

一种烯烃聚合用催化剂和使用其的聚合方法

相关申请的交叉参考

- 本申请要求 2019 年 10 月 28 日提交的 CN201911032105.4, CN201911033274.X, 5 CN201911032074.2, CN201911032096.9 和 CN201911033277.3 的优先权, 通过引用并且为了所有的目的将所述文件整体结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及一种烯烃聚合用催化剂及使用该催化剂的烯烃聚合方法。

10

背景技术

- 以 Ziegler-Natta 催化剂为代表的配位聚合催化剂的应用促进了聚烯烃工业的快速发展。如今, 溶液聚合所用金属催化剂的开发成为了配位聚合领域研究的热点之一, 基于苯酚配体的过渡金属催化剂属于其中的一种。该类催化剂具有良好的烯烃催化活性, 例如 2,6- 15 二异丙基苯酚钛催化剂成功实现了乙烯的均聚, 得到线性聚乙烯 (Nomura K, Naga N, Miki M, et al., *Macromolecules* 1998, 31, 7588-7597), 并且用于乙烯与 α -烯烃共聚时可以得到高 α -烯烃含量的共聚物, 其可以是一种热塑弹性体。

- 同时, 基于活性酶催化研究结果, 人们逐渐发展出具有协同作用的催化剂。研究表明, 在使用双锆金属催化剂时, 与单锆金属催化剂相比, 乙烯的聚合活性以及得到聚合物的分子 20 量相差不多, 但聚合物链中的乙基接枝率要高许多, 达到 12%, 而利用单锆金属催化剂催化乙烯得到的聚合物中乙基接枝率只有 1.1%。同时, 在使用双锆金属催化剂时, 利用双硼助催化剂得到聚合物的乙基接枝率 (12%) 也要高于使用单硼助催化剂得到聚合物的乙基接枝率 (2.7%) (Li, H.; Marks, T. J. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2006, 103, 15295)。

- CN201010204671.1 公开了采用双钛金属催化剂的乙烯均聚以及乙烯与己烯、辛烯等单 25 体的共聚, 常压下聚合活性为 $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 数量级, 共聚物分子量为 30 万左右, 分子量分布大于 2。

本领域仍需要开发显示希望的催化性能的新型金属化合物及使用这样的新型催化剂的烯烃聚合方法。

30 发明概述

本发明人进行了勤勉的研究, 结果发现一类双苯酚金属配合物在用于烯烃聚合时显示了高的催化效率和高的共聚单体结合, 由此完成了本发明。

因此, 本发明的一个目的是一种烯烃聚合用催化剂, 该催化剂包括双苯酚金属配合物基主催化剂和助催化剂。

- 35 本发明的另一个目的是提供一种烯烃如乙烯均聚合方法, 该方法使用包含双苯酚金属配合物基主催化剂和助催化剂的催化剂。通过该方法制得的聚乙烯分子量最高可高于 20

万，分散度在 1.5-20 的范围内。

本发明的另一个目的是提供一种烯烃如乙烯共聚合方法，该方法使用包含双苯酚金属配合物基主催化剂和助催化剂的催化剂。通过该方法制得的聚乙烯重均分子量最高可到 20 万以上，分子量分布在 1.5-10 的范围内，共聚单体的摩尔含量可以为 1-30%。

5

优选实施方案的详细描述

现在将描述本发明的各种具体的实施方案、变例，包括优选实施方案和在本文中采用的定义。尽管以下详细的描述给出了具体的、优选的实施方案，本领域技术人员将明白，这些实施方案仅是示例性的，并且本发明可以被以其它方式实践。对本“发明”的任何提及可以指权利要求书所定义的发明的一项或多项但不必全部。小标题的使用仅是为了方便的目的，并且不限制本发明的范围。

就本发明和所附权利要求书而言，使用在 **Chemical and Engineering News**, **63(5)**, **pg.27 (1985)**中描述的周期表族的新编号方案。

本文中使用的术语“取代的”是指所讨论的基团上的一个或多个氢原子被 C1-C6 烷基、苯基、苄基、卤原子、杂原子、含杂原子的基团如 C1-C6 烷氧基取代，或者主链上的碳原子被杂原子取代。取代基的实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、异戊基、己基、环戊基、环己基、苯基、苄基、氟、氯、溴、碘、甲氧基、乙氧基。

本文中使用的术语“卤素”或“卤原子”是指氟、氯、溴和碘中的至少一个。

本文中使用的术语“杂原子”是指选自 O, S, N, P, B, Si, Ge 和锡中的至少一个。

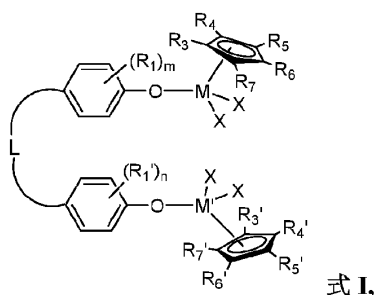
本文中使用的术语“有机铝化合物”具有本领域普遍接受的含义，即表示具有有机基团 -Al 键的化合物。有机铝化合物的实例包括烷基铝、卤化烷基铝、改性或未改性的铝氧烷。

本文中使用的术语“聚合”包括均聚和共聚。本文中使用的术语“聚合物”包括均聚物、共聚物 and 三元共聚物。

本文中使用的术语“催化剂组分”是指主催化剂组分或前催化剂，其与常规的助催化剂如烷基铝和任选的外给电子体一起构成用于烯烃聚合的催化剂（这样的组合在本领域中也被称为催化剂体系）。

在第一方面，本发明提供了一种烯烃聚合用催化剂体系，其包含主催化剂和助催化剂。催化剂化合物

在本公开中，使用由式 I 所示的双苯酚金属配合物作为催化剂化合物：



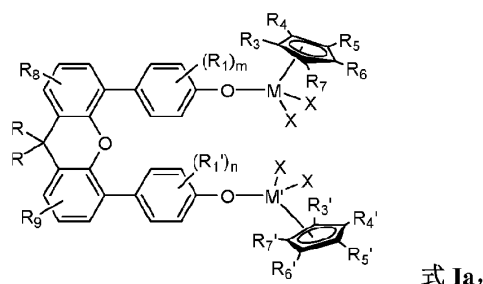
30

其中 R_1 和 R_1' 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的烃基; R_3 - R_7 、 R_3' - R_7' 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的烃基, 并且 R_3 - R_7 中任何两个相邻的基团任选连接形成环, 和 R_3' - R_7' 中任何两个相邻的基团任选连接形成环; M 和 M' 各自独立地选自第 4 族金属; 每个 X 独立地选自下组: 具有 1-20 个碳原子的烃基, 氢负离子, 氨基, 烷氧基, 烷硫基, 烷磷基, 卤根, 二烯, 胺, 膦, 醚, 和它们的组合; m 和 n 独立地为 1-4 的整数; 并且 L 是二价连接基团。

在一些实施方案中, 所述二价连接基团 L 是具有 1-30 个碳原子的二价烃基或基本上烃性质的二价连接基团。本文中使用的术语“基本上烃性质的二价连接基团”是指整体上显示烃性质的二价基团, 这样的基团允许在烃链中包括一个或多个杂原子, 但不具有活泼氢。

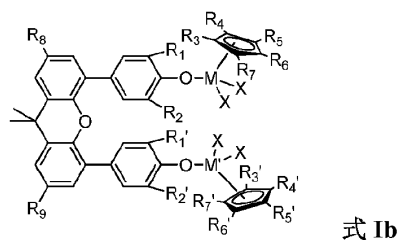
在本发明中有用的二价连接基团 L 可以选自下组: C_1 - C_{30} 亚烷基, C_1 - C_{30} 亚杂烷基, C_5 - C_{30} 亚环烷基, C_4 - C_{30} 亚杂环烷基, C_2 - C_{30} 亚烯基, C_2 - C_{30} 亚杂烯基, C_4 - C_{30} 亚环烯基, C_4 - C_{30} 亚杂环烯基, C_2 - C_{30} 亚炔基, C_2 - C_{30} 亚杂炔基, C_6 - C_{30} 亚芳基, 和 C_4 - C_{30} 亚杂芳基。 L 的实例包括但不限于: 亚甲基, 1,2-亚乙基, 1,3-亚丙基, 1,2-环戊基, 1,3-环戊基, 1,2-环己基, 1,3-环己基, 1,4-环己基, 1,2-亚苯基, 1,3-亚苯基, 1,4-亚苯基, 1,8-亚萘基, 1,8-亚蒽基, 1,8-亚芴基, 1,8-亚喹啉基, 4,5-吡啶二基, 4H-二苯并吡喃-1,9-二基, 在上述基团的碳链上和/或环上具有一个或多个烷基如 C_1 - C_6 烷基取代基的相应基团。

在一些优选的实施方案中, 本公开的双苯酚金属配合物的结构如式 **1a** 所示:



其中, R_1 和 R_1' 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的烃基; R_3 - R_7 、 R_3' - R_7' 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的烃基, 并且 R_3 - R_7 中任何两个相邻的基团任选连接形成环, 和 R_3' - R_7' 中任何两个相邻的基团任选连接形成环; R_8 和 R_9 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的烃基; R 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的烃基; M 和 M' 各自独立地选自第 4 族金属; 每个 X 独立地选自下组: 具有 1-20 个碳原子的烃基, 氢负离子, 氨基, 烷氧基, 烷硫基, 烷磷基, 卤根, 二烯, 胺, 膦, 醚, 和它们的组合; 并且 m 和 n 独立地为 1-4 的整数。

在一些优选的实施方案中, 本公开的双苯酚金属配合物的结构如式 **1b** 所示:



其中, R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的烃基; R_3 - R_7 、 R_3' - R_7' 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的烃基, 并且 R_3 - R_7 中任何两个相邻的基团任选连接形成环, 和 R_3' - R_7' 中任何两个相邻的基团任选连接形成环; R_8 和 R_9 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的烃基; M 和 M' 各自独立地选自第 4 族金属; 每个 X 独立地选自下组: 具有 1-20 个碳原子的烃基, 氢负离子, 氨基, 烷氧基, 烷硫基, 烷磷基, 卤根, 二烯, 胺, 膦, 醚, 和它们的组合。

在一些优选的实施方案中, 式 I、Ia 和 Ib 中, R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基和取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基, 优选选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_{10} 的直链或支链烷基, 更优选选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_6 的直链或支链烷基。

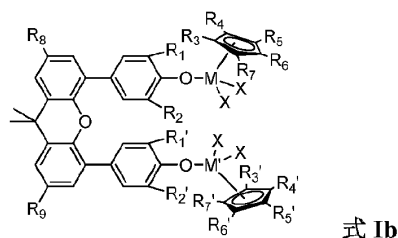
在一些优选的实施方案中, 式 I、Ia 和 Ib 中, R_3 - R_7 、 R_3' - R_7' 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基, 优选选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_{10} 的直链或支链烷基, 更优选选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_6 的直链或支链烷基。

在一些优选的实施方案中, 式 Ia 和 Ib 中, R_8 和 R_9 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基, 优选选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_{10} 的直链或支链烷基, 更优选选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_6 的直链或支链烷基。

在一些优选的实施方案中, 式 I、Ia 和 Ib 中, M 和 M' 各自独立地选自钛、锆和铪, 优选为钛。

在一些优选的实施方案中, 式 I、Ia 和 Ib 中, 每个 X 独立地选自甲基、氟、氯、溴和碘, 优选为甲基或氯。

在一些的实施方案中, 所述双苯酚金属配合物是选自以下式 Ib 所示的配合物中的至少一种:



双苯酚金属配合物 1: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Me$, $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_3'=R_4'=R_5'=R_6'=R_7'=R_8=R_9=H$, $M=M'=Ti$, $X=Cl$;

双苯酚金属配合物 2: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Et$, $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_3'=R_4'=R_5'=R_6'=R_7'=R_8=R_9=H$, $M=M'=Ti$, $X=Cl$;

双苯酚金属配合物 3: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=iPr$, $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_3'=R_4'=R_5'=R_6'=R_7'=R_8=R_9=H$, $M=M'=Ti$, $X=Cl$;

5 双苯酚金属配合物 4: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=tBu$, $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_3'=R_4'=R_5'=R_6'=R_7'=R_8=R_9=H$, $M=M'=Ti$, $X=Cl$;

双苯酚金属配合物 5: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Me$, $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_3'=R_4'=R_5'=R_6'=R_7'=Me$, $R_8=R_9=H$, $M=M'=Ti$, $X=Cl$;

10 双苯酚金属配合物 6: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Et$, $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_3'=R_4'=R_5'=R_6'=R_7'=Me$, $R_8=R_9=H$, $M=M'=Ti$, $X=Cl$;

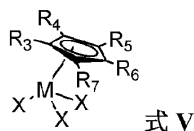
双苯酚金属配合物 7: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=iPr$, $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_3'=R_4'=R_5'=R_6'=R_7'=Me$, $R_8=R_9=H$, $M=M'=Ti$, $X=Cl$;

双苯酚金属配合物 8: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=tBu$, $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_3'=R_4'=R_5'=R_6'=R_7'=Me$, $R_8=R_9=H$, $M=M'=Ti$, $X=Cl$;

15 和其中 X =甲基的相应化合物。

上述双苯酚金属配合物可以由本质上已知的方法制备。在一些实施方案中, 所述双苯酚金属配合物可以由包括如下步骤的方法制备:

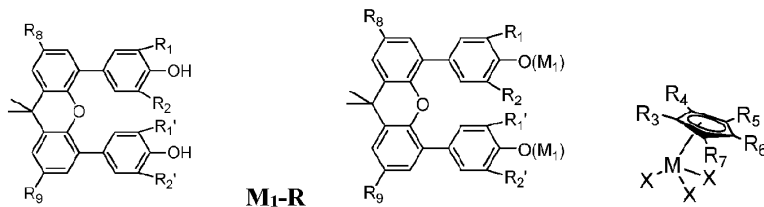
- 1) 将相应的双苯酚化合物与强碱反应, 形成双酚二盐; 和
- 2) 将所述双酚二盐与式 V 所示的金属配合物反应, 得到式 I 所示的双苯酚金属配合物,



其中, R_3 - R_7 、 M 和 X 具有与上面针对式 I 所定义的含义。

在一些具体的实施方案中, 式 Ib 所示的双苯酚金属配合物可以由包括如下步骤的方法制备:

- 25 1) 将式 II 所示的双苯酚化合物与式 III 所示的金属化合物反应, 得到式 IV 所示的双酚二盐化合物; 和
- 2) 将式 IV 所示的双酚二盐化合物与式 V 所示的金属配合物反应, 得到式 Ib 所示的双苯酚金属配合物;



式 II, 式 III, 式 IV, 式 V,

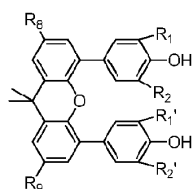
式 II 和 IV 中, R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_9 具有与上面针对式 Ib 所定义的同含义;

式 III 中, M_1 选自 IA 族金属, 优选为锂、钠或钾, R 为氢或 C_1 - C_{10} 的直链或支链烷基;

式 V 中, R_3 - R_7 、 M 和 X 具有与上面针对式 Ib 所定义的同含义。

在本发明的一些优选的实施方案中, 所述制备方法包括: 将式 II 所示的双苯酚化合物与式 III 所示的金属化合物在有机溶剂中反应, 得到式 IV 所示的双酚二盐化合物, 然后再与式 V 所示的金属配合物在有机溶剂中反应, 得到式 Ib 所示的双苯酚金属配合物。根据

在本发明的一些优选的实施方案中, 所述双苯酚化合物是选自以下式 II 所示的双苯酚化合物中的至少一种:



式 II

双苯酚化合物 1: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Me$, $R_8=R_9=H$;

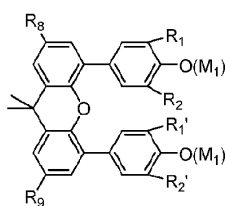
双苯酚化合物 2: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Et$, $R_8=R_9=H$;

双苯酚化合物 3: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=iPr$, $R_8=R_9=H$;

双苯酚化合物 4: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=tBu$, $R_8=R_9=H$ 。

在本发明的一些优选的实施方案中, 所述式 III 所示的金属化合物是选自 KH 、 NaH 、 $MeLi$ 、 $EtLi$ 、 $PrLi$ 和 $BuLi$ 中的至少一种。

在本发明的一些优选的实施方案中, 所述式 IV 所示的化合物是选自以下化合物中的至少一种:



式 IV

酚盐化合物 1: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Me$, $R_8=R_9=H$, $M_1=Li$;

酚盐化合物 2: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Et$, $R_8=R_9=H$, $M_1=Li$;

酚盐化合物 3: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=iPr$, $R_8=R_9=H$, $M_1=Li$;

酚盐化合物 4: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=tBu$, $R_8=R_9=H$, $M_1=Li$;

酚盐化合物 5: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Me$, $R_8=R_9=H$, $M_1=Na$;

酚盐化合物 6: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Et$, $R_8=R_9=H$, $M_1=Na$;

酚盐化合物 7: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=iPr$, $R_8=R_9=H$, $M_1=Na$;

酚盐化合物 8: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=tBu$, $R_8=R_9=H$, $M_1=Na$;

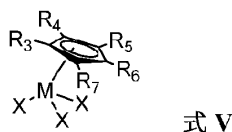
酚盐化合物 9: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Me$, $R_8=R_9=H$, $M_1=K$;

酚盐化合物 10: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Et$, $R_8=R_9=H$, $M_1=K$;

5 酚盐化合物 11: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=iPr$, $R_8=R_9=H$, $M_1=K$;

酚盐化合物 12: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=tBu$, $R_8=R_9=H$, $M_1=K$ 。

在本发明的一些优选的实施方案中, 所述式 V 所示的金属配合物选自以下金属配合物中的至少一种:



10 金属配合物 1: $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=H$, $M=Ti$, $X=Cl$;

金属配合物 2: $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=Me$, $M=Ti$, $X=Cl$ 。

在本发明方法的一些优选的实施方案中, 式 II 所示的双苯酚化合物与式 III 所示的化合物的摩尔比为 1: (1-20), 例如 1:2.5、1:3、1:3.5、1:4、1:4.5、1:5、1:5.5、1:6、1:6.5、1:7、1:7.5、1:8、1:8.5、1:9、1:9.5、1:10、1:10.5、1:11、1:11.5、1:12、1:12.5、1:13、1:13.5、1:14、1:14.5、1:15、1:15.5、1:16、1:16.5、1:17、1:17.5、1:18、1:18.5、1:19、1:19.5、1:20 以及它们之间的任意值, 优选为 1: (2-10), 更优选为 1: (4-8)。

在本发明方法的一些优选的实施方案中, 式 II 所示的双苯酚化合物与式 III 所示的化合物反应的反应温度为 -78℃ 至 60℃, 例如 -60℃、-50℃、-40℃、-30℃、-20℃、-10℃、0℃、10℃、20℃、30℃ 以及它们之间的任意值, 优选为 -10℃ 至 40℃。

20 在本发明方法的一些优选的实施方案中, 式 II 所示的双苯酚化合物与式 III 所示的化合物反应的反应时间为 1-10 小时, 例如 1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5 以及它们之间的任意值, 优选为 1.5-3 小时。

在本发明方法的一些优选的实施方案中, 式 IV 所示的化合物与式 V 所示的金属化合物的摩尔比为 1: (1.8-2.4), 例如 1:1.9、1:2、1:2.1、1:2.2、1:2.3、1:2.4 以及它们之间的任意值, 优选为 1: 2。简单地, 所述双苯酚化合物的摩尔数可以视为所述式 IV 所示的化合物的摩尔数。

在本发明方法的一些优选的实施方案中, 式 IV 所示的化合物与式 V 所示的金属化合物反应的反应温度为 -78℃ 至 60℃, 例如 -60℃、-50℃、-40℃、-30℃、-20℃、-10℃、0℃、10℃、20℃、30℃ 以及它们之间的任意值, 优选为 -10℃ 至 40℃。

30 在本发明方法的一些优选的实施方案中, 式 IV 所示的化合物与式 V 所示的金属化合物反应的反应时间为 6-24 小时, 例如 6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24 以及它们之间的任意值, 优选为 6-19 小时。

催化剂体系的主催化剂

在本发明的一些实施方案中，例如在所述催化剂体系将被用作溶液聚合中时，所述催化剂化合物本身被用作主催化剂组分。

在本发明的另一些实施方案中，例如在所述催化剂体系将被用于淤浆聚合或者气相聚合中时，所述主催化剂组分包含所述催化剂化合物，例如所述主催化剂组分包含所述催化剂化合物和载体材料的组合。

活化剂

在本公开中，术语“活化剂”与“助催化剂”通常可互换使用。按照本发明，所述催化剂化合物可以以本领域已知的任何方式与活化剂组合，所述方式包括例如直接将催化剂化合物与活化剂合并以用在溶液聚合中和负载催化剂化合物并且然后将负载的催化剂化合物与活化剂合并以用在淤浆或者气相聚合中。活化剂通常是能够通过将中性金属化合物转化成催化活性的金属化合物阳离子而活化上面描述的催化剂化合物中任何一种的化合物。活化剂的实例包括有机铝化合物如铝氧烷和铝烷基化物，中性或者离子型的离子化活化剂，和常规类型的助催化剂如卤化烷基铝。优选的活化剂典型地包括铝烷基化物、卤化烷基铝、铝氧烷化合物、改性的铝氧烷化合物和离子化阴离子前体化合物，其夺取反应性的、 σ -键合的金属配体，使得金属化合物成为阳离子和提供平衡电荷的非配位或弱配位阴离子。

铝氧烷活化剂

铝氧烷活化剂可以被用作本文中描述的催化剂化合物的活化剂。铝氧烷通常是含有 $-Al(R^1)_2-O-$ 亚单元的低聚物，其中 R^1 是烷基基团，例如 C_1 - C_{12} 烷基基团，更优选 C_1 - C_6 烷基基团，尤其是 C_1 - C_4 烷基基团，例如甲基或异丁基。铝氧烷的实例包括甲基铝氧烷(MAO)，改性的甲基铝氧烷(MMAO)，乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷。烷基铝氧烷和改性的烷基铝氧烷适合作为本发明的催化剂化合物的活化剂，特别是当可夺取的配体是烷基、卤素、烃氧基或氨基时。一种有用的铝氧烷是 3A 型改性甲基铝氧烷(MMAO)助催化剂(可从 Akzo Chemicals, Inc. 以商品名 3A 型改性甲基铝氧烷商购得到)。

当活化剂是改性或未改性的铝氧烷时，某些实施方案选择相对于催化剂化合物(相对于金属催化位点)典型地 5000 或者 4500 或者 4000 或者 3000 或者 2000 倍摩尔过量 (Al/M) 的最大活化剂量。最小的活化剂与催化剂化合物比是 1: 1 摩尔比，或者 1:10，或者 1:20，或者 1:50，或者 1:100，或者 1:200。备选的摩尔比范围包括 1: 1-500: 1，或者 1: 1-200: 1，或者 1: 1-100: 1，或者 1: 1-50: 1。所述主催化剂和助催化剂的摩尔比 (M/Al) 范围还可以为 1: (200 - 5000)，例如 1:500、1:1000、1:1500、1:2000、1:2500、1:3000、1:3500、1:4000、1:4500 以及他们之间的任意值，一个优选范围为 1: (2000 - 3000)。

在一类实施方案中，在本文中描述的聚合方法中很少或者不使用铝氧烷。例如，铝氧烷以小于 100: 1 或者小于 300: 1 或者小于 500: 1 的铝与催化剂化合物金属的摩尔比存在。

离子化/非配位阴离子活化剂

本公开也使用离子化/非配位阴离子活化剂。术语“非配位阴离子”(NCA)是指阴离子，其不配位于阳离子或者其仅弱配位于阳离子，由此保持是足够不稳定的以被中性路易斯碱

置换。“相容的”非配位阴离子是当初始形成的络合物分解时不降解至中性的那些阴离子。另外，所述阴离子不会转移阴离子取代基或片断给所述阳离子以使其形成中性的过渡金属化合物和来自所述阴离子的中性副产物。

按照本发明有用的非配位阴离子是那些非配位阴离子，它们是相容的，在平衡过渡金属阳离子的+1 离子电荷的意义上稳定过渡金属阳离子，但保持足够的不稳定性以允许在聚合过程中被置换。在本公开中有用的离子化活化剂典型地包含 NCA，特别是相容的 NCA。使用中性或离子型的离子化活化剂如三正丁基铵四(五氟苯基)硼酸盐、三全氟苯基硼准金属前体或三全氟萘基硼准金属前体、多卤化杂硼烷阴离子、硼酸或它们的组合在本发明的范围内。这样的离子化活化剂有时也被称为有机硼化合物。单独使用或与铝氧烷或改性铝氧烷活化剂组合使用中性或离子型活化剂也在本发明的范围内。

在本公开中，这些含硼离子化/非配位阴离子活化剂有时也称为有机硼化合物。

在一些实施方案中，所述活化剂包含下列中的一种或多种：三烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐，N,N-二烷基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐，N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)四(五氟苯基)硼酸盐，三烷基铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐，N,N-二烷基苯铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐，三烷基铵四(全氟萘基)硼酸盐，N,N-二烷基苯铵四(全氟萘基)硼酸盐，三烷基铵四(全氟联苯基)硼酸盐，N,N-二烷基苯铵四(全氟联苯基)硼酸盐，三烷基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐，N,N-二烷基苯铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐，N,N-二烷基-(2,4,6-三甲基苯铵)四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐，二(异丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐，其中烷基是甲基，乙基，丙基，异丙基，正丁基，仲丁基，异丁基或者叔丁基。

在另外的实施方案中，活化剂包含一种或多种三芳基碳鎓硼酸盐，例如三苯基碳鎓四苯基硼酸盐，三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐，三苯基碳鎓四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐，三苯基碳鎓四(全氟萘基)硼酸盐，三苯基碳鎓四(全氟联苯基)硼酸盐，三苯基碳鎓四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐)。

优选的活化剂实例包括 N,N-二甲基苯铵四(全氟苯基)硼酸盐，N,N-二甲基苯铵四(全氟萘基)硼酸盐，N,N-二甲基苯铵四(全氟联苯基)硼酸盐，N,N-二甲基苯铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐，三苯基碳鎓四(全氟苯基)硼酸盐，三苯基碳鎓四(全氟萘基)硼酸盐，三苯基碳鎓四(全氟联苯基)硼酸盐，三苯基碳鎓四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐，三甲基铵四(全氟苯基)硼酸盐，三甲基铵四(全氟萘基)硼酸盐，三甲基铵四(全氟联苯基)硼酸盐，三甲基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐，三乙基铵四(全氟苯基)硼酸盐，三乙基铵四(全氟萘基)硼酸盐，三乙基铵四(全氟联苯基)硼酸盐，三乙基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐，三丁基铵四(全氟苯基)硼酸盐，三丁基铵四(全氟萘基)硼酸盐，三丁基铵四(全氟联苯基)硼酸盐，三丁基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐；1-(4-(三(五氟苯基)硼酸根)-2,3,5,6-四氟苯基)吡咯烷鎓；和 4-(三(五氟苯基)硼酸根)-2,3,5,6-四氟吡啶。

典型的非配位阴离子活化剂与催化剂比，例如所有 NCA 活化剂与催化剂（以金属计）比为约 1: 1 摩尔比。备选的优选范围包括 0.5: 1-3: 1, 或者 0.2: 1-5: 1, 或者 0.1: 1-10: 1, 或者 0.1: 1-30: 1。特别有用的范围是 0.5: 1-10: 1, 优选 1: 1-5: 1。

清除剂、链转移剂和/或共活化剂

清除剂、链转移剂或者共活化剂也可以被使用。烷基铝化合物、氢烷基铝化合物和卤化烷基铝化合物可以被用作本文中描述的催化剂体系中的清除剂或者共活化剂。烷基铝化合物的实例包括由式 AlR_3 表示的那些，其中每个 R 独立地是 **C1-C8** 脂肪族基团，优选甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，辛基或者它们的异构体，尤其是三甲基铝，三乙基铝，三异丁基铝，三正己基铝，三正辛基铝或者它们的混合物。氢烷基铝和卤化烷基铝的实例包括一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝和二氯乙基铝。

在一些实施方案中，本发明的催化剂体系包含所述主催化剂，作为活化剂的有机硼化合物以及作为共活化剂的有机铝化合物如烷基铝/卤化烷基铝化合物和/或铝氧烷，它们的合适摩尔比在本领域技术人员知识范围内。例如，所述主催化剂（以催化剂化合物中的金属计）、所述有机硼化合物（以硼计）和所述有机铝化合物（以铝计）的摩尔比可以为 **1: (1-10) : (100 - 2000)**，优选为 **1: (2-8) : (200 - 1000)**。

在这里也可以使用的有用的链转移剂典型地是由式 AlR^{20}_3 或 ZnR^{20}_2 表示的化合物(其中每个 R^{20} 独立地是 **C1-C8** 脂肪族基团，优选甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，辛基或者它们的异构体)或者它们的组合，例如二乙基锌，三甲基铝，三异丁基铝，三辛基铝，或者它们的组合。

载体材料

在一些实施方案中，主催化剂组分可以任选地包含载体或者被布置在至少一种载体上。例如，所述催化剂化合物可以被负载在至少一种“载体”（或者有时还称为“担体”）上，由此提供本发明催化剂体系的主催化剂组分。在这里，术语“载体”和“担体”可互换使用。合适的载体包括但不限于合成或者天然存在的沸石，以及无机材料如粘土和/或无机氧化物，包括第 **2、4、13** 和 **14** 族金属氧化物，如二氧化硅，氧化铝，二氧化硅-氧化铝，氧化锆，二氧化钛，氧化铈，氧化镁，蒙脱石，页硅酸盐，滑石，或者它们的组合。特别地，所述载体可以是二氧化硅-氧化铝，二氧化硅，氧化铝，氧化锆和/或沸石。二氧化硅-氧化铝可以是天然存在的或者呈胶凝状沉淀物或者凝胶的形式，包括二氧化硅和氧化铝的混合物。优选地，所述载体材料是呈细分割形式的无机氧化物。然而，可以使用其他合适的载体材料，例如细分割的聚乙烯和细分割的聚苯乙烯。此外，可以使用这些载体材料的组合。

在第二方面，本发明涉及烯烃聚合方法，其中烯烃单体如乙烯和任选的共聚单体与前面描述的本发明的催化剂体系接触。所述包含催化剂化合物和任选的载体的主催化剂组分和所述活化剂/助催化剂可以以任何顺序合并，并且典型地在与所述单体接触前合并。

因此，上述本发明的催化剂体系在烯烃聚合（包括均聚和共聚）中的应用也在本发明的范围内。

单体

可用于本发明的烯烃聚合方法的单体包括 **C2-C12** 烯烃单体，优选 **C2-C12 α** -烯烃单体，例如乙烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，1-庚烯，1-辛烯，1-壬烯，1-癸烯，1-十一碳

烯和 1-十二碳烯和它们的组合。优选地，所述烯烃单体是乙烯。

在其中发生共聚反应的本发明的一些实施方案中，所述共聚反应包括乙烯与其他 α -烯烃的共聚反应。示例性的共聚单体包括丙烯，丁烯，戊烯，己烯，庚烯，辛烯，壬烯，癸烯，十一碳烯，十二碳烯，降冰片烯，降冰片二烯，双环戊二烯，环戊烯，环庚烯，环辛烯，环辛二烯，环十二碳烯，7-氧杂降冰片烯，7-氧杂降冰片二烯，它们的取代的衍生物，和它们的异构体，优选己烯，庚烯，辛烯，壬烯，癸烯，十二碳烯，环辛烯，1,5-环辛二烯，1-羟基-4-环辛烯，1-乙酰氧基-4-环辛烯，5-甲基环戊烯，环戊烯，双环戊二烯，降冰片烯，降冰片二烯，和它们各自的同系物和衍生物，优选降冰片烯，降冰片二烯和双环戊二烯。优选地，所述 α -烯烃共聚单体包括 C3-C12 α -烯烃，优选丙烯，丁烯，戊烯，己烯，庚烯，辛烯，壬烯，癸烯，十一碳烯，十二碳烯和它们的异构体如 4-甲基-1-戊烯中的一种或多种。

在其中发生共聚反应的本发明的一些实施方案中，所述共聚单体以最多 40 摩尔%，例如最多 30 摩尔%，或者最多 20 摩尔%，或者最多 18 摩尔%，或者最多 16 摩尔%，或者最多 14 摩尔%的量存在，基于单体和共聚单体的总量计。

在一些实施方案中，一种或多种二烯以最多 10wt%，优选 0.00001-1.0wt%，优选 0.002-0.5wt%，甚至更优选 0.003-0.2wt%的量存在在这里生产的聚合物中，基于所述聚合物的总重量计。在一些实施方案中，500ppm 或者更少，优选 400ppm 或者更少，优选 300ppm 或者更少的二烯被添加到所述聚合中。在其它一些实施方案中，至少 50ppm，或者至少 100ppm，或者至少 200ppm 的二烯被添加到所述聚合中。

在本发明中有用的二烯烃单体包括具有至少两个不饱和键的任何烃结构，优选 C4-C30 烃结构，其中所述不饱和键中的至少两个可通过立体专一的或者非立体专一的一种或多种催化剂容易地结合到聚合物中。优选地，所述二烯烃单体选自 α,ω -二烯单体(即二乙烯基单体)。更优选地，所述二烯烃单体是直链的二乙烯基单体，最优选含有 4-30 个碳原子的那些。优选的二烯的实例包括丁二烯、戊二烯、己二烯、庚二烯、辛二烯、壬二烯、癸二烯、十一碳二烯、十二碳二烯、十三碳二烯、十四碳二烯、十五碳二烯、十六碳二烯、十七碳二烯、十八碳二烯、十九碳二烯、二十碳二烯、二十一碳二烯、二十二碳二烯、二十三碳二烯、二十四碳二烯、二十五碳二烯、二十六碳二烯、二十七碳二烯、二十八碳二烯、二十九碳二烯、三十碳二烯，特别优选的二烯包括 1,6-庚二烯，1,7-辛二烯，1,8-壬二烯，1,9-癸二烯，1,10-十一碳二烯，1,11-十二碳二烯，1,12-十三碳二烯，1,13-十四碳二烯和低分子量聚丁二烯(Mw 小于 1000g/mol)。优选的环状二烯包括环戊二烯，乙烯基降冰片烯，降冰片二烯，乙叉降冰片烯，二乙烯基苯，双环戊二烯或者更高级含环二烯烃，具有或者不具有在各个环位置上的取代基。

聚合方法

本公开的聚合方法可以以本领域已知的任何方式进行。可以在可聚合条件下使用本领域已知的任何溶液、悬浮、淤浆、高压管式或者高压釜方法或者气相聚合方法。这样的方法可以以间歇、半间歇或者连续模式运行。

优选的聚合可以在适合获得期望的烯烃聚合物的任何温度和/或压力下进行。典型的温度包括在 30-150°C 范围内的温度, 优选在 50-140°C 范围内的温度, 或者优选在 60-130°C 范围内的温度, 或者优选在 70-120°C 范围内的温度。典型的压力包括在约 0.35MPa-约 10MPa 的范围内的压力, 优选在约 0.45MPa-约 6MPa 的范围内的压力, 或者优选在约 5 0.5MPa-约 4MPa 的范围内的压力。

在一些实施方案中, 氢气以 0.001-50psig(0.007-345kPa), 优选 0.01-25psig(0.07-172kPa), 更优选 0.1-10psig(0.7-70kPa)的分压存在在聚合反应器中。

在一些实施方案中, 本公开的聚合方法以非均相聚合方法(例如气相和淤浆相方法)进行。非均相方法被定义为其中催化剂体系不溶于反应介质的方法。在一些实施方案中, 所述方法是淤浆方法。在本文中使用的术语“淤浆聚合方法”是指其中采用负载型催化剂并且 10 单体在所述负载型催化剂颗粒上聚合的聚合方法。至少 95wt%的衍生自所述负载型催化剂的聚合物产物呈颗粒形式, 为固体颗粒(不溶解在稀释剂中)。用于聚合的合适的稀释剂/溶剂包括非配位的惰性液体, 实例包括直链和支链脂肪族烃, 典型地具有 3-7 个碳原子的烷烃, 优选支化烷烃, 如异丁烷, 丁烷, 戊烷, 异戊烷, 己烷, 异己烷, 庚烷, 辛烷, 十二 15 烷, 和它们的混合物; 环状和脂环族的烃, 如环己烷, 环庚烷, 甲基环己烷, 甲基环庚烷, 和它们的混合物; 卤代烃, 如全氟代的 C4-10 烷烃和氯苯; 和芳族和烷基取代的芳族化合物, 如苯, 甲苯, 1,3,5-三甲苯, 和二甲苯。合适的溶剂还包括可以用作单体或共聚单体的液态烯烃, 包括乙烯, 丙烯, 1-丁烯, 1-己烯, 1-戊烯, 3-甲基-1-戊烯, 4-甲基-1-戊烯, 1-辛烯, 1-癸烯, 和它们的混合物。在一个实施方案中, 所述溶剂不是芳族的, 优选芳族 20 烃以小于 1wt%, 优选小于 0.5wt%, 优选小于 0wt%的量存在在所述溶剂中, 基于所述溶剂的重量计。在一个实施方案中, 用于所述聚合的单体和共聚单体的进料浓度为 60vol% 或更小, 优选 40vol%或更小, 更优选 20vol%或更小, 基于进料物流的总体积计。

淤浆聚合方法通常在 1-约 50 大气压的压力范围(15psi-735 psi, 103kPa-5068kPa)和上面描述的温度下操作。在淤浆聚合中, 在液体聚合稀释剂介质中形成固体颗粒状聚合物的 25 悬浮液, 单体和共聚单体以及催化剂被加入到其中。所述包括稀释剂的悬浮液被间歇或者连续地从反应器中除去, 其中挥发性组分被与聚合物分离并再循环到所述反应器(任选地在蒸馏之后)。所采用的稀释剂介质在聚合条件下应是液体且应是相当惰性的。当使用丙烷介质时, 所述方法典型地在所述反应稀释剂临界温度和压力之上操作。经常地, 采用己烷或者异丁烷介质。在所述淤浆聚合方法中优选的温度在约 85°C-约 110°C 的范围内。两种 30 优选的淤浆聚合方法是采用环管反应器的那些方法和利用串联、并联或者它们的组合的多个搅拌反应器的那些方法。在一个实施方案中, 所述淤浆方法被在环管反应器中连续进行。呈在异丁烷中的淤浆形式或者呈干的自由流动粉末形式的催化剂被有规律地注射入反应器环管, 该反应器环管本身充满生长的聚合物颗粒在含有单体和共聚单体的异丁烷稀释剂中的循环淤浆。任选地, 可以添加氢气作为分子量控制物, 例如添加 500ppm 或者更少, 35 或者 400ppm 或者更少, 或者 300ppm 或者更少的氢气。氢气浓度的下限可以为 50ppm, 或者 100ppm, 或者 150ppm。可以通过环管壁除去反应热。允许所述淤浆在规律的间隔或

者连续地离开所述反应器，顺序地进入被加热的低压闪蒸容器、旋转干燥器和氮气吹扫塔以除去所述异丁烷稀释剂和所有未反应的单体和共聚单体。所得到的不含烃的粉末然后被配混以用在各种应用中。

在一些实施方案中，所述聚合方法以气相方法进行，优选在流化床气相方法中进行。

- 5 通常，在用于生产聚合物的流化床气相方法中，含有一种或多种单体的气体物流在催化剂存在下在可聚合条件下连续循环通过硫化床。所述气体物流被从所述流化床取出和循环回所述反应器。同时，聚合物产物被从所述反应器取出和新鲜单体被添加以替代聚合的单体。

在其它一些实施方案中，所述聚合方法是均相的。均相聚合方法被定义为其中至少 90wt% 的产物可溶于反应介质的方法。在其它一些实施方案中，所述聚合方法是本体方法。

- 10 本体方法被定义为其中在进料到反应器的所有进料中单体浓度为 70vol% 或更大的方法。

在一些实施方案中，所述聚合以溶液方法进行。聚合的温度可以为 -30 至 150℃，优选为 25-100℃ 或者 50-110℃。聚合的压力可以为 0.1-10MPa，优选为 0.5-4MPa。聚合的时间可以为 10-60 分钟。聚合反应可在惰性溶剂中进行。所用溶剂可以是芳烃或烷烃，例如苯，甲苯，己烷，庚烷及其混合物。

- 15 也被称为“聚合区”的“反应区”是聚合在其中发生的容器，例如连续反应器或间歇反应器。当以串联或并联构型使用多个反应器时，每个反应器被认为是一个单独的聚合区。对于在间歇反应器和连续反应器中的多段聚合，每个聚合段是被认为是一个单独的聚合区。在一个优选的实施方案中，所述聚合在一个反应区中进行。

- 对于聚烯烃聚合物的生产来说，有用的反应器类型和/或方法包括但不限于 UNIPOL™ 20 气相反应器(可得自 Univation Technologies); INEOS™ 气相反应器和方法; 连续流搅拌釜(CSTR)反应器(溶液和淤浆); 活塞流管式反应器(溶液和淤浆); 淤浆(例如淤浆环管(单或者双环管))(可得自 Chevron Phillips Chemical Company)和(串联反应器)(可得自 Mitsui Chemicals); BORSTAR™ 方法和反应器(与气相组合的淤浆); 和多区循环反应器(MZCR)，例如可得自 Lyondell Basell 的 SPHERIZONE™ 反应器和方法。

- 25 在一些实施方案中，本发明提供了一种乙烯均聚合方法，包括使乙烯单体在包含含前述双苯酚金属配合物和任选的载体的主催化剂和助催化剂的催化剂存在下聚合。通过这样的乙烯均聚合方法制得的聚乙烯分子量可高于 20 万，分散度可在 1.5-20 的范围内。

在一些实施方案中，所述乙烯均聚

- 30 1) 在包含主催化剂和助催化剂的催化剂体系存在下进行，所述助催化剂包括有机铝化合物和有机硼化合物，

在一些实施方案中，所述有机铝化合物选自烷基铝、卤化烷基铝和烷基铝氧烷，例如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三辛基铝、一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝、二氯乙基铝、甲基铝氧烷和改性的甲基铝氧烷，

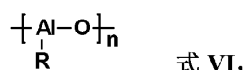
- 35 在一些实施方案中，所述有机硼化合物选自芳基硼和硼酸盐，例如取代或未取代的苯基硼，如三(五氟苯基)硼，N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐，和四(五氟苯基)硼酸三苯

基甲基盐，

在一些实施方案中，所述主催化剂（以催化剂化合物中的金属计）、所述有机硼化合物（以硼计）和所述有机铝化合物（以铝计）的摩尔比为 1: (1-10): (100 - 2000)，优选为 1: (2-8): (200 - 1000)；或者

- 5 2) 在包含主催化剂和助催化剂的催化剂体系存在下进行，所述助催化剂包含铝氧烷，
 在一些实施方案中，所述主催化剂（以催化剂化合物中的金属计）和铝氧烷（以铝计）的摩尔比为 1: (200 - 5000)，优选 1: (2000 - 3000)，

在一些实施方案中，所述铝氧烷的通式为：



- 10 其中，R 选自 C₁-C₁₂ 的烃基，优选为甲基或异丁基，优选地所述铝氧烷为甲基铝氧烷（MAO）或改性甲基铝氧烷，更优选为甲基铝氧烷。

进一步地，在一些实施方案中，所述乙烯均聚

3) 在 -30 至 150℃，优选 50-110℃ 的温度进行；

4) 在 0.1-10MPa，优选 0.5-4MPa 的压力下进行；

- 15 5) 进行 10-60 分钟的时间；和/或

6) 在惰性溶剂中进行，所述溶剂可以是芳烃或烷烃，例如苯，甲苯，己烷，庚烷及其混合物。

在一些实施方案中，本发明提供了一种乙烯共聚合方法，其中使乙烯和共聚单体在包含含双苯酚金属配合物的主催化剂和助催化剂的催化剂存在下聚合。通过这样的乙烯共聚合方法制得的聚乙烯重均分子量可高于 20 万，分子量分布在 2-10 之间，基于总单体计的共聚单体的摩尔含量为 1-30%。

在一些实施方案中，所述乙烯共聚合

1) 在包含主催化剂和助催化剂的催化剂体系存在下进行，所述助催化剂包括有机铝化合物和有机硼化合物，

- 25 在一些实施方案中，所述有机铝化合物选自烷基铝、卤化烷基铝和烷基铝氧烷，例如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三辛基铝、一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝、二氯乙基铝、甲基铝氧烷和改性的甲基铝氧烷，

- 30 在一些实施方案中，所述有机硼化合物选自芳基硼和硼酸盐，例如取代或未取代的苯基硼，如三(五氟苯基)硼，N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐，和四(五氟苯基)硼酸三苯基甲基盐，

- 35 在一些实施方案中，所述主催化剂（以催化剂化合物的金属计）、所述有机硼化合物和所述有机铝化合物的摩尔比为 1: (1-10): (100 - 2000)，优选为 1: (2-8): (200 - 1000)；或者所述主催化剂、所述有机硼化合物和所述有机铝化合物的摩尔比为 1 : (1-20): (200 - 2000)，优选为 1 : (1-10): (200 - 2000) 或者 1: (4-16): (300-1000)；或者

2) 在包含主催化剂和助催化剂的催化剂体系存在下进行, 所述助催化剂包含铝氧烷, 在一些实施方案中, 所述主催化剂(以催化剂化合物的金属计)和铝氧烷(以铝计)的摩尔比为 1: (200 - 5000), 优选 1: (2000 - 3000),

在一些实施方案中, 所述铝氧烷的通式为:



其中, R 选自 C₁-C₁₂ 的烃基, 优选为甲基或异丁基, 优选地所述铝氧烷为甲基铝氧烷(MAO)或改性甲基铝氧烷, 更优选为甲基铝氧烷。

进一步地, 在一些实施方案中, 所述乙烯共聚合

3) 所述共聚单体包括 α -烯烃和/或二烯烃; 优选包括 C₄-C₁₀ 的 α -烯烃和/或二烯烃, 例如丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯和 4-甲基-1-戊烯中的一种或多种;

4) 在 -30 至 150°C, 优选 25-100°C 的温度进行;

5) 在 0.1-10MPa, 优选 0.5-4MPa 的压力下进行;

6) 进行 10-60 分钟的时间; 和/或

7) 在惰性溶剂中进行, 所述溶剂可以是芳烃或烷烃, 例如苯, 甲苯, 己烷, 庚烷及其混合物。

聚乙烯产物

在一个实施方案中, 本文中描述的所述方法生产出聚乙烯组合物, 包括乙烯均聚物和乙烯与一、二、三、四或者更多种 C₃-C₂₀ 烯烃单体如 C₃-C₁₂ α -烯烃单体的共聚物。例如, 所述聚乙烯组合物包括乙烯和一种、两种或者三种不同的 C₃-C₂₀ 烯烃的共聚物(其中所述 C₃-C₂₀ 烯烃优选是 C₃-C₁₂ α -烯烃, 优选是丙烯, 丁烯, 己烯, 辛烯, 癸烯, 十二碳烯, 优选是丙烯, 丁烯, 己烯, 辛烯, 或者它们的混合物)。

所述聚乙烯组合物可以包含 99.0-约 80.0wt%, 99.0-85.0wt%, 99.0-87.5wt%, 99.0-90.0wt%, 99.0-92.5wt%, 99.0-95.0wt%, 或者 99.0-97.0wt% 的衍生自乙烯的聚合物单元和约 1.0-约 20.0wt%, 1.0-15.0wt%, 0.5-12.5wt%, 1.0-10.0wt%, 1.0-7.5wt%, 1.0-5.0wt%, 或者 1.0-3.0wt% 的衍生自以下单体中的一种或多种的聚合物单元: C₃-C₂₀ α -烯烃共聚单体, 优选 C₃-C₁₂ α -烯烃, 更优选 C₄-C₈ α -烯烃, 例如己烯和辛烯。所述 α -烯烃共聚单体可以是直链的或者支化的, 并且如果需要可以使用两种或者更多种共聚单体。合适的共聚单体的实例包括丙烯; 丁烯; 1-戊烯; 具有一个或多个甲基、乙基或者丙基取代基的 1-戊烯; 1-己烯; 具有一个或多个甲基、乙基或者丙基取代基的 1-己烯; 1-庚烯; 具有一个或多个甲基、乙基或者丙基取代基的 1-庚烯; 1-辛烯; 具有一个或多个甲基、乙基或者丙基取代基的 1-辛烯; 1-壬烯; 具有一个或多个甲基、乙基或者丙基取代基的 1-壬烯; 乙基、甲基或者二甲基取代的 1-癸烯; 1-十二碳烯; 和苯乙烯。特别合适的共聚单体包括 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯以及它们的混合物。

所述聚乙烯组合物可以具有期望的熔体指数(I_{2.16})。合适的熔体指数(I_{2.16})的下限可以是例如约 0.01g/10min, 约 0.05g/10min, 约 0.10g/10min, 约 0.15g/10min, 约 0.20g/10min,

约 0.30g/10min, 约 0.50g/10min, 约 1.0g/10min, 约 2.0g/10min, 或者约 3.0g/10min, 合适的熔体指数(I_{2.16})的上限可以是例如约 200g/10min, 约 150g/10min, 约 100g/10min, 约 50g/10min, 约 40g/10min, 约 30g/10min, 约 20g/10min, 约 10g/10min, 约 5g/10min, 约 3.0g/10min, 约 2.0g/10min, 约 1.0g/10min, 约 0.7g/10min, 按照 ASTM D-1238 2.16kg, 190°C 测试方法测定。明确公开的范围包括但不限于通过组合上面列举的上限值和下限值形成的范围, 前提是上限值大于下限值。

所述聚乙烯组合物可以具有期望的高负荷熔体指数(HLMI)(I_{21.6})。合适的高负荷熔体指数(HLMI)(I_{21.6})的下限可以是例如 1g/10min, 2g/10min, 3g/10min, 5g/10min, 10g/10min, 20g/10min, 30g/10min, 50g/10min, 合适的高负荷熔体指数(HLMI)(I_{21.6})的上限可以是例如 500g/10min, 400g/10min, 300g/10min, 200g/10min, 100g/10min, 80g/10min, 70g/10min, 60g/10min, 或者 50g/10min, 按照 ASTM D-1238 21.6kg(HLMI), 190°C 测试方法测定。明确公开的范围包括但不限于通过组合上面列举的上限值和下限值形成的范围, 前提是上限值大于下限值。

所述聚乙烯组合物可以具有 4-100, 或者 5-90, 或者 7-90, 或者 10-80, 或者 10-60, 或者 20-60, 或者 25-60, 或者 30-55, 或者 35-55, 或者 35-50 的熔体指数比(MIR)。MIR 被定义为 I_{21.6}/I_{2.16}。

所述聚乙烯组合物可以具有期望的密度。合适的密度范围的下限可以是例如约 0.880 g/cm³, 约 0.890 g/cm³, 约 0.900 g/cm³, 约 0.910 g/cm³, 约 0.918g/cm³, 约 0.919g/cm³, 约 0.920g/cm³, 约 0.925g/cm³, 约 0.930g/cm³, 或者约 0.932g/cm³, 合适的密度范围的上限可以是例如约 0.960g/cm³, 约 0.950g/cm³, 约 0.945g/cm³, 约 0.940 g/cm³, 约 0.937g/cm³, 约 0.935g/cm³, 约 0.933g/cm³, 约 0.930g/cm³, 约 0.920g/cm³, 或者约 0.915g/cm³。明确公开的范围包括但不限于通过组合上面列举的上限值和下限值形成的范围, 前提是上限值大于下限值。密度 ASTM D1505 方法测定。样品按照 ASTM D4703-10a 程序 C 模制, 然后在测试前按照 ASTM D618-08 (23±2°C 和 50±10%相对湿度) 下调理 40 小时。

所述聚乙烯组合物可以具有约 2-约 12, 约 2-约 10, 或者约 2-约 8, 约 2.2-约 5.5, 或者约 2.4-5.0 的分子量分布(MWD, 其被定义为 Mw/Mn)。

在本文中描述的任何实施方案中, 所述聚乙烯组合物可以是多峰聚乙烯组合物, 例如双峰聚乙烯组合物, 或者所述聚乙烯组合物可以是非双峰的聚乙烯组合物如单峰聚乙烯组合物。本文中使用的“多峰”是指在聚乙烯组合物的分子量分布曲线(使用凝胶渗透色谱法(GPC)或者其它公认的分析技术测定)中有至少两个可区分的峰。例如, 如果在分子量分布曲线中有两个可区分的峰, 则这样的组合物可以被称为双峰组合物。典型地, 如果有仅一个峰(例如单峰), 在峰之间没有明显的谷, 峰中的一个不被认为是可区分的峰或者两个峰都不被认为是可区分的峰, 那么这样的组合物可以被称为非双峰的。经常地, 双峰分子量分布的特征在于具有可识别的高分子量组分(或分布)和可识别的低分子量组分(或分布)。代表性的非双峰分子量分布曲线包括单峰分子量分布以及含有不能容易地区分、分离或者解卷积的两个峰的分布曲线。

在本文中描述的任何实施方案中，所述聚乙烯组合物可以具有超过 0.2 个总内部不饱和度/1000 个碳原子，或者超过 0.3 个总内部不饱和度/1000 个碳原子，或者超过 0.32 个总内部不饱和度/1000 个碳原子，或者超过 0.38 个总内部不饱和度/1000 个碳原子，或者超过 0.4 个总内部不饱和度/1000 个碳原子的内部不饱和度，通过 ^1H NMR 测定。

5

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作进一步说明，但并不构成对本发明的任何限制。

以下实施例中，涉及的评价和测试方法如下：

1、催化剂的核磁氢谱及核磁碳谱于 Bruker-400 核磁共振仪上以氘代氯仿为溶剂在常
10 温下进行测试。

2、高分辨质谱于 Bruker ESI-Q/TOF MS 质谱仪上以乙腈为分散溶剂测定。

3、聚合活性：将聚合所得聚合物干燥后称重，除以聚合时所加入的催化剂量得到催化活性。

4、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 1,2,4-
15 三氯苯为溶剂，在 150℃ 下测定（标样：PS，流速：1.0 mL/min，柱子：3×Plgel 10um M1×ED-B 300×7.5nm）。

5、聚合物的熔点采用示差扫描量热法（DSC）测试：将 10mg 样品置于坩埚中，在
Pekin Elmer DSC 8500 差示扫描量热仪上测定。在氮气氛围下，以 10℃/min 的升温速度
从 -70℃ 升温到 200℃，保温 1 min，以 10℃/min 降至 -70℃，保温 3 min，然后以 10℃/min
20 升至 200℃，记录第二次升温扫描数据。

6、聚合物中共聚单体的含量由高温核磁碳谱测得。

实施例 1 - 双苯酚金属配合物 7 的制备

将双苯酚化合物 3 (2.24 mmol) 溶于乙醚溶剂中，在 -78℃ 下向该溶液中加入纯 KH 固
体 (8.96 mmol) 后反应 1 小时，回复至室温，继续反应 2 小时。之后，在 -78℃ 将该溶液
25 通过双角针转移至金属配合物 2 (4.48 mmol) 的二氯甲烷溶液中，并在该温度下反应 1 小时，
然后将体系逐渐恢复至室温，再反应 12 小时。反应结束后，用真空线将溶剂除去，残余
物用二氯甲烷洗涤并通过硅藻土过滤，将滤液抽干，粗产品用二氯甲烷/正己烷重结晶，得
到橙色产品（产率 90%），橙色产品表征如下：

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.45 (dd, J = 7.6, 2.0 Hz, 2H, aryl-H), 7.25 (s, 4H,
30 aryl-H), 7.14-7.21 (m, 4H, aryl-H), 3.13 (m, 4H, CH), 2.18 (s, 30H, CH_3), 1.80 (s, 6H, CH_3),
1.03 (d, J = 6.8 Hz, 24H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 159.1, 146.9, 138.9, 133.5, 132.8, 130.6, 130.4, 130.0,
124.5, 122.9, 34.3, 33.9, 26.3, 24.3, 13.1.

ESI-MS for $\text{C}_{59}\text{H}_{72}\text{Cl}_4\text{O}_3\text{Ti}_2$ (M/Z = 1064.32), Found: M = 1064.34.

实施例 2 - 双苯酚金属配合物 7 的制备

将双苯酚化合物 3 (2.24 mmol) 溶于乙醚溶剂中，在 40℃ 下向该溶液中加入纯 KH 固

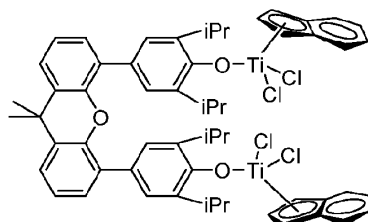
体 (22.4 mmol)后反应 1 小时, 回复至室温, 继续反应 0.5 小时。之后, 在 40°C 将该溶液通过双角针转移至金属配合物 2 (4.93 mmol)的二氯甲烷溶液中, 并在该温度下反应 6 小时, 反应结束后, 用真空线将溶剂除去, 残余物用二氯甲烷洗涤并通过硅藻土过滤, 将滤液抽干, 粗产品用二氯甲烷/正己烷重结晶, 得到橙色产品 (产率 73%)。

5 实施例 3 - 双苯酚金属配合物 4 的制备

将双苯酚化合物 4 (2.00 mmol)溶于四氢呋喃溶剂中, 在-10 °C 下向该溶液中加入纯 NaH 固体 (12.00 mmol)后反应 1 小时, 回复至室温, 继续反应 1 小时。之后, 在-10 °C 将该溶液通过双角针转移至金属配合物 1(4.00 mmol)的四氢呋喃溶液中, 并在该温度下反应半小时, 然后将体系逐渐恢复至室温, 再反应 8 小时。反应结束后, 用真空线将溶剂除去, 残余物用二氯甲烷洗涤并通过硅藻土过滤, 将滤液抽干, 粗产品用二氯甲烷/正己烷重结晶, 得到橙色产品 (产率 92%), 橙色产品表征如下:

ESI-MS for $C_{51}H_{56}Cl_4O_3Ti_2$: M/Z = 954.21

10 实施例 4 - 双苯酚金属配合物 A 的制备



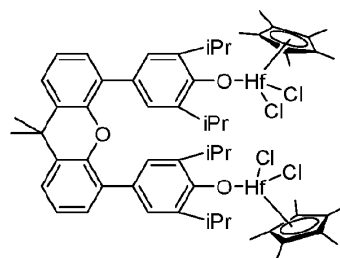
双苯酚金属配合物 A

15 将双苯酚化合物 3 (2.24 mmol)溶于乙醚溶剂中, 在-78°C 下向该溶液中加入 n-BuLi(4.48 mmol, 1.6mol/L)后反应 1 小时, 回复至室温, 继续反应 2 小时。之后, 在-78°C 将该溶液通过双角针转移至茚基钛金属配合物(4.48 mmol)的乙醚溶液中, 并在该温度下反应 1 小时, 然后将体系逐渐恢复至室温, 再反应 12 小时。反应结束后, 用真空线将溶剂除去, 残余物用二氯甲烷洗涤并通过硅藻土过滤, 将滤液抽干, 粗产品用二氯甲烷/正己烷重结晶, 得到紫红色产品 (产率 60%)。

1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 7.74 (dd, J = 6.4, 2.8 Hz, 4H, aryl-H), 7.47 (t, J = 4.8 Hz, 2H, aryl-H), 7.37 (dd, J = 6.4, 2.8 Hz, 4H, aryl-H), 7.22 (s, 4H, aryl-H), 7.18 (d, J = 4.8 Hz, 4H, aryl-H), 6.78 (d, J = 3.6 Hz, 4H, aryl-H), 6.42 (t, J = 3.2 Hz, 2H, aryl-H), 3.25(sept, 4H, CH), 2.18(s, 30H, CH_3), 1.82(s, 6H, CH_3), 1.08(d, J =6.8Hz, 24H, CH_3).

25 ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 164.5, 146.8, 138.5, 134.6, 130.6, 130.3, 129.9, 129.7, 128.3, 125.9, 125.8, 124.5, 123.0, 120.4, 113.3, 34.2, 34.0, 26.8, 23.8

实施例 5 - 双苯酚金属配合物 B 的制备



将双苯酚化合物 **3** (1.00 mmol) 溶于四氢呋喃溶剂中，在 -78°C 下向该溶液中加入 $n\text{-BuLi}$ (2.00 mmol, 1.6 mol/L) 后反应 1 小时，回复至室温，继续反应 2 小时。之后，在 -78°C 将该溶液通过双角针转移至五甲基环戊二烯基铅金属配合物 (2.00 mmol) 的四氢呋喃溶液
 5 中，并在该温度下反应 1 小时，然后将体系逐渐恢复至室温，再加热至 50°C 反应 12 小时。反应结束后，用真空线将溶剂除去，残余物用二氯甲烷洗涤并通过硅藻土过滤，将滤液抽干，粗产品用二氯甲烷/正己烷重结晶，得到紫色产品 (产率 21%)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.40$ (dd, $J = 7.4, 2.2$ Hz, 2H, aryl-H), 7.16-7.11 (m, 4H, aryl-H), 7.08 (s, 4H, aryl-H), 2.93 (sept, 4H, CH), 2.22 (s, 30H, CH_3), 1.77 (s, 6H, CH_3),
 10 1.04 (d, $J = 6.8$ Hz, 24H, CH_3).

实施例 6

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 10 mL (2 mmol/mL)，经过无水无氧处理的正己烷 150 mL，以及含有双苯酚金属配合物 **7** 的甲苯溶液 1 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械
 15 搅拌下通入压力为 1.0 MPa 的乙烯，并在此压力下于 20°C 反应 20 min，之后加入乙醇终止反应，得到聚合物 2.8 g，经计算确定，聚合活性为 $8.4 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 133.5°C ；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.9×10^5 ， M_w/M_n 为 4.82。

实施例 7

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 5 mL (2 mmol/mL)，经过无水无氧处理的正己烷 150 mL，以及含有双苯酚金属配合物 **7** 的甲苯溶液 1 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械
 20 搅拌下通入压力为 0.5 MPa 的乙烯，并在此压力下于 20°C 反应 20 min，之后加入乙醇终止反应，得到聚合物 2.0 g，经计算确定，聚合活性为 $6.0 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 131.9°C ；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.1×10^5 ， M_w/M_n 为 6.02。

25 实施例 8

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 5 mL (2 mmol/mL)，经过无水无氧处理的

正己烷 150 mL, 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL ($5\ \mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.1 MPa 的乙烯, 并在此压力下于 20°C 反应 20 min, 之后加入乙醇终止反应, 得到聚合物 2.79 g, 经计算确定, 聚合活性为 $1.7 \times 10^6\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 132.7°C ; GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.8×10^5 , M_w/M_n 为 7.87。

5 实施例 9

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次, 再抽真空后通入乙烯气, 然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 5 mL ($2\ \text{mmol/mL}$), 经过无水无氧处理的正己烷 150 mL, 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL ($5.0\ \mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 1.0 MPa 的乙烯, 并在此压力下于 80°C 反应 20 min, 之后加入乙醇终止反应, 得到聚合物 3.1 g, 经计算确定, 聚合活性为 $9.3 \times 10^5\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 131.4°C ; GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.2×10^5 , M_w/M_n 为 5.17。

实施例 10

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次, 再抽真空后通入乙烯气, 然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 5 mL ($2\ \text{mmol/mL}$), 经过无水无氧处理的正己烷 150 mL, 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL ($5.0\ \mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 1.0 MPa 的乙烯, 并在此压力下于 0°C 反应 20 min, 之后加入乙醇终止反应, 得到聚合物 3.6 g, 经计算确定, 聚合活性为 $1.1 \times 10^6\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 134.2°C ; GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 8.0×10^4 , M_w/M_n 为 3.95。

实施例 11

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次, 再抽真空后通入乙烯气, 然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 5 mL ($2\ \text{mmol/mL}$), 经过无水无氧处理的正己烷 150 mL, 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL ($5.0\ \mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 1.0 MPa 的乙烯, 并在此压力下于 20°C 反应 20 min, 之后加入乙醇终止反应, 得到聚合物 2.9 g, 经计算确定, 聚合活性为 $8.7 \times 10^5\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

25 DSC 测得熔点为 131.0°C ; GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.1×10^5 , M_w/M_n 为 10.1。

实施例 12

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次, 再抽真空后通入乙烯气, 然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 2.5 mL ($2\ \text{mmol/mL}$), 经过无水无氧处理的正己烷 150 mL, 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL ($5.0\ \mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 1.0 MPa 的乙烯, 并在此压力下于 20°C 反应 20 min, 之后加入乙醇终止反应, 得到聚合物 2.6 g, 经计算确定, 聚合活性为 $7.8 \times 10^5\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 133.2°C ; GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.3×10^5 , M_w/M_n 为 8.08。

实施例 13

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入改性甲基铝氧烷（MMAO）的甲苯溶液 5 mL（1 mmol/mL），经过无水无氧处理的正己烷 150 mL，以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL（5.0 $\mu\text{mol/mL}$ ）。在机械搅拌下通入压力为 1.0 MPa 的乙烯，并在此压力下于 20℃ 反应 20 min，之后加入乙醇终止反应，得到聚合物 3.3 g，经计算确定，聚合活性为 $9.9 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 132.5℃；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.7×10^5 ， M_w/M_n 为 6.81。

实施例 14

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷（MAO）的甲苯溶液 5 mL（2 mmol/mL），经过无水无氧处理的正己烷 150 mL，以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 mL（5 $\mu\text{mol/mL}$ ）。在机械搅拌下通入压力为 1.0 MPa 的乙烯，并在此压力下于 20℃ 反应 20 min，之后加入乙醇终止反应，得到聚合物 6.8 g，经计算确定，聚合活性为 $1.02 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 132.4℃；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.5×10^5 ， M_w/M_n 为 9.03。

实施例 15

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷（MAO）的甲苯溶液 5 mL（2 mmol/mL），经过无水无氧处理的正己烷 150 mL，以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL（2.5 $\mu\text{mol/mL}$ ）。在机械搅拌下通入压力为 1.0 MPa 的乙烯，并在此压力下于 20℃ 反应 20 min，之后加入乙醇终止反应，得到聚合物 1.81 g，经计算确定，聚合活性为 $1.09 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 135.3℃；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.5×10^5 ， M_w/M_n 为 7.84。

实施例 16

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷（MAO）的甲苯溶液 5 mL（2 mmol/mL），经过无水无氧处理的正己烷 150 mL，以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL（5.0 $\mu\text{mol/mL}$ ）。在机械搅拌下通入压力为 1.0 MPa 的乙烯，并在此压力下于 20℃ 反应 30 min，之后加入乙醇终止反应，得到聚合物 3.5 g，经计算确定，聚合活性为 $7.0 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 131.2℃；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.6×10^5 ， M_w/M_n 为 6.99。

实施例 17

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷（MAO）的甲苯溶液 5 mL（2 mmol/mL），经过无水无氧处理的正己烷 150 mL，以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1.0 mL（5.0 $\mu\text{mol/mL}$ ）。在机械搅拌下通入压力为 1.0 MPa 的乙烯，并在此压力下于 20℃ 反应 10 min，之后加入乙醇终止反应，得到聚合物 1.94 g，经计算确定，聚合活性为 $1.16 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 132.6℃；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.9×10^5 ， M_w/M_n 为 4.79。

实施例 18

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷（MAO）的甲苯溶液 5 mL（2 mmol/mL），经过无水无氧处理的
5 甲苯 100 mL，以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1.0 mL（5.0 $\mu\text{mol/mL}$ ）。在机械搅拌下通入压力为 1.0 MPa 的乙烯，并在此压力下于 20℃ 反应 20 min，之后加入乙醇终止反应，得到聚合物 3.7 g，经计算确定，聚合活性为 $1.11 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 131.9℃；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.0×10^5 ， M_w/M_n 为 6.69。

实施例 19

10 将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 2 mL（0.5 mmol/mL），经过无水无氧处理的正己烷 150 mL，以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL（2.5 $\mu\text{mol/mL}$ ），再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] 2 \text{ mL}$ （5 $\mu\text{mol/mL}$ ）。在机械搅拌下通入压力为 1.0 MPa 的乙烯，并在此压力下于 80℃ 反应 20 min，之后加入乙醇终止反应，得到聚合物 5.1 g，经计算确定，
15 聚合活性为 $3.06 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 133.3℃；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.8×10^5 ， M_w/M_n 为 6.84。

实施例 20

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 2 mL（0.5 mmol/mL），经过无水无氧处理的正己烷
20 150 mL，以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL（2.5 $\mu\text{mol/mL}$ ），再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] 2 \text{ mL}$ （5 $\mu\text{mol/mL}$ ）。在机械搅拌下通入压力为 0.5 MPa 的乙烯，并在此压力下于 40℃ 反应 20 min，之后加入乙醇终止反应，得到聚合物 2.6 g，经计算确定，聚合活性为 $1.56 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 130.6℃；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.0×10^5 ， M_w/M_n 为 7.05。

25 实施例 21

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 2 mL（0.5 mmol/mL），经过无水无氧处理的正己烷 150 mL，以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL（2.5 $\mu\text{mol/mL}$ ），再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] 2 \text{ mL}$ （5 $\mu\text{mol/mL}$ ）。在机械搅拌下通入压力为 0.1 MPa 的乙烯，并
30 在此压力下于 0℃ 反应 20 min，之后加入乙醇终止反应，得到聚合物 1.15 g，经计算确定，聚合活性为 $6.90 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 131.5℃；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.7×10^5 ， M_w/M_n 为 8.97。

实施例 22

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 5 mL (0.5 mmol/mL)，经过无水无氧处理的正己烷 150 mL，以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL (2.5 μ mol/mL)，再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 4 mL (5 μ mol/mL)。在机械搅拌下通入压力为 0.5 MPa 的乙烯，并在此压力下于 80 $^{\circ}\text{C}$ 反应 20min，之后加入乙醇终止反应，得到聚合物 3.4 g，经计算确定，聚合活性为 $2.04 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 130.3 $^{\circ}\text{C}$ ；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.5×10^5 ， M_w/M_n 为 4.10。

实施例 23

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 1.5 mL (0.5 mmol/mL)，经过无水无氧处理的正己烷 150 mL，以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL (2.5 μ mol/mL)，再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 8 mL (5 μ mol/mL)。在机械搅拌下通入压力为 0.5 MPa 的乙烯，并在此压力下于 80 $^{\circ}\text{C}$ 反应 20 min，之后加入乙醇终止反应，得到聚合物 2.3 g，经计算确定，聚合活性为 $1.38 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 134.1 $^{\circ}\text{C}$ ；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.9×10^5 ， M_w/M_n 为 5.93。

实施例 24

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 4mL (0.5 mmol/mL)，经过无水无氧处理的正己烷 150 mL，以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 mL (2.5 μ mol/mL)，再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 4 mL (5 μ mol/mL)。在机械搅拌下通入压力为 0.5 MPa 的乙烯，并在此压力下于 80 $^{\circ}\text{C}$ 反应 20min，之后加入乙醇终止反应，得到聚合物 5.9 g，经计算确定，聚合活性为 $1.77 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 134.3 $^{\circ}\text{C}$ ；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.0×10^5 ， M_w/M_n 为 7.94。

实施例 25

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入三异丁基铝的甲苯溶液 2mL (0.5 mmol/mL)，经过无水无氧处理的甲苯 150 mL，以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL (2.5 μ mol/mL)，再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 2 mL (5 μ mol/mL)。在机械搅拌下通入压力为 0.5 MPa 的乙烯，并在此压力下于 80 $^{\circ}\text{C}$ 反应 40min，之后加入乙醇终止反应，得到聚合物 6.3 g，经计算确定，聚合活性为 $1.89 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 131.0 $^{\circ}\text{C}$ ；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.9×10^5 ， M_w/M_n 为 5.54。

实施例 26

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然

后依次加入三异丁基铝的甲苯溶液 2 mL (0.5 mmol/mL), 经过无水无氧处理的正庚烷 150 mL, 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL (2.5 $\mu\text{mol/mL}$), 再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 2 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.5 MPa 的乙烯, 并在此压力下于 80 °C 反应 10 min, 之后加入乙醇终止反应, 得到聚合物 2.6 g, 经计算确定,

5 聚合活性为 $3.12 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 133.0 °C; GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.6×10^5 , M_w/M_n 为 4.99。

实施例 27-乙烯与 1-己烯共聚物的合成

将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次, 再抽真空后通入乙烯气, 然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 6.8 ml (质量分数 10%), 1-己烯 15 ml, 经过
10 无水无氧处理的正己烷 150 ml, 双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 ml (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.3 MPa 的乙烯, 并在此压力下于 25 °C 反应 20 min, 加入乙醇终止反应, 得到聚合物 5.21 g, 活性 $1.56 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 103 °C; GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.9×10^5 , M_w/M_n 为 1.92; 高温核磁共振谱测得 1-己烯摩尔含量为 5.3%。

15 实施例 28-乙烯与 1-己烯共聚物的合成

将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次, 再抽真空后通入乙烯气, 然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 3.4 ml (质量分数 10%), 1-己烯 15 ml, 经过
20 无水无氧处理的正己烷 150 ml, 双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 ml (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.3 MPa 的乙烯, 并在此压力下于 25 °C 反应 20 min, 加入乙醇终止反应, 得到聚合物 4.97 g, 活性 $1.49 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 107 °C; GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.2×10^5 , M_w/M_n 为 2.17; 高温核磁共振谱测得 1-己烯摩尔含量为 4.8%

实施例 29-乙烯与 1-己烯共聚物的合成

将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次, 再抽真空后通入乙烯气, 然后
25 依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 13.6 ml (质量分数 10%), 1-己烯 15 ml, 经过无水无氧处理的正己烷 150 ml, 双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 ml (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.3 MPa 的乙烯, 并在此压力下于 25 °C 反应 20 min, 加入乙醇终止反应, 得到聚合物 5.07 g, 活性 $1.52 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 104 °C; GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.9×10^5 , M_w/M_n 为 2.31; 高温
30 核磁共振谱测得 1-己烯含量为 4.7%

实施例 30-乙烯与 1-己烯共聚物的合成

将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次, 再抽真空后通入乙烯气, 然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 6.8 ml (质量分数 10%), 1-己烯 5 ml, 经过

无水无氧处理的正己烷 150 ml，双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 ml (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.3 MPa 的乙烯，并在此压力下于 25 $^{\circ}\text{C}$ 反应 20 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 7.43 g，活性 $2.23 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 123 $^{\circ}\text{C}$ ；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.8×10^5 ， M_w/M_n 为 1.86；高温核磁碳谱测得 1-己烯含量为 2.7%

实施例 31-乙烯与 1-己烯共聚物的合成

将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 6.8 ml (质量分数 10%)，1-己烯 10 ml，经过无水无氧处理的正己烷 150 ml，双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 ml (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.3 MPa 的乙烯，并在此压力下于 25 $^{\circ}\text{C}$ 反应 20 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 8.87 g，活性 $2.66 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 116 $^{\circ}\text{C}$ ；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.5×10^5 ， M_w/M_n 为 2.20；高温核磁碳谱测得 1-己烯含量为 3.4%

实施例 32-乙烯与 1-己烯共聚物的合成

将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 6.8 ml (质量分数 10%)，1-己烯 50 ml，经过无水无氧处理的正己烷 150 ml，双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 ml (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.3 MPa 的乙烯，并在此压力下于 25 $^{\circ}\text{C}$ 反应 20 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 6.77 g，活性 $2.03 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 70 $^{\circ}\text{C}$ ；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.8×10^5 ， M_w/M_n 为 2.30；高温核磁碳谱测得 1-己烯摩尔含量为 12.4%

实施例 33-乙烯与 1-己烯共聚物的合成

将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 6.8 ml (质量分数 10%)，1-己烯 15 ml，经过无水无氧处理的正己烷 300 ml，双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 ml (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.3 MPa 的乙烯，并在此压力下于 25 $^{\circ}\text{C}$ 反应 20 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 13.6 g，活性 $4.08 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 119 $^{\circ}\text{C}$ ；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.1×10^5 ， M_w/M_n 为 2.04；高温核磁碳谱测得 1-己烯含量为 3.3%

实施例 34-乙烯与 1-己烯共聚物的合成

将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 6.8 ml (质量分数 10%)，1-己烯 15 ml，经过无水无氧处理的正己烷 150 ml，双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 ml (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)。

在机械搅拌下通入压力为 0.3 MPa 的乙烯，并在此压力下于 25 °C 反应 20 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 2.14 g，活性 $1.28 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 107 °C；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.9×10^5 ， M_w/M_n 为 1.91；高温核磁共振谱测得 1-己烯含量为 4.9%

5 实施例 35-乙烯与 1-己烯共聚物的合成

将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷（MAO）的甲苯溶液 6.8 ml（质量分数 10%），1-己烯 15 ml，经过无水无氧处理的正己烷 150 ml，双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 4 ml（2.5 $\mu\text{mol/mL}$ ）。在机械搅拌下通入压力为 0.3 MPa 的乙烯，并在此压力下于 25 °C 反应 20 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 14.0 g，活性 $2.1 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 93 °C；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.5×10^5 ， M_w/M_n 为 2.27；高温核磁共振谱测得 1-己烯含量为 6.8%。

实施例 36-乙烯与 1-己烯共聚物的合成

15 将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷（MAO）的甲苯溶液 6.8 ml（质量分数 10%），1-己烯 15 ml，经过无水无氧处理的正己烷 150 ml，双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 ml（2.5 $\mu\text{mol/mL}$ ）。在机械搅拌下通入压力为 0.3 MPa 的乙烯，并在此压力下于 25 °C 反应 10 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 2.67 g，活性 $1.60 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 102 °C；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.7×10^5 ， M_w/M_n 为 1.85；高温核磁共振谱测得 1-己烯含量为 5.0%

实施例 37-乙烯与 1-己烯共聚物的合成

25 将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷（MAO）的甲苯溶液 6.8 ml（质量分数 10%），1-己烯 15 ml，经过无水无氧处理的正己烷 150 ml，双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 ml（2.5 $\mu\text{mol/mL}$ ）。在机械搅拌下通入压力为 0.3 MPa 的乙烯，并在此压力下于 25 °C 反应 30 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 10.11 g，活性 $2.02 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 108 °C；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.3×10^5 ， M_w/M_n 为 1.99；高温核磁共振谱测得 1-己烯含量为 4.9%

实施例 38-乙烯与 1-己烯共聚物的合成

30 将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷（MAO）的甲苯溶液 6.8 ml（质量分数 10%），1-己烯 15 ml，经过无水无氧处理的正己烷 150 ml，双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 ml（2.5 $\mu\text{mol/mL}$ ）。在机械搅拌下通入压力为 0.1 MPa 的乙烯，并在此压力下于 25 °C 反应 20 min，加入乙醇

终止反应，得到聚合物 1.81 g，活性 $5.4 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 63℃；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.1×10^5 ， M_w/M_n 为 2.03；高温核磁碳谱测得 1-己烯含量为 8.7%

实施例 39-乙烯与 1-己烯共聚物的合成

- 5 将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷（MAO）的甲苯溶液 6.8 ml（质量分数 10%），1-己烯 15 ml，经过无水无氧处理的正己烷 150 ml，双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 ml（ $2.5 \mu\text{mol/mL}$ ）。在机械搅拌下通入压力为 1.0 MPa 的乙烯，并在此压力下于 25 °C 反应 20 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 10.48 g，活性 $3.14 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

- 10 DSC 测得熔点为 125 °C；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.3×10^5 ， M_w/M_n 为 2.42；高温核磁碳谱测得 1-己烯含量为 2.8%

实施例 40-乙烯与 1-己烯共聚物的合成

- 15 将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷（MAO）的甲苯溶液 6.8 ml（质量分数 10%），1-己烯 100 ml，经过无水无氧处理的正己烷 250 ml，双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 ml（ $2.5 \mu\text{mol/mL}$ ）。在机械搅拌下通入压力为 3.0 MPa 的乙烯，并在此压力下于 25 °C 反应 20 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 17.47 g，活性 $5.29 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 127 °C；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.5×10^5 ， M_w/M_n 为 2.18；高温核磁碳谱测得 1-己烯含量为 1.8%

- 20 实施例 41-乙烯与 1-己烯共聚物的合成

- ：将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷（MAO）的甲苯溶液 6.8 ml（质量分数 10%），1-己烯 15 ml，经过无水无氧处理的正己烷 150 ml，双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 ml（ $2.5 \mu\text{mol/mL}$ ）。在机械搅拌下通入压力为 0.3 MPa 的乙烯，并在此压力下于 40 °C 反应 20 min，加入乙醇
- 25 终止反应，得到聚合物 3.59 g，活性 $1.08 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 89 °C；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.1×10^5 ， M_w/M_n 为 1.72；高温核磁碳谱测得 1-己烯含量为 7.4%

实施例 42-乙烯与 1-己烯共聚物的合成

- 30 将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷（MAO）的甲苯溶液 6.8 ml（质量分数 10%），1-己烯 15 ml，经过无水无氧处理的正己烷 150 ml，双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 ml（ $2.5 \mu\text{mol/mL}$ ）。在机械搅拌下通入压力为 0.3 MPa 的乙烯，并在此压力下于 80 °C 反应 20 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 2.66 g，活性 $7.98 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 57 °C；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.8×10^5 ， M_w/M_n 为 2.41；高温核磁碳谱测得 1-己烯含量为 12.1%

实施例 43-乙烯与 1-辛烯共聚物的合成

将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 6.8 ml (质量分数 10%)，1-辛烯 15 ml，经过无水无氧处理的正己烷 150 ml，双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 ml (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.3 MPa 的乙烯，并在此压力下于 25 °C 反应 20 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 5.84 g，活性 $1.75 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 95 °C；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.9×10^5 ， M_w/M_n 为 2.07；高温核磁碳谱测得 1-辛烯含量为 6.7 %

实施例 44-乙烯与 1-癸烯共聚物的合成：

将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 6.8 ml (质量分数 10%)，1-癸烯 15 ml，经过无水无氧处理的正己烷 150 ml，双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 ml (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.3 MPa 的乙烯，并在此压力下于 25 °C 反应 20 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 4.73 g，活性 $1.42 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 102 °C；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 2.3×10^5 ， M_w/M_n 为 2.09；高温核磁碳谱测得 1-癸烯含量为 5.5%。

实施例 45

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 2 mL (0.5 mmol/mL)，经过无水无氧处理的正己烷 87 mL，1-辛烯 8mL 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)，再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的甲苯溶液 2 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.5 MPa 的乙烯，并在此压力下于 80°C 反应 20 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 9.6 g，聚合活性为 $5.76 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得聚合物熔点为 94°C；GPC 测得聚合物的 M_w 为 1.16×10^5 ， M_w/M_n 为 4.08；高温核磁碳谱测得 1-辛烯含量为 8.9%。

实施例 46

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 2 mL (0.5 mmol/mL)，经过无水无氧处理的正己烷 87 mL，1-辛烯 8mL 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)，再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的甲苯溶液 2 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.1 MPa 的乙烯，并在此压力下于 0°C 反应 20 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 3.9 g，

聚合活性为 $2.34 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得聚合物熔点无法测到；GPC 测得聚合物的 M_w 为 7.3×10^4 ， M_w/M_n 为 3.87；高温核磁碳谱测得 1-辛烯含量为 19.4%。

实施例 47

5 将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 2 mL (0.5 mmol/mL)，经过无水无氧处理的正己烷 87 mL，1-辛烯 8 mL 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)，再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的甲苯溶液 2 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 2.0 MPa 的乙烯，并在此压力下于 40℃ 反应 20 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 18.0 g，聚合活性为 $1.08 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得聚合物熔点为 113℃；GPC 测得聚合物的 M_w 为 1.51×10^5 ， M_w/M_n 为 3.47；高温核磁碳谱测得 1-辛烯含量为 3.3%。

实施例 48

15 将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 2 mL (0.5 mmol/mL)，经过无水无氧处理的正己烷 79 mL，1-辛烯 16 mL 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)，再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的甲苯溶液 2 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.5 MPa 的乙烯，并在此压力下于 80℃ 反应 20 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 12.3 g，聚合活性为 $7.38 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

20 DSC 测得聚合物熔点为 56℃；GPC 测得聚合物的 M_w 为 1.0×10^5 ， M_w/M_n 为 2.58；高温核磁碳谱测得 1-辛烯含量为 13.8%。

实施例 49

25 将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 2 mL (0.5 mmol/mL)，经过无水无氧处理的正己烷 81 mL，1-己烯 14 mL 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)，再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的甲苯溶液 2 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.5 MPa 的乙烯，并在此压力下于 80℃ 反应 20 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 8.8 g，聚合活性为 $5.28 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

30 DSC 未测得聚合物熔点；GPC 测得聚合物的 M_w 为 9.7×10^4 ， M_w/M_n 为 2.44；高温核磁碳谱测得 1-己烯含量为 14.8%。

实施例 50

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 2 mL (0.5 mmol/mL)，经过无水无氧处理的正己烷

81 mL, 1-丁烯 3.73g 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL (2.5 $\mu\text{mol/mL}$), 再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的甲苯溶液 2 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.5 MPa 的乙烯, 并在此压力下于 80°C 反应 20 min, 加入乙醇终止反应, 得到聚合物 8.4 g, 聚合活性为 $5.04 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

- 5 DSC 测得聚合物熔点 123°C; GPC 测得聚合物的 M_w 为 1.7×10^5 , M_w/M_n 为 2.34; 高温核磁共振测得 1-丁烯含量为 4.6%。

实施例 51

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次, 再抽真空后通入乙烯气, 然后依次加入三乙基铝的正己烷溶液 2 mL (0.5 mmol/mL), 经过无水无氧处理的正己烷 81 mL, 1-辛烯 16 mL 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL (2.5 $\mu\text{mol/mL}$), 再加入含硼试剂 $[\text{PhNMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的甲苯溶液 2 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.5 MPa 的乙烯, 并在此压力下于 80°C 反应 20 min, 加入乙醇终止反应, 得到聚合物 11.2 g, 聚合活性为 $6.72 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

- 15 DSC 未测得聚合物熔点 53°C; GPC 测得聚合物的 M_w 为 8.1×10^4 , M_w/M_n 为 2.63; 高温核磁共振测得 1-辛烯含量为 15.3%。

实施例 52

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次, 再抽真空后通入乙烯气, 然后依次加入三异丁基铝的甲苯溶液 2 mL (0.5 mmol/mL), 经过无水无氧处理的甲苯 87 mL, 1-辛烯 8 mL 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL (2.5 $\mu\text{mol/mL}$), 再加入含硼试剂 $[\text{PhNMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的甲苯溶液 2 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.5 MPa 的乙烯, 并在此压力下于 80°C 反应 20 min, 加入乙醇终止反应, 得到聚合物 9.9 g, 聚合活性为 $5.94 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

- 20 DSC 测得聚合物熔点为 91°C; GPC 测得聚合物的 M_w 为 1.6×10^5 , M_w/M_n 为 2.23; 高温核磁共振测得 1-辛烯含量为 9.3%。

实施例 53

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次, 再抽真空后通入乙烯气, 然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 2 mL (0.5 mmol/mL), 经过无水无氧处理的甲苯 87 mL, 1-辛烯 8 mL 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL (2.5 $\mu\text{mol/mL}$), 再加入含硼试剂 $[\text{PhNMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的甲苯溶液 2 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.5 MPa 的乙烯, 并在此压力下于 80°C 反应 10 min, 加入乙醇终止反应, 得到聚合物 5.8 g, 聚合活性为 $6.96 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

- 30 DSC 测得聚合物熔点为 91°C; GPC 测得聚合物的 M_w 为 1.4×10^5 , M_w/M_n 为 2.03; 高温核磁共振测得 1-辛烯含量为 9.7%。

实施例 54

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 2 mL (0.5 mmol/mL)，经过无水无氧处理的正己烷 87 mL，1-辛烯 8 mL 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)，再

5 加入含硼试剂 $[\text{PhNMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的甲苯溶液 2 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.5 MPa 的乙烯，并在此压力下于 80°C 反应 40 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 15.7 g，聚合活性为 $4.71 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得聚合物熔点为 95°C；GPC 测得聚合物的 M_w 为 1.7×10^5 ， M_w/M_n 为 2.33；高温核磁共振测得 1-辛烯含量为 8.5%。

10 实施例 55

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 2 mL (0.5 mmol/mL)，经过无水无氧处理的正己烷 150 mL，以及含有双苯酚金属配合物 A 的甲苯溶液 2 mL (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)，再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 3 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.4 MPa 的乙烯，并

15 在此压力下于 40°C 反应 10 min，之后加入乙醇终止反应，得到聚合物 1.3 g，经计算确定，聚合活性为 $7.8 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 130.0°C；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 3.4×10^5 ， M_w/M_n 为 8.53。

实施例 56

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次，再抽真空后通入乙烯气，然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 2 mL (0.5 mmol/mL)，1-辛烯 9.3 mL，经过无水无氧处理的正己烷 150 mL，以及含有双苯酚金属配合物 A 的甲苯溶液 2 mL (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)，再

20 加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 3 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.4 MPa 的乙烯，并在此压力下于 40 °C 反应 10 min，加入乙醇终止反应，得到聚合物 2.25 g，活性 $1.35 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

25 DSC 测得熔点为 125.5 °C；GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 5.6×10^4 ， M_w/M_n 为 2.91；高温核磁共振测得 1-辛烯摩尔含量为 2.4%。

在本发明中的提到的任何数值，如果在任何最低值和任何最高值之间只是有两个单位的间隔，则包括从最低值到最高值的每次增加一个单位的所有值。例如，如果声明一种组分的量，或诸如温度、压力、时间等工艺变量的值为 50-90，在本说明书中它的意思是具体列举了 51-89、52-88.....以及 69-71 以及 70-71 等数值。对于非整数的值，可以适当考虑以 0.1、0.01、0.001 或 0.0001 为一单位。这仅是一些特殊指明的例子。在本申请中，以

30 相似方式，所列举的最低值和最高值之间的数值的所有可能组合都被认为已经公开。

应当注意的是，以上所述的实施例仅用于解释本发明，并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述，但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释

性词汇，而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改，以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例，但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例，相反，本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。