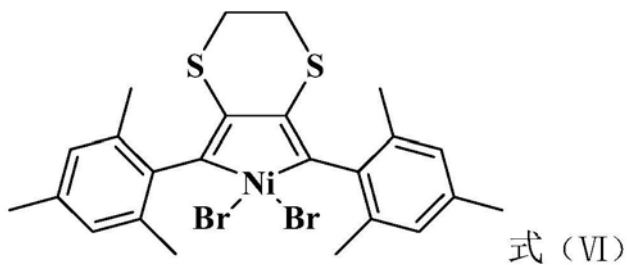
[0143]



[0144] 对比例4

[0145] 将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N₂气置换3次;加入6.0mg (10μmol) 对比催化剂C (配合物C, 结构如式(VI)所示), 然后再抽真空并用乙烯置换3次;注入500mL的甲苯, 再加入6.5mL甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/L的甲苯溶液), 使Al/Ni=1000, 5mL烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol), 在70℃下, 保持10atm的乙烯压力, 搅拌反应30min。最后用5体积%盐酸酸化的乙醇溶液中中和, 没有聚合物生成。

[0146]



[0147] 表1

[0148]

编号	配合物	聚合活性 ($10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$)	M_w (10^4)	PDI	Si 含量 (wt%)	总 Me (个/1000C 原子)
实施例 1	3	3.72	58.27	2.21	0.40	40
实施例 2	3	2.74	47.34	2.02	0.37	45
实施例 3	3	2.63	50.77	2.16	0.67	42
实施例 4	3	3.88	32.17	2.04	0.37	42
实施例 5	3	3.24	16.24	1.98	0.32	41
实施例 6	2	1.49	8.32	2.07	0.32	32
实施例 7	2	1.07	2.24	2.03	0.30	31
实施例 8	1	0.87	1.12	2.27	0.30	17
实施例 9	8	1.67	10.44	2.11	0.36	36
实施例 10	14	3.48	61.27	1.98	0.34	38
实施例 11	3	5.26	62.17	2.08	0.51	44
实施例 12	3	4.87	38.44	2.06	0.50	42
实施例 13	3	3.24	18.47	2.03	0.48	40
实施例 14	3	0.65	1.98	2.01	0.19	40
实施例 15	3	9.24	20.27	2.87	1.02	45
实施例 16	3	4.32	10.32	2.48	0.98	44
实施例 17	3	1.93	96.72	2.31	0.36	32
实施例 18	3	0.82	28.43	2.34	0.35	54
实施例 19	3	3.42	26.48	2.28	0.38	42
对比例 1	A	0.012	0.27	3.42	0.11	16
对比例 2	A	0	-	-	-	-
对比例 3	B	0.008	-	-	-	-
对比例 4	C	0	-	-	-	-

[0149] 由表1可以看出,本发明提供的催化剂组合物的共聚活性最高可达 $9.24 \times 10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。相比于对比例1~4的配合物,实施例1~19采用的配合物作为主催化剂使用时的共聚活性明显提高,所得聚合物的分子量明显高于对比例所得聚合物,共聚单体、甲基的含量也明显提高,且聚合物的分子量分布低于对比例,聚合物的支化度及分子量可在较宽范围内进行调控。

[0150] 以上已经描述了本发明的实施例,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实施例。在不偏离所说明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。