



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108864346 A

(43)申请公布日 2018. 11. 23

(21)申请号 201710335601.1

C08F 2/38(2006.01)

(22)申请日 2017.05.12

C08F 4/70(2006.01)

(71)申请人 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

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化  
工研究院

(72)发明人 高榕 李岩 周俊领 刘东兵

赖菁菁 徐世媛

(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)

C08F 230/08(2006.01)

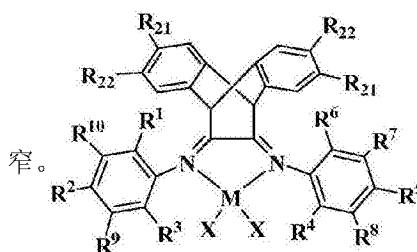
权利要求书4页 说明书16页

## (54)发明名称

一种乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷的共聚方法

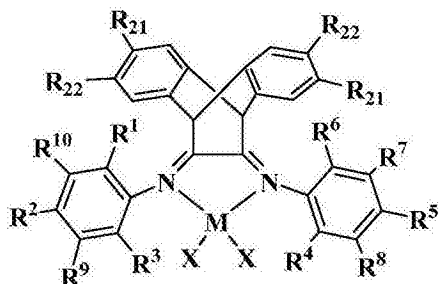
## (57)摘要

本发明涉及烯烃共聚反应领域,提供一种乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷的共聚方法,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,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: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,或者 $R^1 \sim R^{10}$ 中任意相邻取代基之间成环; $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 相同或不同,各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_3$ 的饱和烃基、不饱和的烃基、烃氧基或卤素; $M$ 选自第VIII族金属, $X$ 为卤素。本发明采用的配合物可在高温保持高活性共聚反应,实现对聚合物分子量和支化度调控,分子量分布



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)

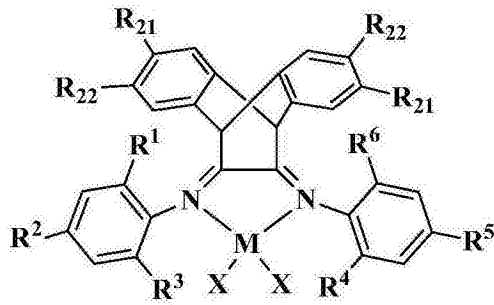
式 (I) 中, R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>相同或不同, 各自独立地选自氢、饱和或不饱和的烃基、烃氧基或卤素, 或者R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>中任意相邻取代基之间成环; R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>相同或不同, 各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>的饱和烃基、不饱和的烃基、烃氧基或卤素; M选自第VIII族金属, X为卤素。

2. 根据权利要求1所述的共聚方法, 其中, 式 (I) 中, R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的饱和烃基、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的不饱和烃基、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的烷氧基或卤素; R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>相同或不同, 各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>的饱和烃基、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的不饱和烃基、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的烷氧基或卤素;

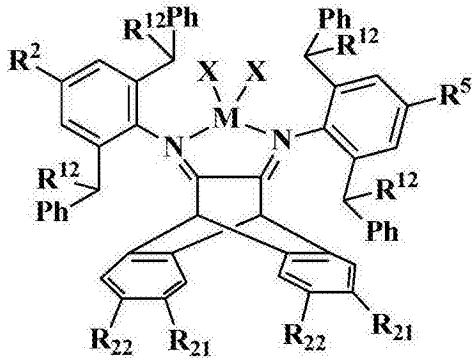
优选地, R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的烷基、C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>的不饱和烃基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的烷氧基或卤素; R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>的烷基、C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>的不饱和烃基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的烷氧基或卤素;

优选地, M为镍。

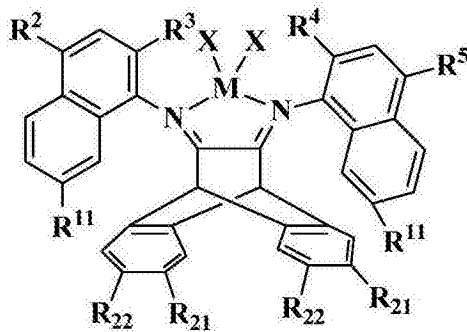
3. 根据权利要求1所述的共聚方法, 其中, 所述主催化剂选自式 (II)、式 (III)、式 (IV) 所示配合物中的一种:



式 (II)



式 (III)



式 (IV)。

4. 根据权利要求3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;式中, $R_{21}=R_{22}=H$ ,M为镍,

配合物1:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Br$ ;

配合物2:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Et$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Br$ ;

配合物3:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=iPr$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Br$ ;

配合物4:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=Me$ , $X=Br$ ;

配合物5:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=Br$ , $X=Br$ ;

配合物6:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=Et$ , $X=Br$ ;

配合物7:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Et$ , $R^2=R^5=Me$ , $X=Br$ ;

配合物8:式(II)所示配合物,其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Et$ , $R^2=R^5=Br$ , $X=Br$ ;

配合物9:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Br$ ;

配合物10:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Br$ ;

- 配合物11:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Br$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Br$ ;
- 配合物12:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Cl$ ;
- 配合物13:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Et$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Cl$ ;
- 配合物14:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=iPr$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Cl$ ;
- 配合物15:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=Me$ , $X=Cl$ ;
- 配合物16:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=Br$ , $X=Cl$ ;
- 配合物17:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=Et$ , $X=Cl$ ;
- 配合物18:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Et$ , $R^2=R^5=Me$ , $X=Cl$ ;
- 配合物19:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Et$ , $R^2=R^5=Br$ , $X=Cl$ ;
- 配合物20:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Cl$ ;
- 配合物21:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Cl$ ;
- 配合物22:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Br$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Cl$ 。
- 配合物23:式(III)所示配合物,式中 $R^2=H$ , $R^5=H$ , $R^{12}=Ph$ , $X=Br$ ;
- 配合物24:式(III)所示配合物,式中 $R^2=Cl$ , $R^5=Cl$ , $R^{12}=Ph$ , $X=Br$ ;
- 配合物25:式(III)所示配合物,式中 $R^2=CH_3$ , $R^5=CH_3$ , $R^{12}=Ph$ , $X=Br$ ;
- 配合物26:式(III)所示配合物,式中 $R^2=iPr$ , $R^5=iPr$ , $R^{12}=Ph$ , $X=Br$ ;
- 配合物27:式(III)所示配合物,式中 $R^2=H$ , $R^5=H$ , $R^{12}=CH_3$ , $X=Br$ ;
- 配合物28:式(III)所示配合物,式中 $R^2=CH_3$ , $R^5=CH_3$ , $R^{12}=CH_3$ , $X=Br$ ;
- 配合物29:式(III)所示配合物,式中 $R^2=iPr$ , $R^5=iPr$ , $R^{12}=CH_3$ , $X=Br$ ;
- 配合物30:式(III)所示配合物,式中 $R^2=H$ , $R^5=H$ , $R^{12}=Ph$ , $X=Cl$ ;
- 配合物31:式(III)所示配合物,式中 $R^2=Cl$ , $R^5=Cl$ , $R^{12}=Ph$ , $X=Cl$ ;
- 配合物32:式(III)所示配合物,式中 $R^2=CH_3$ , $R^5=CH_3$ , $R^{12}=Ph$ , $X=Cl$ ;
- 配合物33:式(III)所示配合物,式中 $R^2=iPr$ , $R^5=iPr$ , $R^{12}=Ph$ , $X=Cl$ ;
- 配合物34:式(III)所示配合物,式中 $R^2=H$ , $R^5=H$ , $R^{12}=CH_3$ , $X=Cl$ ;
- 配合物35:式(III)所示配合物,式中 $R^2=CH_3$ , $R^5=CH_3$ , $R^{12}=CH_3$ , $X=Cl$ ;
- 配合物36:式(III)所示配合物,式中 $R^2=iPr$ , $R^5=iPr$ , $R^{12}=CH_3$ , $X=Cl$ ;
- 配合物37:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^{11}=H$ , $R^3=R^4=Me$ , $X=Br$ ;
- 配合物38:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^3=R^4=Me$ , $R^{11}=H$ , $X=Br$ ;
- 配合物39:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^{11}=H$ , $R^3=R^4=iPr$ , $X=Br$ ;
- 配合物40:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^{11}=H$ , $R^3=R^4=CHPh_2$ , $X=Br$ ;
- 配合物41:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=H$ , $R^3=R^4=R^{11}=CHPh_2$ , $X=Br$ ;
- 配合物42:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^3=R^4=R^{11}=CHPh_2$ , $X=Br$ ;
- 配合物43:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^{11}=H$ , $R^3=R^4=Me$ , $X=Cl$ ;
- 配合物44:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^3=R^4=Me$ , $R^{11}=H$ , $X=Cl$ ;
- 配合物45:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^{11}=H$ , $R^3=R^4=iPr$ , $X=Cl$ ;
- 配合物46:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^{11}=H$ , $R^3=R^4=CHPh_2$ , $X=Cl$ ;
- 配合物47:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=H$ , $R^3=R^4=R^{11}=CHPh_2$ , $X=Cl$ ;
- 配合物48:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^3=R^4=R^{11}=CHPh_2$ , $X=Cl$ 。

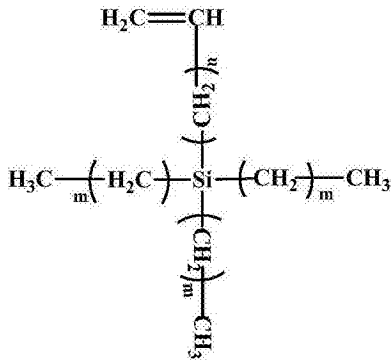
5. 根据权利要求1所述的共聚方法,其中,所述助催化剂选自烷基铝氧烷、芳烃基硼和

硼酸盐中的至少一种;所述链转移剂选自三烷基铝和/或二烷基锌。

6. 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(0.1~1000):1。

7. 根据权利要求5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。

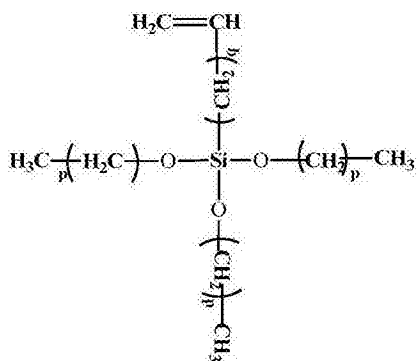
8. 根据权利要求1所述的共聚方法,其中,端烯基硅烷选自式(V)所示化合物中的至少一种:



式(V)

式(V)中,m,n各自为0或正整数,各自优选为0~20的整数;

端烯基硅氧烷选自式(VI)所示化合物中的至少一种:



式(VI)

式(VI)中,p,q各自为0或正整数,各自优选为0~20的整数。

9. 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℃~200℃,优选为40~120℃,更优选为60~110℃;

所述乙烯的压力为1~1000atm,优选为1~200atm。

10. 根据权利要求1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,优选为0.1~1000mmol/L;所述主催化剂的用量为0.00001~100mmol/L,优选为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] 本发明涉及烯烃共聚反应技术领域,更具体地,涉及一种乙烯与端烯基硅烷/硅氧烷的共聚方法。

### 背景技术

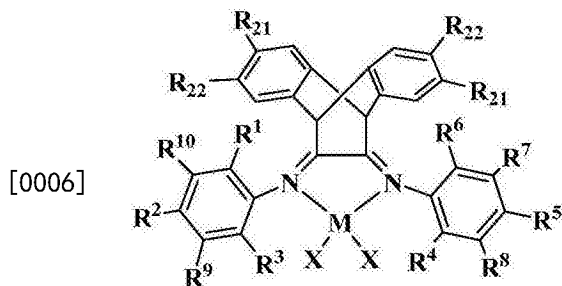
[0002] 含有乙烯基硅烷或硅氧烷衍生物基团的烯烃共聚物能应用于多个领域,如作为各种类型的电缆料、管材、粘合剂、衬垫和交联泡沫体使用。乙烯基硅烷类基团可通过两种方法链接在烯烃聚合物上:一种方法是在自由基引发剂催化下,使烯烃与乙烯基硅烷类化合物经高温、高压共聚形成(如专利文件US 3225018),这种聚合工艺类似于乙烯高压均聚,所得共聚物结构类似于低密度聚乙烯的结构;另一种方法是将一种烯丙基-或乙烯基-硅烷接枝到一种已存在的聚烯烃上(如专利文件US 3646155),接枝的优点在于,无论低密度聚乙烯、高密度聚乙烯都可以对其接枝,但缺点是接枝时大都需要另外使用自由基引发剂,这也使制备工艺变复杂。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,专利文件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] 本发明的目的是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] 为了实现上述目的,本发明提供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,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)

[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,或者 $R^1 \sim R^{10}$ 中任意相邻取代基之间成环; $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 相同或不同,各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_3$ 的饱和烃基、不饱和的烃基、烃氧基或卤素;M选自第VIII族金属,X为卤素。

[0008] 根据本发明提供的共聚方法,优选地,式(I)中, $R^1 \sim R^{10}$ 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 的饱和烃基、 $C_1 \sim C_{20}$ 的不饱和烃基、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基或卤素; $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 相同或不同,各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_3$ 的饱和烃基、 $C_1 \sim C_{20}$ 的不饱和烃基、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基或卤素;

[0009] 更优选地, $R^1 \sim R^{10}$ 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_2 \sim C_{10}$ 的不饱和烃基、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷氧基或卤素; $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_3$ 的烷基、 $C_2 \sim C_{10}$ 的不饱和烃基、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷氧基或卤素。

[0010] 所述 $C_1 \sim C_3$ 的烷基选自甲基、乙基或正丙基。

[0011]  $C_1 \sim C_{10}$ 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。

[0012] 所述 $C_2 \sim C_{10}$ 的不饱和烃基优选为 $C_2 \sim C_{10}$ 的烯基、 $C_2 \sim C_{10}$ 的炔基、 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基或 $C_7 \sim C_{10}$ 的芳烷基。

[0013] 所述 $C_2 \sim C_{10}$ 烯基的实例可以包括但不限于:乙烯基和烯丙基。

[0014] 所述 $C_2 \sim C_{10}$ 炔基的实例可以包括但不限于:乙炔基和炔丙基。

[0015] 所述 $C_6 \sim C_{10}$ 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。

[0016] 所述 $C_7 \sim C_{10}$ 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。

[0017] 所述 $C_1 \sim C_{10}$ 烷氧基的非限制性实例包括:甲氧基、乙氧基、丙氧基等。

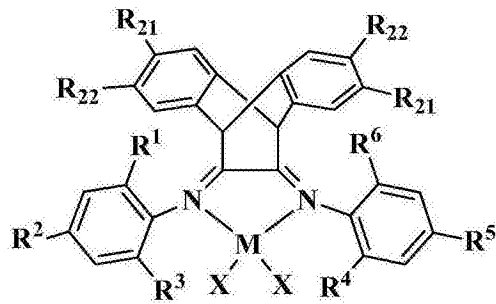
[0018] 进一步优选地, $R^1 \sim R^{10}$ 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_6$ 的烷基、 $C_2 \sim C_6$ 的烯基、 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基或卤素; $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_3$ 的烷基、 $C_2 \sim C_6$ 的烯基、 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基或卤素。

[0019] 所述卤素优选为F、Br、Cl或I。

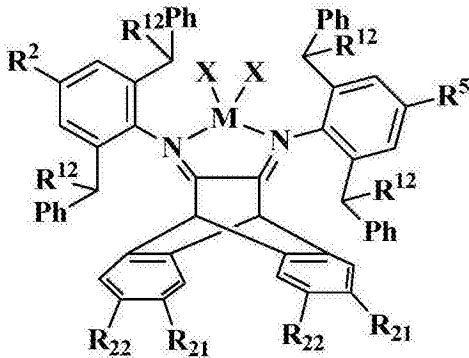
[0020] 优选地,M为镍。

[0021] 根据本发明提供的共聚方法,式(I)中, $R^1 \sim R^{10}$ 中任意相邻取代基之间的成环可以为苯环及其衍生物,优选为苯环或取代苯环; $R^7 \sim R^{10}$ 也可以同时选自氢。

[0022] 根据本发明提供的共聚方法,优选地,所述主催化剂选自式(II)、式(III)、式(IV)所示配合物中的一种:

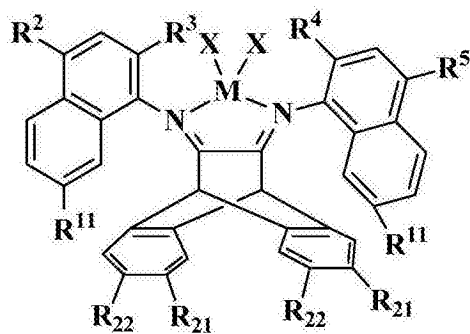


式 (II)



[0023]

式 (III)



式 (IV)。

[0024] 进一步优选地,所述主催化剂选自以下配合物中的至少一种;式中, $R_{21}=R_{22}=H$ ,M为镍,

[0025] 配合物1:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Br$ ;

[0026] 配合物2:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Et$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Br$ ;

[0027] 配合物3:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=iPr$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Br$ ;

[0028] 配合物4:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=Me$ , $X=Br$ ;

[0029] 配合物5:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=Br$ , $X=Br$ ;

[0030] 配合物6:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=Et$ , $X=Br$ ;

[0031] 配合物7:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Et$ , $R^2=R^5=Me$ , $X=Br$ ;

[0032] 配合物8:式(II)所示配合物,其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Et$ , $R^2=R^5=Br$ , $X=Br$ ;

[0033] 配合物9:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Br$ ;

[0034] 配合物10:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Br$ ;



- [0035] 配合物11:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Br$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Br$ ;
- [0036] 配合物12:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Cl$ ;
- [0037] 配合物13:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Et$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Cl$ ;
- [0038] 配合物14:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=iPr$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Cl$ ;
- [0039] 配合物15:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=Me$ , $X=Cl$ ;
- [0040] 配合物16:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=Br$ , $X=Cl$ ;
- [0041] 配合物17:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=Et$ , $X=Cl$ ;
- [0042] 配合物18:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Et$ , $R^2=R^5=Me$ , $X=Cl$ ;
- [0043] 配合物19:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Et$ , $R^2=R^5=Br$ , $X=Cl$ ;
- [0044] 配合物20:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Cl$ ;
- [0045] 配合物21:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Cl$ ;
- [0046] 配合物22:式(II)所示配合物,式中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Br$ , $R^2=R^5=H$ , $X=Cl$ 。
- [0047] 配合物23:式(III)所示配合物,式中 $R^2=H$ , $R^5=H$ , $R^{12}=Ph$ , $X=Br$ ;
- [0048] 配合物24:式(III)所示配合物,式中 $R^2=Cl$ , $R^5=Cl$ , $R^{12}=Ph$ , $X=Br$ ;
- [0049] 配合物25:式(III)所示配合物,式中 $R^2=CH_3$ , $R^5=CH_3$ , $R^{12}=Ph$ , $X=Br$ ;
- [0050] 配合物26:式(III)所示配合物,式中 $R^2=iPr$ , $R^5=iPr$ , $R^{12}=Ph$ , $X=Br$ ;
- [0051] 配合物27:式(III)所示配合物,式中 $R^2=H$ , $R^5=H$ , $R^{12}=CH_3$ , $X=Br$ ;
- [0052] 配合物28:式(III)所示配合物,式中 $R^2=CH_3$ , $R^5=CH_3$ , $R^{12}=CH_3$ , $X=Br$ ;
- [0053] 配合物29:式(III)所示配合物,式中 $R^2=iPr$ , $R^5=iPr$ , $R^{12}=CH_3$ , $X=Br$ ;
- [0054] 配合物30:式(III)所示配合物,式中 $R^2=H$ , $R^5=H$ , $R^{12}=Ph$ , $X=Cl$ ;
- [0055] 配合物31:式(III)所示配合物,式中 $R^2=Cl$ , $R^5=Cl$ , $R^{12}=Ph$ , $X=Cl$ ;
- [0056] 配合物32:式(III)所示配合物,式中 $R^2=CH_3$ , $R^5=CH_3$ , $R^{12}=Ph$ , $X=Cl$ ;
- [0057] 配合物33:式(III)所示配合物,式中 $R^2=iPr$ , $R^5=iPr$ , $R^{12}=Ph$ , $X=Cl$ ;
- [0058] 配合物34:式(III)所示配合物,式中 $R^2=H$ , $R^5=H$ , $R^{12}=CH_3$ , $X=Cl$ ;
- [0059] 配合物35:式(III)所示配合物,式中 $R^2=CH_3$ , $R^5=CH_3$ , $R^{12}=CH_3$ , $X=Cl$ ;
- [0060] 配合物36:式(III)所示配合物,式中 $R^2=iPr$ , $R^5=iPr$ , $R^{12}=CH_3$ , $X=Cl$ ;
- [0061] 配合物37:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^{11}=H$ , $R^3=R^4=Me$ , $X=Br$ ;
- [0062] 配合物38:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^3=R^4=Me$ , $R^{11}=H$ , $X=Br$ ;
- [0063] 配合物39:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^{11}=H$ , $R^3=R^4=iPr$ , $X=Br$ ;
- [0064] 配合物40:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^{11}=H$ , $R^3=R^4=CHPh_2$ , $X=Br$ ;
- [0065] 配合物41:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=H$ , $R^3=R^4=R^{11}=CHPh_2$ , $X=Br$ ;
- [0066] 配合物42:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^3=R^4=R^{11}=CHPh_2$ , $X=Br$ ;
- [0067] 配合物43:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^{11}=H$ , $R^3=R^4=Me$ , $X=Cl$ ;
- [0068] 配合物44:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^3=R^4=Me$ , $R^{11}=H$ , $X=Cl$ ;
- [0069] 配合物45:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^{11}=H$ , $R^3=R^4=iPr$ , $X=Cl$ ;
- [0070] 配合物46:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^{11}=H$ , $R^3=R^4=CHPh_2$ , $X=Cl$ ;
- [0071] 配合物47:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=H$ , $R^3=R^4=R^{11}=CHPh_2$ , $X=Cl$ ;
- [0072] 配合物48:式(IV)所示配合物,式中 $R^2=R^5=R^3=R^4=R^{11}=CHPh_2$ , $X=Cl$ 。
- [0073] 本发明中,式(II)所示配合物可参考文献Organometallics, 2013, 32, 2291-2299,

式(III)、(IV)所示配合物可参考专利201410479028.8中公开的配合物制备方法得到,其公开的相关内容全部引入本发明作为参考,在此不再赘述。

[0074] 根据本发明提供的共聚方法,所述助催化剂可以为烯烃配位聚合反应中的常规选择。优选地,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。

[0075] 所述烷基铝氧烷优选选自甲基铝氧烷(MAO)和/或改性甲基铝氧烷(MMAO)。

[0076] 所述芳烃基硼优选为取代或未取代的苯基硼,更优选为三五氟苯基硼。

[0077] 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。

[0078] 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。

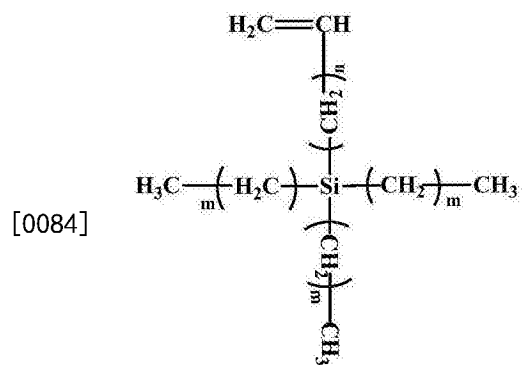
[0079] 根据本发明提供的共聚方法,优选地,所述助催化剂中铝与所述主催化剂中M的摩尔比为(10~100000):1;或所述助催化剂中硼与所述主催化剂中M的摩尔比为(0.1~1000):1。

[0080] 根据本发明提供的共聚方法,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。

[0081] 优选地,所述链转移剂选自三烷基铝和/或二烷基锌。更优选地,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。

[0082] 根据本发明提供的共聚方法,优选地,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。

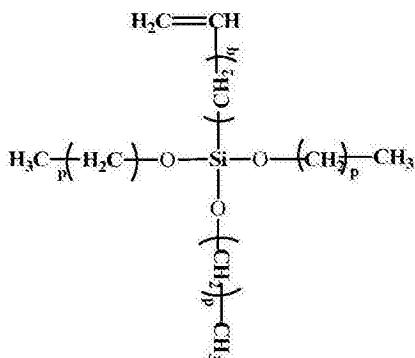
[0083] 根据本发明提供的共聚方法,“端烯基”包括乙烯基、 $\alpha$ -烯烷基,且基团上的双键位于分子链的一端部。“端烯基硅烷/硅氧烷”是指“端烯基硅烷”和/或“端烯基硅氧烷”。优选地,端烯基硅烷选自式(V)所示化合物中的至少一种:



式(V)

[0085] 式(V)中,m,n各自为0或正整数,各自优选为0~20的整数。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。

[0086] 端烯基硅氧烷选自式(VI)所示化合物中的至少一种:



[0087]

式 (VI)

[0088] 式 (VI) 中,  $p$ 、 $q$  各自为 0 或正整数, 各自优选为 0~20 的整数。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。

[0089] 根据本发明提供的共聚方法, 优选地, 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; 所述主催化剂的用量为 0.00001~100mmol/L, 优选为 0.001~1mmol/L。

[0090] 在本发明提供的共聚方法中, 各组分的用量是以聚合反应所用的容器为基准进行计算, 这是本领域的惯常手段。

[0091] 本发明中, “mmol/L” 是指物料在反应器中的浓度。

[0092] 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, 在无氧无水条件下, 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。

[0093] 所述有机溶剂可选自  $\text{C}_3\sim\text{C}_{20}$  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。

[0094] 根据本发明提供的共聚方法, 优选地, 所述共聚反应的温度为  $-20^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ , 优选为  $40\sim 120^\circ\text{C}$ , 更优选为  $60\sim 110^\circ\text{C}$ ;

[0095] 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, 所述乙烯的压力优选为 1~1000atm, 更优选为 1~200atm, 进一步优选为 1~50atm。

[0096] 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。

[0097] 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)。

[0098] 本发明技术方案带来的有益效果在于: 本发明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/硅氧烷的共聚合反应, 所述催化剂组合物即使在高温 (例如  $90^\circ\text{C}$  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。

### 具体实施方式

[0099] 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。

[0100] 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;

[0101] 采用 $^{13}\text{C}$  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;

[0102] 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)。

[0103] 实施例1

[0104] 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 $\text{N}_2$ 气置换3次。加入7.7mg (10 $\mu\text{mol}$ ) 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摩尔比=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。

[0105] 实施例2

[0106] 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 $\text{N}_2$ 气置换3次。加入7.7mg (10 $\mu\text{mol}$ ) 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摩尔比=1000,5ml烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol),在90°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。

[0107] 实施例3

[0108] 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 $\text{N}_2$ 气置换3次。加入7.7mg (10 $\mu\text{mol}$ ) 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摩尔比=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。

[0109] 实施例4

[0110] 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 $\text{N}_2$ 气置换3次。加入7.7mg (10 $\mu\text{mol}$ ) 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摩尔比=1000,加入0.2ml二乙基锌(1mol/l的己烷溶液),使Zn/Ni摩尔比=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。

[0111] 实施例5

[0112] 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 $\text{N}_2$ 气

置换3次。加入7.7mg (10 $\mu$ 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摩尔比=1000,加入0.5ml二乙基锌(1mol/l的己烷溶液),使Zn/Ni摩尔比=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。

[0113] 实施例6

[0114] 10atm乙烯聚合: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N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.2mg (10 $\mu$ mol) 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摩尔比=1000,5ml烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol),在70℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应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。

[0115] 实施例7

[0116] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.2mg (10 $\mu$ mol) 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摩尔比=1000,加入0.2ml二乙基锌(1mol/l的己烷溶液),使Zn/Ni摩尔比=20,5ml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。

[0117] 实施例8

[0118] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.2mg (10 $\mu$ mol) 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摩尔比=1000,加入0.5ml二乙基锌(1mol/l的己烷溶液),使Zn/Ni摩尔比=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。

[0119] 实施例9

[0120] 10atm乙烯聚合: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N<sub>2</sub>气置换3次。加入8.7mg (10 $\mu$ mol) 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摩尔比=1000,5ml烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol),在70℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应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。

[0121] 实施例10

[0122] 10atm乙烯聚合: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N<sub>2</sub>气置换3次。加入6.8mg (10 $\mu$ mol) 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摩尔比=1000,5ml烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol),在70℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应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。

[0123] 实施例11

[0124] 10atm乙烯聚合: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N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.7mg (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摩尔比=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,剧烈搅拌反应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。

[0125] 实施例12

[0126] 10atm乙烯聚合: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N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.7mg (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摩尔比=1000,加入0.2ml二乙基锌(1mol/l的己烷溶液),使Zn/Ni摩尔比=20,5ml 7-辛烯基三甲氧基硅烷(17.8mmol),在70℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应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。

[0127] 实施例13

[0128] 10atm乙烯聚合: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N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.7mg (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摩尔比=1000,加入0.5ml二乙基锌(1mol/l的己烷溶液),使Zn/Ni摩尔比=50,5ml 7-辛烯基三甲氧基硅烷(17.8mmol),在70℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应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。

[0129] 实施例14

[0130] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.7mg (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摩尔比=1000,5ml烯丙基三甲基硅烷(22.1mmol),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。

[0131] 实施例15

[0132] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.7mg (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摩尔比=1000,加入0.5ml二乙基锌(1mol/l的己烷溶液),使Zn/Ni摩尔比=50,5ml烯丙基三甲基硅烷(22.1mmol),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。

[0133] 实施例16

[0134] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入12.7mg (10μmol) 配合物23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摩尔比=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。

[0135] 实施例17

[0136] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入12.7mg (10μmol) 配合物23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摩尔比=1000, 5ml烯丙基三甲氧基硅烷 (28.7mmol), 在100℃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。

[0137] 实施例18

[0138] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入12.7mg (10μmol) 配合物23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摩尔比=1000, 10ml烯丙基三甲氧基硅烷 (57.4mmol), 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。

[0139] 实施例19

[0140] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入12.7mg (10μmol) 配合物23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摩尔比=1000, 加入0.2ml二乙基锌 (1mol/l的己烷溶液), 使Zn/Ni摩尔比=20, 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。

[0141] 实施例20

[0142] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入12.7mg (10μmol) 配合物23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摩尔比=1000, 加入0.5ml二乙基锌 (1mol/l的己烷溶液), 使Zn/Ni摩尔比=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。

[0143] 实施例21

[0144] 10atm乙烯聚合: 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入13.0mg (10μmol) 配合物25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摩尔比=1000, 5ml烯丙基三甲氧基硅烷 (28.7mmol), 在70℃下, 保持10atm的乙烯压力, 剧烈搅拌反应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。

[0145] 实施例22

[0146] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入13.0mg (10μmol) 配合物25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摩尔比=1000,加入0.2ml二乙基锌(1mol/l的己烷溶液),使Zn/Ni摩尔比=20,5ml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。

[0147] 实施例23

[0148] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入13.0mg (10μmol) 配合物25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摩尔比=1000,加入0.5ml二乙基锌(1mol/l的己烷溶液),使Zn/Ni摩尔比=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。

[0149] 实施例24

[0150] 10atm乙烯聚合: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N<sub>2</sub>气置换3次。加入10.2mg (10μmol) 配合物27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摩尔比=1000,5ml烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol),在70℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应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。

[0151] 实施例25

[0152] 10atm乙烯聚合: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N<sub>2</sub>气置换3次。加入11.8mg (10μmol) 配合物30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摩尔比=1000,5ml烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol),在70℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应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。

[0153] 实施例26

[0154] 10atm乙烯聚合: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N<sub>2</sub>气置换3次。加入12.7mg (10μmol) 配合物23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摩尔比=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,剧烈搅拌反应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。

[0155] 实施例27

[0156] 10atm乙烯聚合: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N<sub>2</sub>气置换3次。加入12.7mg (10μmol) 配合物23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摩尔比=1000,加入0.2ml二乙基锌(1mol/l的己烷溶液),使Zn/Ni摩尔比=20,5ml 7-辛烯基三甲



氧基硅烷 (17.8mmol), 在70℃下, 保持10atm的乙烯压力, 剧烈搅拌反应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。

[0157] 实施例28

[0158] 10atm乙烯聚合: 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入12.7mg (10μmol) 配合物23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摩尔比=1000, 加入0.5ml二乙基锌 (1mol/l的己烷溶液), 使Zn/Ni摩尔比=50, 5ml 7-辛烯基三甲氧基硅烷 (17.8mmol), 在70℃下, 保持10atm的乙烯压力, 剧烈搅拌反应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。

[0159] 实施例29

[0160] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入12.7mg (10μmol) 配合物23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摩尔比=1000, 5ml烯丙基三甲基硅烷 (22.1mmol), 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。

[0161] 实施例30

[0162] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入12.7mg (10μmol) 配合物23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摩尔比=1000, 加入0.5ml二乙基锌 (1mol/l的己烷溶液), 使Zn/Ni摩尔比=50, 5ml烯丙基三甲基硅烷 (22.1mmol), 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。

[0163] 实施例31

[0164] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.3mg (10μmol) 配合物37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摩尔比=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。

[0165] 实施例32

[0166] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.3mg (10μmol) 配合物37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摩尔比=1000, 5ml烯丙基三甲氧基硅烷 (28.7mmol), 在100℃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。

[0167] 实施例33

[0168] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.3mg (10μmol) 配合物37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摩尔比=1000, 10ml烯丙基三甲氧基硅烷 (57.4mmol), 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,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

[0169] 实施例34

[0170] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.3mg (10μmol) 配合物37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摩尔比=1000,加入0.5ml二乙基锌(1mol/l的己烷溶液),使Zn/Ni摩尔比=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。

[0171] 实施例35

[0172] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入10.4mg (10μmol) 配合物40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摩尔比=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,得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表1所示。

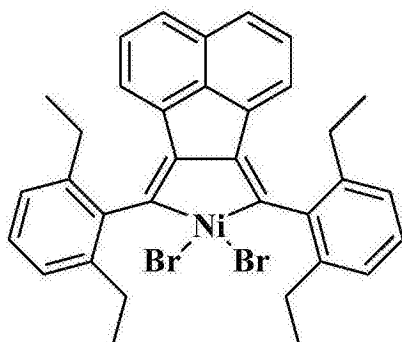
[0173] 实施例36

[0174] 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N<sub>2</sub>气置换3次。加入10.4mg (10μmol) 配合物40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摩尔比=1000,加入0.5ml二乙基锌(1mol/l的己烷溶液),使Zn/Ni摩尔比=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。

[0175] 对比例1

[0176] 10atm乙烯: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N<sub>2</sub>气置换3次。加入6.6mg (10μmol) 对比主催化剂B(其结构如式(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摩尔比=1000,5ml烯丙基三甲氧基硅烷(28.7mmol),在70℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应30min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中中和,没有聚合物生成。

[0177]



式(V)

[0178] 对比例2

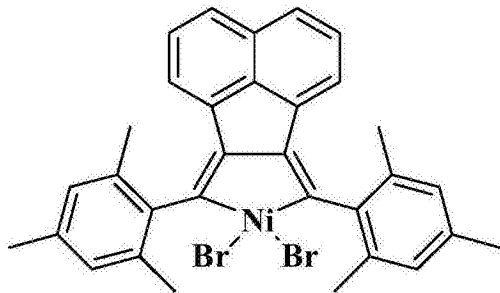
[0179] 10atm乙烯:将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真

空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入6.6mg (10 $\mu$ mol) 对比主催化剂B(其结构如式(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摩尔比=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,剧烈搅拌反应30min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中和,没有聚合物生成。

[0180] 对比例3

[0181] 10atm乙烯: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N<sub>2</sub>气置换3次。加入6.3mg (10 $\mu$ mol) 对比主催化剂C(其化学结构如式(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摩尔比=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,剧烈搅拌反应30min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中和,没有聚合物生成。

[0182]

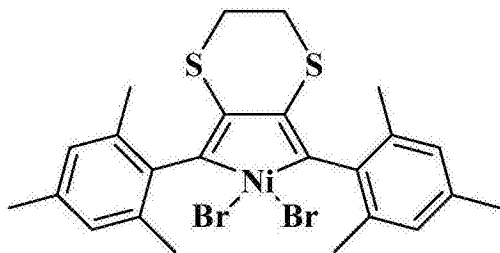


式(VI)

[0183] 对比例4

[0184] 10atm乙烯: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N<sub>2</sub>气置换3次。加入6.0mg (10 $\mu$ mol) 对比主催化剂D,(其化学结构如式(VII)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摩尔比=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,剧烈搅拌反应30min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中和,没有聚合物生成。

[0185]



式(VII)

[0186] 表1

实施例	配合物	聚合活性 10 <sup>6</sup> g·mol <sup>-1</sup> (Ni)·h <sup>-1</sup>	Mw×10 <sup>-4</sup>	PDI	Si 含量 (wt%)
实施例 1	3	2.82	61.27	2.32	0.29
实施例 2	3	2.67	50.24	2.14	0.26

[0187]

	实施例 3	3	1.46	56.75	2.13	0.57
	实施例 4	3	2.07	32.21	2.26	0.30
	实施例 5	3	1.22	10.25	2.02	0.31
	实施例 6	2	1.63	8.44	2.17	0.32
	实施例 7	2	1.12	3.26	2.13	0.29
	实施例 8	2	0.86	0.92	2.11	0.31
	实施例 9	8	1.74	9.26	2.22	0.32
	实施例 10	14	2.77	58.38	2.22	0.28
	实施例 11	3	4.22	58.86	2.15	0.37
	实施例 12	3	3.61	24.26	2.18	0.36
	实施例 13	3	1.72	6.89	2.19	0.38
	实施例 14	3	8.44	20.46	2.98	0.84
	实施例 15	3	3.78	11.27	2.64	0.78
	实施例 16	23	4.22	54.27	2.21	0.34
	实施例 17	23	4.16	47.21	2.08	0.29
	实施例 18	23	2.33	41.34	2.12	0.58
	实施例 19	23	1.98	32.48	2.08	0.30
	实施例 20	23	0.86	8.87	2.14	0.27
[0188]	实施例 21	25	3.97	42.04	2.16	0.32
	实施例 22	25	2.04	16.29	2.12	0.29
	实施例 23	25	1.28	6.44	2.17	0.27
	实施例 24	27	2.17	21.42	2.23	0.26
	实施例 25	30	3.64	52.32	2.13	0.30
	实施例 26	23	5.38	53.42	2.04	0.38
	实施例 27	23	3.84	20.07	2.11	0.37
	实施例 28	23	1.46	8.27	2.06	0.36
	实施例 29	23	10.03	19.31	2.86	1.01
	实施例 30	23	8.64	10.22	2.78	0.94
	实施例 31	37	3.86	49.31	2.27	0.33
	实施例 32	37	3.04	30.07	2.04	0.30
	实施例 33	37	2.51	36.27	2.16	0.54
	实施例 34	37	0.71	8.21	2.09	0.29
	实施例 35	40	4.13	52.42	2.21	0.32
	实施例 36	40	0.97	10.22	2.13	0.30
	对比例 1	B	0.012	0.27	3.42	0.11
	对比例 2	B	0	-	-	-
	对比例 3	C	0.008	-	-	-
	对比例 4	D	0	-	-	-

[0189] 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 $1.00 \times 10^7 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。相比于对比例的配合物,实施例1~38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。

[0190] 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。