

一种烯烃-烯醇共聚物及其制备方法

本申请要求享有 2017 年 10 月 24 日提交的名称为“一种烯烃-烯醇共聚物及其制备方法”的中国专利申请 CN 201711008112.1 的优先权，其全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

本发明属于烯烃聚合技术领域，涉及一种烯烃-烯醇共聚物及其制备方法。

背景技术

聚烯烃产品价格低廉，性能优异，应用范围广。在保留聚烯烃原有优异的物理化学性能的前提下，将极性基团通过化学合成方法引入聚烯烃分子链中，可以改善其化学惰性、印染性、润湿性及与其它材料的相容性，赋予其原料不具备的新特性。目前工业上大多使用高压自由基聚合来促使烯烃与极性单体的直接共聚，如乙烯-醋酸乙烯酯、乙烯-甲基丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸共聚物都在使用这种方法。虽然用高压自由基共聚可以直接把共聚极性单体引入聚烯烃链中，但该方法需要高温高压条件，能量消耗高，设备费用昂贵。

乙烯-乙醇（EVOH 或 EVAL）共聚物是一种集乙烯聚合物的加工性和乙醇聚合物的隔气性于一体的新型高分子材料，是目前世界上工业化生产的三大阻隔树脂之一，被广泛地用于包装食品、医疗用溶液和其他产品。由于乙醇不能以单体形式独立存在，因此其通常是由乙烯-醋酸乙烯酯通过自由基聚合，共聚物经过醇解反应制得，但其醇解过程中需要使用大量的溶剂，而且最终的皂化产物中含有大量的醋酸及碱金属盐等杂质，需要大量的水进行洗涤。

配位催化共聚作为一种常温常压的聚合物制备技术，因其在降低能耗，提高反应效率等方面的显著作用而受到了广泛关注。催化剂参与反应过程使得烯烃单体与极性单体的共聚反应活化能大幅度降低，从而有利于在较低的温度和压力下得到较高分子量的功能聚合物。目前，只有少量文献报导采用过渡金属配合物催化烯烃与不饱和醇共聚。但是，现有技术中无论是采用何种方法进行聚合所得聚合物为粘稠的块状固体，容易在聚合设备中结垢，给聚合物的运输、溶剂脱除、

造粒等带来困难。

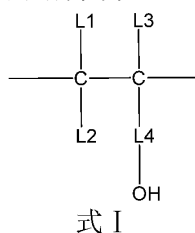
发明内容

本发明提供了一种烯烃-烯醇共聚物，该共聚物包含球形和/或类球形聚合物，该球形和/或类球形聚合物为烯烃和烯醇直接聚合即可得到，无需经过造粒等后续加工，聚合物的形貌良好，具有良好的工业应用前景。

根据本发明的第一方面，提供了一种烯烃-烯醇共聚物，其包含球形和/或类球形聚合物。

根据本发明的优选实施方式，所述共聚物中，至少部分球形和/或类球形聚合物的内部具有空腔。

根据本发明的优选实施方式，所述烯烃-烯醇共聚物包括衍生自烯烃的结构单元和式 I 所示的衍生自烯醇的结构单元，



式 I 中，L1-L3 各自独立地选自 H 或 C₁-C₃₀ 烷基，L4 为具有侧基的 C₁-C₃₀ 亚烷基；所述 C₁-C₃₀ 烷基任选地被取代基取代，优选所述取代基选自卤素、C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基、C₆-C₁₀ 芳基、氰基和羟基中的一种或多种。

根据本发明的优选实施方式，所述 L4 中的侧基选自卤素、C₆-C₂₀ 芳基、C₁-C₂₀ 烷基和 C₁-C₂₀ 烷氧基中的一种或多种，所述 C₆-C₂₀ 芳基、C₁-C₂₀ 烷基和 C₁-C₂₀ 烷氧基任选地被取代基取代，优选所述取代基选自卤素、C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基、C₆-C₁₀ 芳基和羟基中的一种或多种。

根据本发明的优选实施方式，所述 L4 中的侧基选自卤素、C₆-C₂₀ 芳基、C₁-C₂₀ 烷基、羟基取代的 C₁-C₂₀ 烷基和烷氧基取代的 C₁-C₂₀ 烷基中的一种或多种；优选地，所述侧基选自卤素、C₆-C₂₀ 芳基、C₁-C₁₀ 烷基、羟基取代的 C₁-C₁₀ 烷基和烷氧基取代的 C₁₋₁₀ 烷基中的一种或多种；更优选地，所述侧基选自卤素、苯基、C₁-C₆ 烷基和羟基取代的 C₁-C₆ 烷基中的一种或多种，所述 C₁-C₆ 烷基包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基和己基。

根据本发明的优选实施方式，式 I 中，L1 和 L2 为 H，L3 为 H 或 C₁-C₃₀ 烷

基, L4 为具有侧基的 C₁-C₃₀ 亚烷基; 所述 C₁-C₃₀ 烷基任选地被取代基取代, 优选所述取代基选自卤素、C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基、C₆-C₁₀ 芳基、氰基和羟基中的一种或多种。

根据本发明的优选实施方式, 式 I 中, L1 和 L2 为 H, L3 为 H、C₁-C₁₀ 烷基或卤素取代的 C₁-C₁₀ 烷基, 优选 L3 为 H 或 C₁-C₁₀ 烷基; L4 为具有侧基的 C₁-C₂₀ 亚烷基, 例如 L4 为具有侧基的亚甲基、具有侧基的亚乙基、具有侧基的亚丙基、具有侧基的亚丁基、具有侧基的 C₅ 亚烷基、具有侧基的 C₆ 亚烷基、具有侧基的 C₇ 亚烷基、具有侧基的 C₈ 亚烷基、具有侧基的 C₉ 亚烷基、具有侧基的 C₁₀ 亚烷基、具有侧基的 C₁₂ 亚烷基、具有侧基的 C₁₄ 亚烷基、具有侧基的 C₁₈ 亚烷基、具有侧基的 C₂₀ 亚烷基, 优选为具有侧基的 C₁-C₁₀ 亚烷基。

根据本发明的优选实施方式, 式 I 中, L1 和 L2 为 H, L3 为 H 或 C₁₋₆ 烷基; L4 为具有侧基的 C₁-C₁₀ 亚烷基。

本发明中, C_n 亚烷基的碳数 n 是指直链上 C 的个数, 不包含侧基上 C 的数目, 例如, 亚异丙基 (-CH₂-CH(CH₃)-) 在本文中叫作具有侧基 (甲基) 的 C₂ 亚烷基。

根据本发明的优选实施方式, 所述球形和/或类球形聚合物的密度为 0.3000-0.7500g/cm³, 例如可以为 0.3000g/cm³、0.3500g/cm³、0.4000g/cm³、0.4500g/cm³、0.5000g/cm³、0.5500g/cm³、0.6000g/cm³、0.6500g/cm³、0.7000g/cm³、0.7500g/cm³ 以及它们之间的任意值, 优选为 0.4000-0.6500g/cm³, 所述密度是采用 GB/T6463-2009 中的方法测得。

根据本发明的优选实施方式, 所述球形和/或类球形聚合物的平均粒径为 0.1-50.0mm, 例如可以为 0.1mm、0.5mm、1.0mm、2.0mm、3.0mm、5.0mm、8.0mm、10.0mm、15.0mm、20.0mm、25.0mm、30.0mm、35.0mm、40.0mm、45.0mm、50.0mm 以及它们之间的任意值, 优选为 0.5-20.0mm。

根据本发明的优选实施方式, 内部具有空腔的球形和/或类球形聚合物中空腔的体积为球形和/或类球形聚合物体积的 5-99%, 例如可以为 5%、8%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、99% 以及它们之间的任意值, 优选为 30-95%, 更优选为 50-90%。

根据本发明的优选实施方式, 内部具有空腔的球形和/或类球形聚合物为核壳结构的聚合物, 其中空腔为核, 包覆空腔的聚合物层为壳。根据本发明的优选实

施方式，所述空腔为球形和/或类球形。

根据本发明的优选实施方式，所述球形和/或类球形聚合物中分布有微球粒子。

根据本发明的优选实施方式，以所述共聚物的总重量计，所述微球粒子的含量为 5-70wt%，例如可以为 5wt%、8wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%、60wt%、70wt% 以及它们之间的任意值，优选为 10-50wt%。

根据本发明的优选实施方式，所述微球粒子的平均粒径为 0.1-5.0 μm ，例如可以为 0.1 μm 、0.3 μm 、0.5 μm 、0.8 μm 、1.0 μm 、1.5 μm 、2.0 μm 、2.5 μm 、3.0 μm 、3.5 μm 、4.0 μm 、4.5 μm 、5.0 μm 以及它们之间的任意值，优选为 0.3-3.0 μm 。

根据本发明的优选实施方式，所述烯烃-烯烃醇共聚物的熔点为 45-130 $^{\circ}\text{C}$ ，例如为 45 $^{\circ}\text{C}$ 、50 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 、70 $^{\circ}\text{C}$ 、80 $^{\circ}\text{C}$ 、90 $^{\circ}\text{C}$ 、100 $^{\circ}\text{C}$ 、110 $^{\circ}\text{C}$ 、120 $^{\circ}\text{C}$ 、130 $^{\circ}\text{C}$ 以及它们之间的任意值。

根据本发明的优选实施方式，在所述烯烃-烯烃醇共聚物中，式 I 所示的结构单元的含量为 0.4-30.0mol%，例如可以为 0.4mol%、0.5mol%、0.7mol%、0.8mol%、1.0mol%、1.5mol%、2.0mol%、5.0mol%、8.0mol%、10.0mol%、15.0mol%、20.0mol%、25.0mol%、30.0mol% 以及它们之间的任意值，优选为 0.7-10.0mol%。

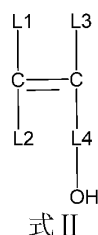
根据本发明的优选实施方式，所述烯烃-烯烃醇共聚物的重均分子量为 30000-500000，优选为 33000-470000。

根据本发明的优选实施方式，所述烯烃-烯烃醇共聚物的分子量分布 ≤ 4.0 ，例如可以为 0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 以及它们之间的任意值，优选地，分子量分布为 1.0-4.0。

根据本发明的优选实施方式，所述衍生自烯烃的结构单元包括衍生自 $\text{C}_2\text{-C}_{16}$ 烯烃的结构单元，优选衍生自 $\text{C}_2\text{-C}_{16}$ α -烯烃或 $\text{C}_3\text{-C}_{16}$ 环烯烃的结构单元。

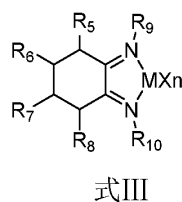
根据本发明的优选实施方式，所述 α -烯烃或环烯烃为单烯烃。例如，所述衍生自烯烃的结构单元可以为衍生自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和 1-辛烯中的一种或多种的结构单元。

根据本发明的另一方面，提供了所述的烯烃-烯烃醇共聚物的制备方法，包括，在烷烃溶剂的存在下，使烯烃和式 II 所示的烯烃醇与催化剂以及任选地链转移剂接触反应，得到所述共聚物；



其中，式 II 中 L1-L4 的定义与式 I 中 L1-L4 的定义相同。

所述催化剂包括主催化剂和助催化剂，主催化剂为式 III 所示的金属配合物：

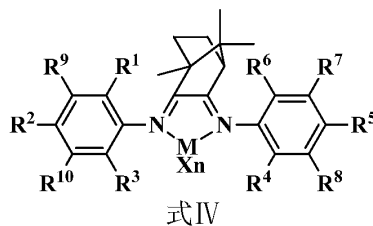


式 III 中， R_9 和 R_{10} 各自独立地选自取代或未取代的烃基； R_5 - R_8 相同或不同，各自独立地选自 H、卤素、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烃基， R_5 - R_8 任选地相互成环；M 为 VIII 族金属；X 选自卤素、烃基和烃氧基中的一种或多种，优选为卤素和 C_1 - C_{10} 烷基中的一种或多种；n 为满足 M 价态的整数。

根据本发明的优选实施方式， R_9 和 R_{10} 各自独立地选自取代或未取代的芳基或取代或未取代的芳烷基，优选选自取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基或取代或未取代的 C_7 - C_{30} 芳烷基。优选地， R_9 和 R_{10} 各自独立地选自被 C_1 - C_{10} 烃基或 C_1 - C_{10} 烃氧基取代的 C_6 - C_{30} 芳基，优选选自被 C_1 - C_{10} 烃基或 C_1 - C_{10} 烃氧基取代的苯基，更优选选自被 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 烷氧基取代的苯基，例如被甲基、乙基、异丙基、正丙基、异丁基、正丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丙氧基、异丁氧基、正丁氧基和/或叔丁氧基取代的苯基。

根据本发明的优选实施方式，式 III 中， R_5 - R_8 相同或不同，各自独立地选自 H 或 C_1 - C_{20} 烃基， R_5 - R_8 任选地相互成环。优选地， R_5 - R_8 相同或不同，各自独立地选自 H 或 C_1 - C_6 烷基，优选 R_5 和 R_8 键结成环。

根据本发明的优选实施方式，所述主催化剂为式 IV 所示的金属配合物：



式IV中, R^1-R^{10} 相同或不同, 各自独立地选自氢、卤素、 C_1-C_{24} 烃基或 C_1-C_{24} 羟氧基, R^1-R^3 、 R^9 、 R^{10} 任选地相互成环, R^4-R^6 、 R^7 、 R^8 任选地相互成环; M、X 和 n 具有与式III中相同的定义。

根据本发明的优选实施方式, 式III和式IV中, 所述 M 为镍。

根据本发明的优选实施方式, 所述 X 为卤素, 优选为 Br 或 Cl。

根据本发明的优选实施方式, 式IV中, R^1-R^{10} 相同或不同, 各自独立地选自 H 或 C_1-C_{10} 烷基, 优选选自 H 或 C_1-C_6 烷基。优选地, R^7-R^{10} 为 H, R^1-R^6 相同或不同, 各自独立地选自 H 或 C_1-C_6 烷基; 更优选地, R^7-R^{10} 为 H, R^1-R^6 相同或不同, 各自独立地选自 H 或 C_1-C_4 烷基(包括甲基、乙基、正丙基、异丙基和丁基)。

根据本发明的优选实施方式, 所述主催化剂选自以下配合物中的一种或多种, 配合物 1、式IV中, R^1-R^6 均为甲基, R^7-R^{10} 为 H;

配合物 2、式IV中, R^1-R^6 均为乙基, R^7-R^{10} 为 H;

配合物 3、式IV中, R^1-R^6 均为异丙基, R^7-R^{10} 为 H;

配合物 4、式IV中, R^1-R^6 均为正丙基, R^7-R^{10} 为 H;

配合物 5、式IV中, R^1-R^6 均为丁基, R^7-R^{10} 为 H;

配合物 6、式IV中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 均为甲基, R^2 、 R^5 、 R^7-R^{10} 均为 H;

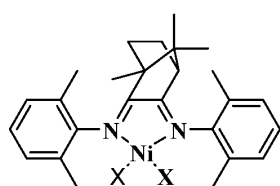
配合物 7、式IV中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 均为乙基, R^2 、 R^5 、 R^7-R^{10} 均为 H;

配合物 8、式IV中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 均为正丙基, R^2 、 R^5 、 R^7-R^{10} 均为 H;

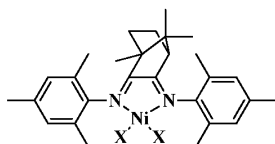
配合物 9、式IV中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 均为异丙基, R^2 、 R^5 、 R^7-R^{10} 均为 H;

配合物 10、式IV中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 均为丁基, R^2 、 R^5 、 R^7-R^{10} 均为 H。

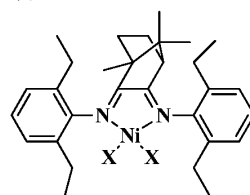
根据本发明的优选实施方式, 所述主催化剂选自式 a 所示的化合物、式 b 所示的化合物和式 c 所示的化合物所示化合物中的至少一种:



式 a



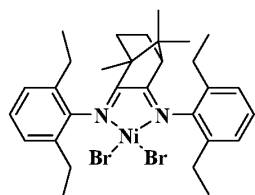
式 b



式 c

式 a-式 c 中, X 表示 Br 或 Cl。

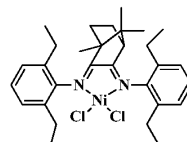
根据本发明的优选实施方式, 所述主催化剂选自式 a1 所示的化合物、式 b1 所示的化合物和式 c1 所示的化合物中的至少一种:



式 a1



式 b1



式 c1

根据本发明的优选实施方式，所述助催化剂选自有机铝化合物和/或有机硼化合物。

根据本发明的优选实施方式，所述有机铝化合物选自烷基铝氧烷或通式为 $\text{AlR}_n\text{X}^{1}_{3-n}$ 的有机铝化合物（烷基铝或烷基铝卤化物），通式 $\text{AlR}_n\text{X}^{1}_{3-n}$ 中，R 为 H、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的烃基或 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烃氧基，优选为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基、 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 芳烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基； X^1 为卤素，优选为氯或溴； $0 < n \leq 3$ 。所述有机铝化合物的具体实例包括但不限于：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（MAO）和改性甲基铝氧烷（MMAO）。优选地，所述有机铝化合物为甲基铝氧烷（MAO）。

根据本发明的优选实施方式，所述有机硼化合物选自芳烃基硼和/或硼酸盐。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。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。

根据本发明的优选实施方式，所述主催化剂在反应体系中的浓度为 0.00001-100mmol/L，例如，0.00001mmol/L、0.00005mmol/L、0.0001mmol/L、0.0005mmol/L、0.001mmol/L、0.005mmol/L、0.01mmol/L、0.05mmol/L、0.1mmol/L、0.3mmol/L、0.5mmol/L、0.8mmol/L、1mmol/L、5mmol/L、8mmol/L、10mmol/L、20mmol/L、30mmol/L、50mmol/L、70mmol/L、80mmol/L、100mmol/L 以及它们之间的任意值，优选为 0.0001-1mmol/L，更优选为 0.001-0.5mmol/L。

根据本发明的优选实施方式，当所述助催化剂为有机铝化合物时，所述助催化剂中铝与所述主催化剂中 M 的摩尔比为(10-10000000):1，例如，10:1、20:1、50:1、100:1、200:1、300:1、500:1、700:1、800:1、1000:1、2000:1、3000:1、5000:1、10000:1、100000:1、1000000:1、10000000:1 以及它们之间的任意值，优选为 (10-100000):1，更优选为(100-10000):1；当所述助催化剂为有机硼化合物时，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, 例如, 0.1:1、0.2:1、0.5:1、1:1、2:1、3:1、5:1、8:1、10:1、20:1、50:1、100:1、200:1、300:1、500:1、700:1、800:1、1000:1 以及它们之间的任意值, 优选为(0.1-500):1。

在本发明的一些实施方式中, 所述烯烃为乙烯或具有 3-16 个碳原子的 α -烯烃。

在本发明的另一些实施方式中, 所述烯烃为 C₃-C₁₆ 环烯烃, 优选为 5 元环或 6 元环。

根据本发明的优选实施方式, 式 II 中, L1-L3 各自独立地选自 H、C₁-C₃₀ 直链烷基、C₁-C₃₀ 支链烷基和 C₃-C₃₀ 环烷基。

根据本发明的优选实施方式, 式 II 所示的烯炔醇的具体实例包括但不限于: 2-甲基-3-丁烯-1-醇、2-乙基-3-丁烯-1-醇、1,1-二苯基-3-丁烯-1-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2,2-二甲基-3-丁烯-1-醇、3-甲基-1-戊烯-3-醇、2,4-二甲基-4-戊烯-2-醇、4-烯基-2-戊醇、4-甲基-4-戊烯-2-醇、2-甲基-4-戊烯-2-醇、2-苯基-4-戊烯-2-醇、2-烯丙基-2-戊醇、2-羟基-5-己烯、3-丁烯-2-醇、3-甲基-5-己烯-3-醇、2-甲基-2-羟基-5-己烯、1-烯丙基环己醇、2,3-二甲基-2-羟基-5-己烯、1-庚烯-4-醇、4-甲基-1-庚烯-4-醇、4-正丙基-1-庚基-4-醇、6-庚烯-3-醇、2-甲基-2-羟基-6-庚烯、5-甲基-2-羟基-6-庚烯、2-羟基-3-甲基-6-庚烯、2-羟基-3-乙基-6-庚烯、2-羟基-4-甲基-6-庚烯、2-羟基-5-甲基-6-庚烯、2,5-二甲基-1-庚烯-4-醇、2,6-二甲基-7-辛烯-2-醇、2-羟基-2,4,5-三甲基-6-庚烯、2-甲基-3-羟基-7-辛烯、3-甲基-3-羟基-6-庚烯、2-甲基-2-羟基-7-辛烯、3-甲基-3-羟基-7-辛烯、4-甲基-2-羟基-7-辛烯、4-甲基-3-羟基-7-辛烯、5-甲基-3-羟基-7-辛烯、6-甲基-3-羟基-7-辛烯、3-乙基-3-羟基-7-辛烯、1, 2-二羟基-7-辛烯、2, 6-二甲基-2, 6-二羟基-7-辛烯、2, 6-二甲基-2, 3-二羟基-7-辛烯、2-甲基-2-羟基-3-氯-7-辛烯、2-甲基-2-羟基-3, 5-二氯-7-辛烯、3, 4-二甲基-4-羟基-8-壬烯、4-甲基-4-羟基-8-壬烯、4-乙基-4-羟基-8-壬烯、4-丙基-4-羟基-8-壬烯、7-辛烯-2-醇、3,5-二氯-2-甲基-7-辛烯-2-醇、3-氯-2-甲基-7-辛烯-2,3-二醇、和 2,6-二甲基-7-辛烯-2,6-二醇。

根据本发明的优选实施方式, 式 II 所示的烯炔醇在反应体系中的浓度为 0.01-6000mmol/L, 优选为 0.1-1000 mmol/L, 更优选为 1-500 mmol/L, 例如可以为 1mmol/L、10mmol/L、20mmol/L、30mmol/L、50mmol/L、70mmol/L、90mmol/L、100mmol/L、200mmol/L、300mmol/L、400mmol/L、500mmol/L 以及它们之间的

任意值。

根据本发明的优选实施方式，所述链转移剂选自烷基铝、烷基镁和烷基锌中的一种或多种。

根据本发明的优选实施方式，所述链转移剂为三烷基铝和/或二烷基锌，优选选自三甲基铝、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一种或多种。

根据本发明的优选实施方式，所述链转移剂与主催化剂中 M 的摩尔比为 (0.1-2000):1，例如，0.1:1、0.2:1、0.5:1、1:1、2:1、3:1、5:1、8:1、10:1、20:1、50:1、100:1、200:1、300:1、500:1、600:1、800:1、1000:1、2000:1 以及它们之间的任意值，优选为 (10-600):1。

根据本发明的优选实施方式，所述烷烃溶剂选自 C₃-C₂₀ 烷烃中的一种或多种，例如，可以选自丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷和环己烷中的一种或多种，优选为己烷、庚烷和环己烷中的一种或多种。

根据本发明的优选实施方式，所述烯烃醇预先经脱活泼氢预处理，优选地，使用上面所述的助催化剂或链转移剂对所述烯烃醇进行预处理以除去烯烃醇中的羟基活泼氢。优选地，在预处理的过程中，烯烃醇中的羟基与助催化剂或链转移剂的摩尔比为 10:1-1:10。

根据本发明的优选实施方式，所述反应在无水无氧的条件下进行。

根据本发明的优选实施方式，反应的条件包括：反应的温度 -50℃-50℃，优选为 -20-50℃，更优选为 0-50℃，例如可以为 0℃、10℃、20℃、30℃、40℃、50℃ 以及它们之间的任意数值；和/或，反应的时间为 10-200min，优选为 20-60min。本申请的发明人研究发现，在上述温度范围内对制备球形和/或类球形聚合物是有利的。

本发明中，对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。当烯烃为乙烯时，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。

本发明中，所述“反应体系”是指包括溶剂、烯烃、烯烃醇单体、催化剂以及任选地链转移剂所形成的总体。

本发明中，球形或类球形聚合物的粒径在本文中视为等于体积与颗粒体积相等的球体的直径。

本发明中，用语“取代或未取代的”中的取代是指其所限定的基团（如烯烃或烷烃）中的 C 或 H 原子任选地被取代基取代，所述取代基选自卤素，烃基（如 C₁-C₁₀ 烷基），氧代（-O-），含氧、氮、硼、硫、磷、硅、锆和锡原子的基团。

本发明中，“烃基”和“烷基”如无特别说明，包括直链的、支链的以及环状的“烃基”和“烷基”。“烃基”如无特别说明，在本发明中包括脂肪族烃基和芳香族烃基，脂肪族烃基包括烷基、烯烃和炔基。

根据本发明的又一方面，提供了所述的烯烃-烯醇共聚物作为发泡聚烯烃材料的应用。

本发明通过选择反应的烯醇单体、催化剂以及合适的聚合工艺，直接制备了形态良好的球形和/或类球形聚合物，得到的聚合产物不易在反应器中结垢，方便运输，并且所得到的球形和/或类球形聚合物中的至少部分具有中空结构，无需经过发泡工艺即可作为发泡材料使用，在工业应用中具有良好的前景。

本发明提供的制备烯烃-烯醇共聚物的方法相比现有工业中使用的制备烯烃-烯醇共聚物的工艺，省去了皂化反应的步骤，制备过程更加简单。

附图说明

附图用来提供对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与本发明的实施例共同用于解释本发明，并不构成对本发明的限制。在附图中：

图 1 是本发明实施例 2 得到的球形/或类球形聚合物的电镜照片。

图 2 是本发明实施例 2 得到的内部具有空腔的球形/或类球形聚合物的剖面电镜照片。

图 3 是本发明实施例 2 得到的内部具有空腔的球形/或类球形聚合物外表面的电镜照片。

图 4 是本发明实施例 2 得到的内部具有空腔的球形/或类球形聚合物内表面的电镜照片。

具体实施方式

以下结合实施例对本发明进行详细说明，但本发明并不受下述实施例限定。

本发明的结果通过以下方式表征：

共聚物中的醇含量（式 I 所示的衍生自烯醇的结构单元的含量）：采用 ¹³C

NMR 进行测定，在 400MHz Bruker Avance 400 核磁共振波谱仪上，利用 10mm PASEX 13 探针，在 120℃下以 1,2,4-三氯苯溶解聚合物样品，分析测试得到。

共聚物的分子量及分子量分布 PDI ($PDI = M_w/M_n$)：采用 PL-GPC220，以三氯苯为溶剂，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）。

共聚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 0℃升温到 180℃，保温 1 min，以 10℃/min 降至 0℃，保温 3min，然后以 10℃/min 升至 180℃，记录第二次升温扫描数据。

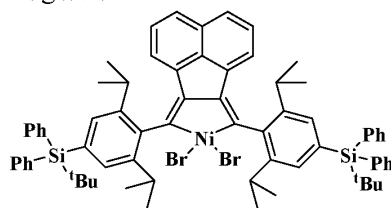
聚合物的密度：分别采用 GB/T1033-1986 和 GB/T6463-2009 测试。其中，采用 GB/T1033-1986 测试时，测试物随机选自共聚产物；采用 GB/T6463-2009 测试时，当共聚物中含有球形或类球形聚合物时，测试物随机选自球形或类球形聚合物，当共聚物中不含有球形或类球形聚合物时，测试物随机选自共聚产物。

球形和/或类球形聚合物的粒径：采用 ASTM D1921 测试。

配合物 h、g 的结构如式 h、式 g 所示：



式 h



式 g。

实施例 1

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配合物 a1，15mmol (2.5 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯，15mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，3mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液)，在 20℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30 min。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。

实施例 2

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配

合物 a1, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 20℃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。

实施例 3 (比较)

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配合物 a1, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 60℃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。

实施例 4

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配合物 a1, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0 mol/L 的己烷溶液), 0.25mL 二乙基锌 (1mol/L 的己烷溶液), 3mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 20℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30 min。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。

实施例 5

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配合物 a1, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 0.5mL 二乙基锌 (1mol/L 的己烷溶液), 3mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 20℃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。

实施例 6 (比较)

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配

合物 a1, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 80℃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。

实施例 7

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配合物 a1, 50mmol (8.5 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 50mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 20℃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。

实施例 8

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配合物 a1, 100mmol (17.0 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 100mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 20℃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。

实施例 9

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配合物 a1, 30mmol (4.1 mL) 3-甲基-5-己烯-3-醇, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 20℃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。

实施例 10

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 2.5μmol (1.5mg) 配合物 b1, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 20℃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。

实施例 11

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 2.5μmol (1.5mg) 配合物 b1， 50mmol (8.5 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯，50mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)， 3mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液)，在 20℃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。

实施例 12

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 2.5μmol (1.5mg) 配合物 b1， 30mmol (4.5mL) 4-甲基-1-庚烯-4-醇，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)， 3mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液)，在 20℃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。

实施例 13

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 2.5μmol (1.4mg) 配合物 c1， 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)， 3mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液)，在 20℃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。

实施例 14

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配合物 a1， 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，加入 2.5mL N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液 (1mmol/L 的甲苯溶液)，使 Ni/B=1，在 20℃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。

实施例 15

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配合物 a1, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 加入 3mL AlEt₂Cl (2mmol/L 的己烷溶液), 在 20℃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。

实施例 16

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 5.0μmol (3.2mg) 配合物 a1, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 20℃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。

对比例 1

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配合物 a1, 3mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 20℃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。

对比例 2

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 2.5μmol (1.6mg) 配合物 h, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 3mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 20℃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。

对比例 3

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

N₂气置换3次。向聚合体系注入500mL的己烷，同时加入2.5μmol（1.6mg）配合物h，30mmol（5.1 mL）2-甲基-2-羟基-7-辛烯，30mL AlEt₃（1.0mol/L的己烷溶液），3mL MAO（1.53mol/L的甲苯溶液），在60℃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。

对比例4

将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6h，趁热抽真空并用N₂气置换3次。向聚合体系注入500mL的己烷，同时加入2.5μmol（2.7mg）配合物g，30mmol（5.1 mL）2-甲基-2-羟基-7-辛烯，30mL AlEt₃（1.0mol/L的己烷溶液），3mL MAO（1.53mol/L的甲苯溶液），在20℃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。

对比例5

将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6h，趁热抽真空并用N₂气置换3次。向聚合体系注入500mL的甲苯，同时加入2.5μmol（1.6mg）配合物a1，30mmol（5.1 mL）2-甲基-2-羟基-7-辛烯，30mL AlEt₃（1.0mol/L的己烷溶液），3mL MAO（1.53 mol/L的甲苯溶液），在20℃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。

对比例6

将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6h，趁热抽真空并用N₂气置换3次。向聚合体系注入500mL的己烷，同时加入2.5μmol（1.6mg）配合物a1，30mmol（6.0 mL）10-十一烯-1-醇，30mL AlEt₃（1.0mol/L的己烷溶液），3mL MAO（1.53 mol/L的甲苯溶液），在20℃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。

表 1

编号	配合物	聚合活性 10 ⁶ g/mol Ni/h	Mw (万)	PDI	醇含量 (mol %)	熔点 (°C)	共聚物 中是否有球形 或类球形聚合 物	密度 ^a (g·cm ⁻³)	密度 ^b (g·cm ⁻³)	球形或 类球形 聚合物的平均 粒径 (mm)
实施例 1	a1	15.4	35.8	2.17	0.48	123.6	是	0.924	0.503	3.4
实施例 2	a1	20.4	46.7	2.19	0.93	122.3	是	0.923	0.502	3.0
实施例 3	a1	16.4	16.1	1.98	0.96	50.2	否	0.882	0.872	-
实施例 4	a1	14.6	30.3	2.13	0.93	120.2	是	0.923	0.503	2.8
实施例 5	a1	9.7	20.6	2.14	0.94	120.3	是	0.923	0.503	2.8
实施例 6	a1	10.4	9.3	2.42	0.83	-	否	0.867	0.877	-
实施例 7	a1	22.7	60.2	2.03	1.82	124.5	是	0.924	0.503	2.6
实施例 8	a1	12.2	67.7	2.13	3.43	124.8	是	0.924	0.502	2.5
实施例 9	a1	14.3	22.4	2.16	0.94	116.4	是	0.922	0.516	1.7
实施例 10	b1	26.6	10.7	2.34	1.06	125.2	是	0.926	0.544	2.0
实施例 11	b1	27.4	13.3	2.12	2.21	126.7	是	0.926	0.544	1.8
实施例 12	b1	17.9	7.2	2.27	0.85	123.4	是	0.925	0.541	1.3
实施例	c1	20.3	46.3	2.04	0.91	122.2	是	0.923	0.502	3.1

13																						
实施例14	a1	19.8	41.7	2.32	0.94	120.8	是	0.923	0.503	2.4												
实施例15	a1	8.6	20.2	3.27	0.72	122.1	是	0.923	-	1.7												
实施例16	a1	18.2	25.4	2.12	0.92	122.1	是	0.923	0.484	8.4												
对比例1	a1	11.7	28.4	2.25	-	121.4	否	0.920	0.916	-												
对比例2	h	4.6	42.2	3.48	0.32	117.3	否	0.916	0.908	-												
对比例3	h	1.6	13.3	3.14	0.22	44.7	否	0.869	0.844	-												
对比例4	g	0.4	3.6	3.37	0.20	106.2	否	0.914	0.901	-												
对比例5	a1	21.7	45.4	2.10	0.94	122.3	否	0.923	0.918	-												
对比例6	a1	22.6	48.7	2.11	0.98	122.0	否	0.923	0.914	-												

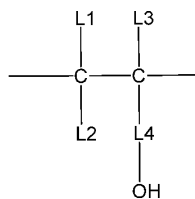
密度^a (g·cm⁻³) 采用 GB/T1033-1986 测试。
密度^b (g·cm⁻³) 采用 GB/T6463-2009 测试。

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。

权利要求书

1. 一种烯烃-烯烃醇共聚物，其包含球形和/或类球形聚合物且至少部分球形和/或类球形聚合物的内部具有空腔。

2. 根据权利要求1所述的共聚物，其特征在于，所述共聚物包括衍生自烯烃的结构单元和式I所示的衍生自烯烃醇的结构单元，



式 I

式I中，L1-L3各自独立地选自H或C₁-C₃₀烷基，L4为具有侧基的C₁-C₃₀亚烷基，所述C₁-C₃₀烷基任选地被取代基取代，优选所述取代基选自卤素、C₁-C₁₀烷基、C₁-C₁₀烷氧基、C₆-C₁₀芳基、氰基和羟基中的一种或多种；优选地，所述侧基选自卤素、C₆-C₂₀芳基、C₁-C₂₀烷基和C₁-C₂₀烷氧基中的一种或多种；

优选地，L1和L2为H，L3选自H、C₁-C₁₀烷基或卤素取代的C₁-C₁₀烷基，L4为具有侧基的C₁-C₁₀亚烷基，所述侧基优选选自卤素、C₆-C₁₀芳基和C₁-C₁₀烷基中的一种或多种。

3. 根据权利要求1或2所述的共聚物，其特征在于，所述球形和/或类球形聚合物的密度为0.3000-0.7500g/cm³，优选为0.4000-0.6500g/cm³，所述密度采用GB/T6463-2009测得。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的共聚物，其特征在于，所述球形和/或类球形聚合物的平均粒径为0.1-50.0μm，和/或，具有空腔的球形和/或类球形聚合物中空腔的体积为球形和/或类球形聚合物体积的5-99%，优选30-95%，更优选50-90%。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的共聚物，其特征在于，在所述球形和/或类球形聚合物中分布有微球粒子，以共聚物的总质量计，所述微球粒子的含量为5-70wt%，优选10-50wt%。

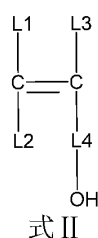
6. 根据权利要求5所述的共聚物，其特征在于，所述微球粒子的平均粒径为0.1-5.0μm，优选0.3-3.0μm。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的共聚物，其特征在于，在所述共聚物中，式I所示的衍生自烯烃醇的结构单元的含量为0.4-30.0mol%，优选为

0.7-10.0mol%。

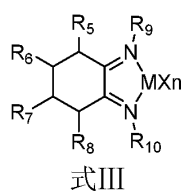
8. 根据权利要求 2-7 中任一项所述的共聚物，其特征在于，所述衍生自烯烃的结构单元选自衍生自 C₂-C₁₆ α-烯烃的结构单元和衍生自 C₃-C₁₆ 环烯烃的结构单元，优选地，所述 α-烯烃或环烯烃为单烯烃。

9. 权利要求 1-8 中任一项所述的烯烃-烯烃醇共聚物的制备方法，包括，在烷烃溶剂的存在下，使烯烃和式 II 所示的烯烃醇与催化剂以及任选地链转移剂接触反应，得到所述共聚物；



其中，L1-L4 的定义与式 I 中 L1-L4 的定义相同；

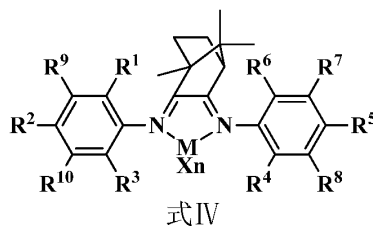
所述催化剂包括主催化剂和助催化剂，主催化剂选自式 III 所示的金属配合物中的至少一种：



式 III 中，R₉ 和 R₁₀ 各自独立地选自取代或未取代的烃基；R₅-R₈ 相同或不同，各自独立地选自 H、卤素和取代或未取代的烃基，R₅-R₈ 任选地相互成环；M 为 VIII 族金属；X 选自卤素、烃基和烃氧基中的一种或多种；n 为满足 M 价态的整数。

10. 根据权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，式 III 中，R₉ 和 R₁₀ 各自独立地选自取代或未取代的 C₆-C₃₀ 芳基或取代或未取代的 C₇-C₃₀ 芳烷基，R₅-R₈ 相同或不同，各自独立地选自 H 或 C₁-C₂₀ 烃基，R₅-R₈ 任选地相互成环；M 为 VIII 族金属；X 选自卤素和 C₁-C₁₀ 烃基中的一种或多种；n 为满足 M 价态的整数。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的制备方法，其特征在于，所述主催化剂选自式 IV 所示的金属配合物中的至少一种：



式IV中, R^1 - R^{10} 相同或不同, 各自独立地选自氢、卤素、 C_1 - C_{24} 烷基或 C_1 - C_{24} 烯氧基, R^1 - R^3 、 R^9 、 R^{10} 任选地相互成环, R^4 - R^6 、 R^7 、 R^8 任选地相互成环; M、X 和 n 具有与式III中相同的定义。

12. 根据权利要求 11 所述的制备方法, 其特征在于, 式IV中, R^7 - R^{10} 为 H, R^1 - R^6 相同或不同, 各自独立地选自 H 或 C_1 - C_6 烷基。

13. 根据权利要求 9-12 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 所述 M 为镍。

14. 根据权利要求 9-13 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 所述助催化剂选自有机铝化合物和/或有机硼化合物;

所述有机铝化合物选自烷基铝氧烷、烷基铝和烷基铝卤化物中的一种或多种;

和/或, 所述有机硼化合物选自芳基硼和/或硼酸盐。

15. 根据权利要求 9-14 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 所述主催化剂在反应体系中的浓度为 0.00001-100mmol/L; 当所述助催化剂为有机铝化合物时, 所述助催化剂中铝与所述主催化剂中 M 的摩尔比为(10-10000000):1; 当所述助催化剂为有机硼化合物时, 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。

16. 根据权利要求 9-15 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 所述链转移剂选自烷基铝、烷基镁和烷基锌中的一种或多种, 优选为三烷基铝和/或二烷基锌。

17. 根据权利要求 9-16 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 所述链转移剂与主催化剂中 M 的摩尔比为(0.1-2000):1。

18. 根据权利要求 9-17 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 式II所示的烯烃醇单体在反应体系中的浓度为 0.01-6000mmol/L。

19. 根据权利要求 9-18 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 反应的条件包括: 反应的温度-50℃-50℃, 和/或, 反应的时间为 10-200min。

20. 权利要求 1-8 中任一项所述的共聚物或权利要求 9-19 中任一项所述的制

备方法制得的共聚物作为发泡聚烯烃材料的应用。