

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 2/18

C08F 2/22 C08F 4/80

C08F 10/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99813864.9

[43] 公开日 2001 年 12 月 26 日

[11] 公开号 CN 1328575A

[22] 申请日 1999. 10. 5 [21] 申请号 99813864.9

[30] 优先权

[32] 1998. 10. 6 [33] FR [31] 98/12476

[86] 国际申请 PCT/FR99/02372 1999. 10. 5

[87] 国际公布 WO00/20464 法 2000. 4. 13

[85] 进入国家阶段日期 2001. 5. 29

[71] 申请人 阿托菲纳公司

地址 法国普托

[72] 发明人 A·托莫夫 R·斯皮茨 T·索德蒙特

X·德鲁永

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 钟守期

权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 在水存在下聚合烯烃的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在至少一种包含链段 E - M - X 的催化剂存在下,在包含一种含水量超过 30% 重量的连续液相的介质中,聚合至少一种烯烃的方法,其中 E 代表氧或硫原子;M 代表镍或钨或铂原子;X 代表磷、砷或铋原子。该方法可以产生一种由至少一种烯烃组成的聚合物胶乳。

ISSN 1000-8-4274

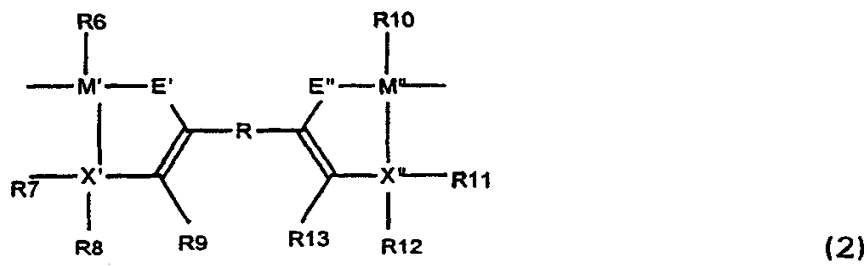
权 利 要 求 书

1. 一种制备由至少一种烯烃组成的聚合物胶乳的方法，该方法包括一个聚合至少一种烯烃的步骤，在聚合期间，聚合介质包括一个由聚合产生的固体聚合物组成的固体相、一个包含 30%重量以上水的连续的液体水相和至少一种乳化剂，所说的聚合在包含至少一个链段 E-M-X 的催化剂存在下进行，其中 E 代表氧或硫原子；M 代表镍或钯或铂原子；X 代表磷、砷或锑原子。

2. 前述权利要求中所说的方法，其特征在于该催化剂具有至少两个链段 E-M-X。

3. 权利要求 2 中所说的方法，其特征在于：E-M-X 链段相互之间被原子隔开，使得两个 M 原子间的最小原子数为 6 - 42。

4. 前述任意一项权利要求中所说的方法，其特征在于催化剂包含下列结构：



其中 E'-M'-X'和 E''-M''-X''是两个 E-M-X 型的链段，其中基团 R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²和 R¹³可以相同或不同，选自 H、烷基、环烷基、芳基、烷基芳基、芳烷基、卤素、OH、烷氧基、-C(O)OR'其中 R'代表可以包含 1-15 个碳原子的烃基、或-SO₃Y，其中 Y 选自 Li、Na、K、NH₄[⊕]或 NR''₄[⊕]，其中 R'' 代表可以包含 1-15 个碳原子的烃基，R 是一个二价基团。

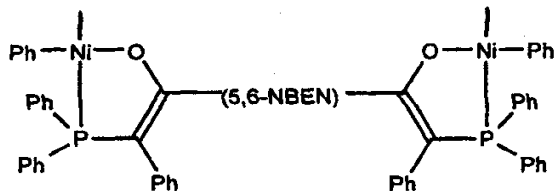
5. 权利要求 4 中所说的方法，其特征在于 R 是一个包含 2-38 个碳原子的二价烃基。

6. 权利要求 4 中所说的方法，其特征在于 R 是一个被任选取代的 1, 1'-二茂铁二基。

7. 前述任意一项权利要求中所说的方法，其特征在于 E 是氧原

子，M是镍原子，而X是磷原子。

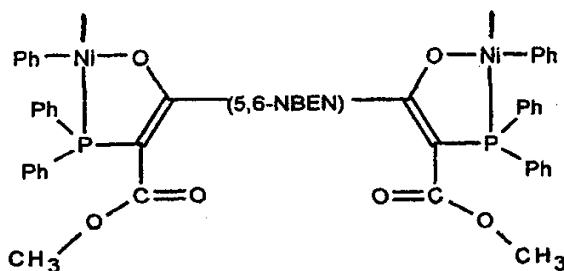
8. 前述任意一项权利要求中所说的方法，其特征在于催化剂包含下列结构：



5

其中(5,6-NBEN)代表5,6-双环[2,2,1]庚-2-烯基，而Ph代表苯基。

9. 权利要求1-7的任意一项的方法，其特征在于催化剂包含下列结构：



10

其中(5,6-NBEN)代表5,6-双环[2,2,1]庚-2-烯基，而Ph代表苯基。

10. 前述任意一项权利要求中所说的方法，其特征在于以配合物形式使用催化剂，每个金属的每个无归属的化合价被一个配体占据，然后用捕获剂把后者与催化剂分离开，使聚合可以发生。

15

11. 前一权利要求中所说的方法，其特征在于配体是膦。

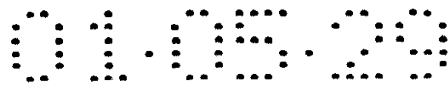
12. 权利要求10或11中所说的方法，其特征在于捕获剂是双(顺,顺-1,5-环辛二烯)镍(0)。

13. 前述任意一项权利要求中所说的方法，其特征在于聚合介质包括一个液体有机相。

20

14. 前一权利要求中所说的方法，其特征在于在聚合前催化剂全部溶于液体有机相中。

15. 前述任意一项权利要求中所说的方法，其特征在于乳化剂最多占水重量的10%重量。



16. 前一权利要求中所说的方法，其特征在于乳化剂占水重量的0.01-5%重量。

17. 前一权利要求中所说的方法，其特征在于乳化剂与水的重量比为0.01-3%。

5 18. 前述任意一项权利要求中所说的方法，其特征在于聚合介质包括一个液体有机相，催化剂主要溶于所说的液体有机相中，并且乳化剂的数量大于临界胶束浓度。

19. 前一权利要求中所说的方法，其特征在于乳化剂的数量足以使聚合主要发生在胶束中。

10 20. 前述任意一项权利要求中所说的方法，其特征在于聚合介质包括一个液体有机相和一种助表面活性剂。

21. 前一权利要求中所说的方法，其特征在于助表面活性剂在20℃水中的溶解度小于 $1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 。

15 22. 权利要求20或21的方法，其特征在于助表面活性剂最多占水重量的10%重量。

23. 权利要求20-22的任意一项的方法，其特征在于乳化剂与助表面活性剂的质量比为0.5-2。

24. 权利要求20-23的任意一项的方法，其特征在于对介质进行充分地剪切，以得到小于 $1\mu\text{m}$ 的液体有机相的液滴。

20 25. 前一权利要求中所说的方法，其特征在于充分的剪切是通过超声波获得的。

26. 前述任意一项权利要求中所说的方法，其特征在于胶乳是高密度聚乙烯。

25 27. 权利要求1-25的任意一项的方法，其特征在于胶乳是中密度聚乙烯。

28. 权利要求1-26的任意一项的方法，其特征在于只有乙烯被聚合。

29. 前述任意一项权利要求中所说的方法，其特征在于水相包含至少50%重量的水。

30 30. 前一权利要求中所说的方法，其特征在于水相包含至少80%重量的水。

31. 前述任意一项权利要求中所说的方法，其特征在于聚合在

25-200℃下进行。

32. 前述任意一项权利要求中所说的方法，其特征在于至少一种烯烃是乙烯。

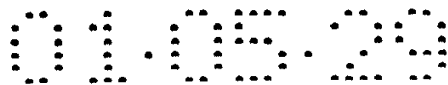
5 33. 前述任意一项权利要求中所说的方法，其特征在于在低于要生成的聚合物的熔点的温度下进行聚合，该聚合物至少部分是结晶。

34. 由至少一种烯烃组成的一种聚合物的胶乳。

35. 高密度聚乙烯胶乳。

36. 中密度聚乙烯胶乳。

37. 低密度聚乙烯胶乳。



说明书

在水存在下聚合烯烃的方法

5 本发明涉及一种在至少一种包含至少一个链段 E-M-X 的催化剂存在下，在包含一种含水量超过 30% 重量的连续液相的介质中，聚合至少一种烯烃的方法，其中 E 代表氧 (O) 或硫 (S)；M 代表镍 (Ni) 或钯 (Pd) 或铂 (Pt)；X 代表磷 (P)、砷 (As) 或锑 (Sb)。以下把包含 30% 重量以上的液相称为“水相”。

10 齐格勒 (Ziegler) 催化的烯烃聚合通常涉及可高度水解化合物，甚至是焦磷酸 (催化剂和助催化剂)，并且希望能使用易于处理、运输和储藏的催化剂。还需要一种在水中进行的聚合方法，因为水是一种最容易得到的化合物以及许多应用 (例如涂料和粘合剂) 中优选的溶剂。

15 已经披露了镍催化剂在基本上为有机介质中的应用，例如下列文献中所述：US 4, 711, 969、US 5, 030, 606 和 BG 60319。

本发明的方法涉及一种包含至少一个 Ni 或 Pd 或 Pt 原子的催化剂，涉及高比例的水。

20 针对上述问题，本发明的方法以高产率在富含水的介质中生产一种聚烯烃。而且本发明的方法不需要使用能活化催化剂的金属的助催化剂。

本发明还公开了一种生产聚烯烃胶乳的新方法。

在本发明所使用的催化剂中，链段 E-M-X 优选形成包含五个原子的环的一部分，其中两个原子是相互之间以双键相连的碳原子。

25 一般来说，金属 M 在被加入聚合介质中之前与配体 L 键合，在使用催化剂之前，该配体特别具有稳定催化剂结构、方便储藏和运输的作用。在聚合之前或期间，把捕获剂化合物与催化剂放在一起，使配体 L 与金属 M 分离，使得聚合发生。这个解释丝毫不会构成对本发明保护范围的限定，似乎配体的远离通过使烯烃与金属 M 靠近而在催化聚合机制中起着重要作用。

30 因此，在本申请的范围内，当催化剂被这样表示使得它的金属 M (可以是 Ni、Pd 或 Pt) 包含一个用短线表示的无归属的化合价 (例如在 -M 中) 时，应当明白，这样的化合价起着刚才所解释的作用，即被

配体 L 占据并且将要从配体中释放，用于聚合。

催化剂可以只包含一个金属 M 原子，这样的催化剂即所谓的单金属催化剂可以包含例如式 (1) 所代表的结构：



5

其中基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 可以相同或不同，选自氢、烷基、环烷基、芳基、烷基芳基或芳烷基、卤素、OH、烷氧基、 $-C(O)OR'$ 其中 R' 代表可以包含 1-15 个碳原子的烃基、或 $-SO_3Y$ ，其中 Y 选自 Li、Na、K、 NH_4^+ 或 NR''_4^+ ，其中 R'' 代表可以包含 1-15 个碳原子的烃基，E、M 和 X 如上所定义，也可以如已经解释的，上式中短线所代表的与 M 相

10 连的无归属的化合价将被配体 L 占据以利于催化剂的使用。

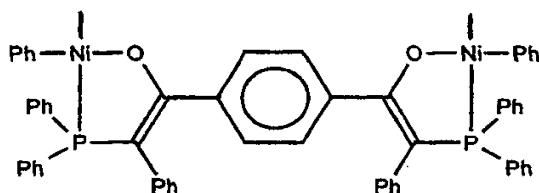
催化剂的 E-M-X 型链段可以是这样的：M 是镍原子，E 是氧原子，而 X 是磷原子。

优选催化剂含有至少两个 E-M-X 链段。

15

优选 E-M-X 链段相互之间被以共价键或配位键相连的中间原子隔开，两个 M 原子间的最小原子数优选为 6-42。术语“两个 M 原子间的最小原子数”是指沿着价键从一个金属 M 原子向另一个金属 M 原子逐个原子地移动时，在催化剂分子中所遇到的原子的最小数目。例如，如果催化剂包含下列结构：

20

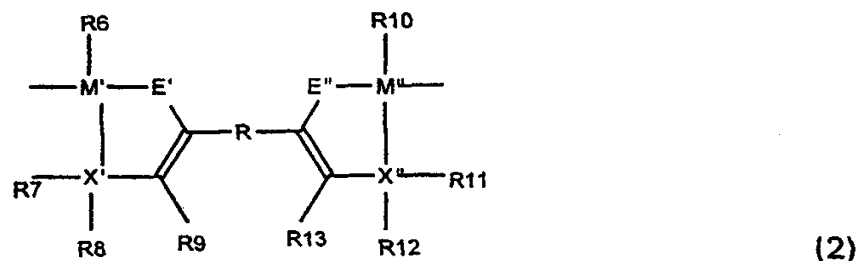


其中 Ph 代表苯基，Ni 原子间的最小原子数是 8 (对应于链段： $-O-C-C-C-C-O-$)，因为从第一个 Ni 向第二个 Ni 移动时遇到的原子数不可能少于 8。

25

在催化剂的结构中可以只包含两个 M 原子。

催化剂可以例如是下式(2)所代表的结构:

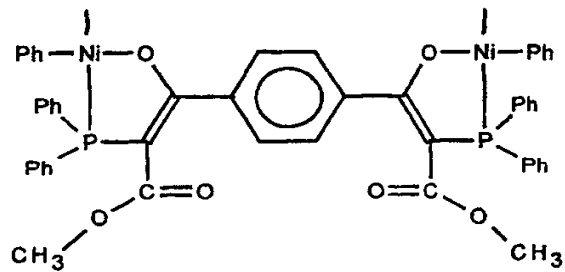
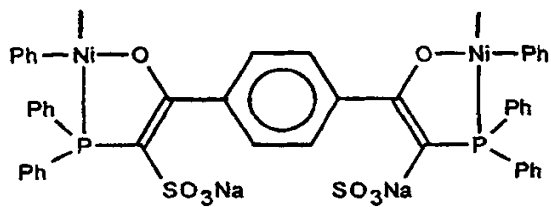
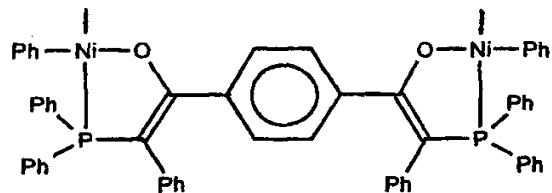
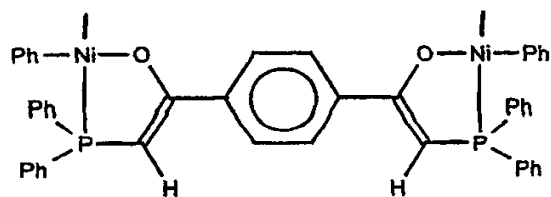


其中基团 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 可以相同或不同地选自上述 R^1 - R^5 所列的那些基团， $E'-M'-X'$ 和 $E''-M''-X''$ 是两个 E-M-X 型的链段，可以相同或不同，R 是一个二价基团。

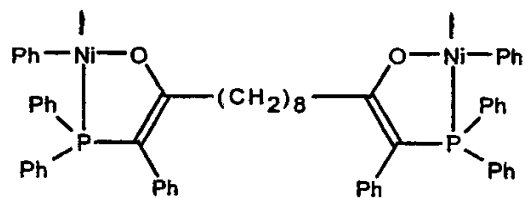
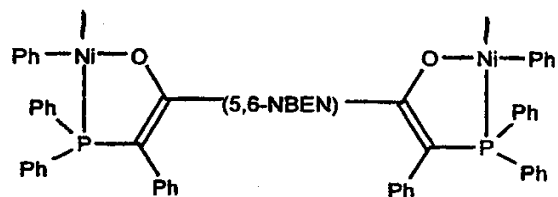
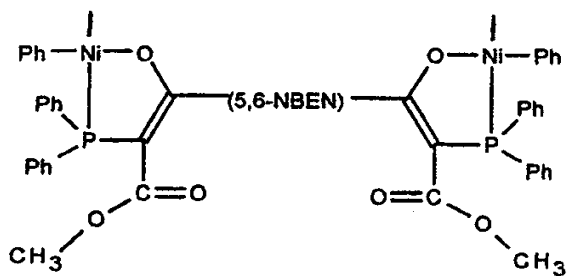
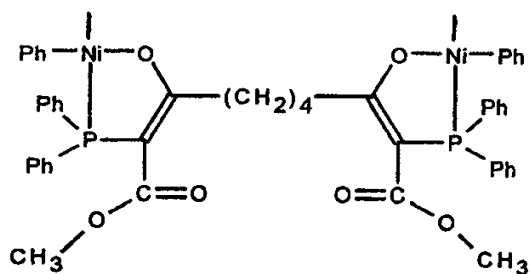
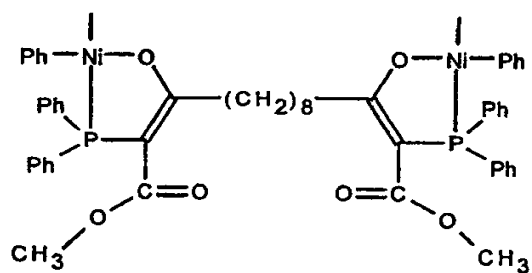
基团 R 可以选自二价烃基，例如包含 2-38 个碳原子的二价烃基，如亚烷基、亚链烯基、亚芳基、亚环烷基、亚双环烷基或烷基亚芳基。基团 R 可以是可被取代的例如被一个或两个一价基团如 $-C(O)OR'$ 或 $-SO_3Y$ 取代的 1, 1'-二茂铁二基 (ferrocenylene)，R 和 Y 如上所定义。

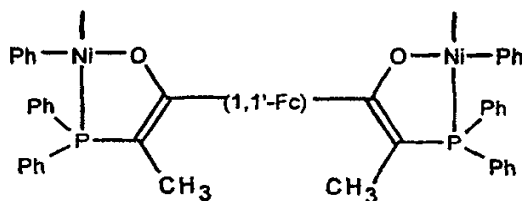
例如，催化剂可以是包含下列结构的催化剂之一：

01.05.24



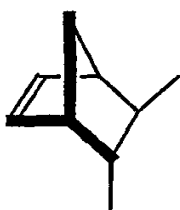
01.05.20





其中 Ph 代表苯基，-(5, 6-NBEN)-代表 5, 6-双环[2.2.1]庚-2-烯基，即可以是下式所代表的结构：

5

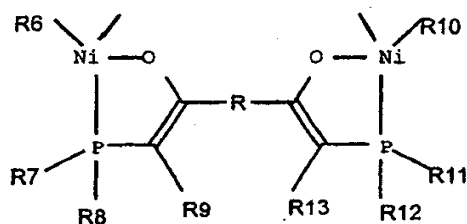


而-(1, 1'-Fc)-代表 1, 1'-二茂铁二基。

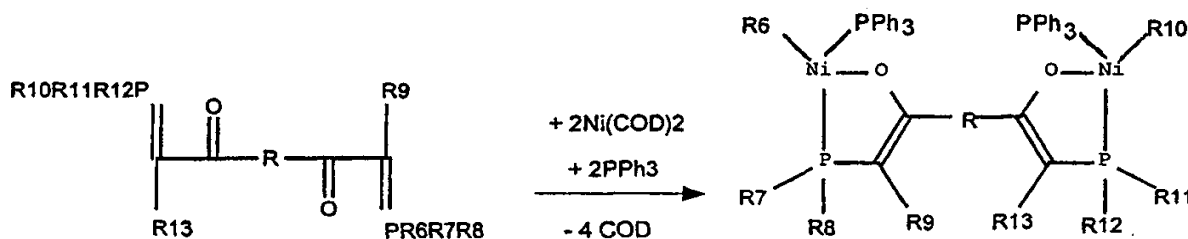
在催化剂用于聚合之前的储藏期间，为了更好地保持其完整性和有效性，建议使金属 M 的原子与配体 L 形成配合物，以便通过位阻来保护所说的 M 原子。推荐使用这样的保护是为了把 M 原子被还原的危险降到最小，这可以通过催化剂活性的下降或损失反映出来。

当催化剂被用于聚合时，通常把配体 L 与 M 原子分离开以便使后者在聚合反应的活化中发挥作用。可以在聚合前把配体分离出来，甚至可以不把配体引入反应介质中。然而，配体也可以留在聚合介质中，甚至可以与催化剂形成配合物的形式引入聚合介质中，条件是所说的介质包含能以适当的方式与配体配合或化合的捕获剂 (captureur)，以便把金属 M 的原子从其配合物中释放出来，从而利于聚合。捕获剂必须与配体形成足够强的键，使配体释放催化剂。一般可以使用合成催化剂时使用的配体，使得催化剂是以与配体配位的形式生成的。

例如就下式的双金属催化剂来说：



其中基团 R 和 R⁶-R¹³ 如式 (2) 中所定义, 所说的催化剂可以通过使一种双(α-酮酰内酯)与镍(0)化合物在作为配体的三苯基膦(PPh₃)存在下, 按照下列反应式反应而制备:



COD 代表顺, 顺-1, 5-环辛二烯, 而 Ph 代表苯基。

按照该合成方法就得到了配合物形式的催化剂, 每个催化剂分子被两个三苯基膦分子配合。

在更广义的本发明的用途中, 一般可以使用的配体选自式 PR¹⁴R¹⁵R¹⁶ 的膦, 其中 R¹⁴、R¹⁵ 和 R¹⁶ 可以相同或不同地代表烷基、芳基、烷基芳基或芳烷基, 或者选自氧化膦、醚、酯、腈、酮、胺、吡啶、取代的吡啶或醇。

捕获剂例如可以选自胺氧化物、有机氢过氧化物、过氧化氢或按照新版的《物理和化学手册》(Handbook of Chemistry and Physics), 第 75 版, 1994-1995 中所定义的元素周期表第 8、9 和 10 栏金属的配合物, 例如双(1, 5-环辛二烯)-镍(0)、四(乙烯)-μ-二氯二铑、双(乙烯)乙酰基丙酮铑(I)、双(乙腈)钯(II)、四羰基镍或三乙烯镍。

如果以与配体的配合物形式把催化剂引入聚合介质中, 必须把足够数量的捕获剂引入聚合介质中以把催化剂从配体中释放出来。一般以 0.1-100mol/mol 来自催化剂的金属 M 的比例把捕获剂引入聚合介质中。

如果聚合介质只包含水相作为液相，则优选催化剂和任选的捕获剂可溶于所说的水相中。在这种情况下，可以把能促进催化剂和/或任选的捕获剂溶于所说的水相中的第三种有机物质加入水相中，在这种情况下这将是必要的，为的是把催化剂和/或任选的捕获剂完全溶于所说的水相中。

这样的第三种有机物质可溶于水相中，并且一般可以是醇例如甲醇，或者是酮例如丙酮。可以以一定的比例例如 5-15%重量的比例把第三种物质引入水相中。

如果催化剂不能完全溶于水相中，则可以向介质中加入能足以溶解催化剂使后者完全溶于聚合介质中(如果合适的话，能部分溶于水相和部分溶于液体有机相)的液体有机相。

一般来说，在聚合前使催化剂完全溶于液体有机相中。

甚至在催化剂能完全溶于水相中的情况下，也可以把液体有机相引入聚合介质中。

液体有机相可以包含有机溶剂和/或要聚合的烯烃。

在聚合期间，聚合介质包括液体水相和由聚合产生的固体聚合物组成的固体相，并且根据要聚合烯烃的物理状态，还包括至少一种气相和/或另一种液相。如果要聚合烯烃在聚合反应的温度和压力条件下是液体，则该烯烃形成与液体水相有区别的液体有机相的一部分。这样的液体有机相还可以包括所说烯烃的有机溶剂。

任选的液体有机相的组份具有足够的水不溶解性，因为就其用量来说，水相总是要包含 30%以上的水。

有机溶剂可以选自饱和脂肪烃、饱和脂环烃或芳香烃，例如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、异十二碳烷、环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷、甲苯、邻二甲苯或对二甲苯。

有机溶剂还可以选自醇，并且可以是一元醇或二元醇，包含例如 5-20 个碳原子。

有机溶剂可以是醚，包含例如 3-15 个碳原子，例如是四氢呋喃或二噁烷。

有机溶剂可以是酯，包含例如 2-15 个碳原子，例如是乙酸乙酯或乙酸丁酯或乙酸乙烯基酯或丙烯酸甲酯。

当聚合介质包括两个能区分的液相时，这些液相例如可以这样的

方式存在使得除水相之外的另一液相占水相体积的 1-50%。

水相可以包含至少 40%，甚至至少 50%，更甚至至少 60%，更甚至至少 70%，更甚至至少 80%重量的水。

5 水相可以包含以溶解状态存在的有机化合物，可以是醇或酮或二元醇，例如二醇如乙二醇或丙二醇或丁二醇。该有机化合物可以具有增大要聚合的烯烃在水相中溶解度的作用。

在聚合前，一般以 $0.1\mu\text{mol}$ - 2mol/L 的比例，优选以 $1\mu\text{mol}$ - 0.1mol/L 的比例把催化剂溶于至少一种液相中。

10 任选的捕获剂优选至少部分，更优选完全溶于聚合介质的一种或多种液相中。在存在至少一种液体有机相的情况下，根据捕获剂的性质及其对一种或另一种液相的亲合性，该捕获剂将主要溶于水相中或主要溶于液体有机相中。

优选搅拌聚合介质，搅拌优选能足以使各种相在反应器中均匀分布。

15 可以把至少一种分散剂加入聚合介质中。当聚合介质包含一种液体有机相时，特别要使用这种分散剂，在这种情况下，分散剂有助于把所说的液体有机相以被连续的水相包围的液滴的形式分散。在这种情况下以及当催化剂已经主要溶于液体有机相时，聚合将主要在液滴中发生，液滴一般具有 $100\mu\text{m}$ - 3mm 的平均直径。这种方法除了不涉及
20 自由基外，与被称为“自由基悬浮聚合”的方法相似。

分散剂可以是具有此功能的已知分散剂之一，例如聚乙烯醇、甲基纤维素、明胶、高岭土、硫酸钡、羟基磷灰石、硅酸镁、磷酸三钙或几种这些分散剂的组合。

25 可以把分散剂加入聚合介质中使其最多占所用水重量的 10%重量，优选占所用水重量的 0.01%-5%重量。

可以向聚合介质中加入至少一种乳化剂，当需要使聚合反应产生一种胶乳时，即在平均直径小于 $1\mu\text{m}$ 的聚合物颗粒的集合体中，而所述聚合物颗粒分散在水相中时，特别推荐使用这样的乳化剂。当使用
30 乳化剂时，该聚合介质一般无须含有分散剂。

作为乳化剂，可以使用任何一种已知的表面活性剂，不论是阴离子型、非离子型还是阳离子型的。具体地，乳化剂可以选自阴离子型表面活性剂，例如脂肪酸的钠盐或钾盐，特别是月桂酸钠、硬脂酸钠、

棕榈酸钠或油酸钠、钠或钾与脂肪醇的混合硫酸酯盐，特别是月桂基硫酸钠、磺基丁二酸酯的钠盐或钾盐、烷基芳基磺酸的钠盐或钾盐，特别是十二碳烷基苯磺酸钠、和脂肪酸单甘油酯的单磺酸酯的钠盐或钾盐；或者选自非离子型表面活性剂，例如环氧乙烷与烷基苯酚的反应产物。当然可以使用这些表面活性剂的混合物。

加入到聚合介质中的乳化剂最多可以占水重量的 10%重量，优选占水重量的 0.01%-5%重量。例如占水重量的 0.01%-3%重量。

在这样的包含乳化剂的方法中，当该方法包括一个液体有机相，催化剂已经主要溶于所说的液体有机相，并且乳化剂的数量大于临界胶束浓度时，聚合发生在平均直径一般为 $1\mu\text{m}$ - $1000\mu\text{m}$ 的液体有机相的液滴中，也发生在平均直径一般为 1nm - 100nm 的胶束中。这种方法除了不涉及自由基外，与被称为“自由基乳液聚合”的方法相似。在这种方法中，当乳化剂的浓度增大时，发生在胶束中的聚合的重要性相对增大，有利于在聚合的最后阶段胶乳的形成。在存在液体有机相的情况下，当乳化剂的数量使得所有的液体有机相都存在于胶束中时，该方法除了聚合不涉及自由基外，与被称为“自由基微乳液聚合”的方法相似。

当聚合介质包括一种液体有机相和一种乳化剂时，可以向介质中加入一种助表面活性剂，如最小乳液聚合方法那样。这样的助表面活性剂在 20°C 水中的溶解度一般小于 $1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 。这样的助表面活性剂例如可以是十六碳烷或十六碳烷醇。助表面活性剂最多可以占水重量的 10%重量，优选乳化剂与助表面活性剂的质量比为 0.5-2。助表面活性剂的存在以及通过对介质的充分剪切，使得可以得到小于 $1\mu\text{m}$ 的液体有机相的液滴，有利于在聚合的最后阶段胶乳的形成。充分的剪切例如可以通过超声波或均质器（例如 Heidolph 生产的 Ultraturax 型或 Diapix 600 型仪器），优选超声波获得。一旦达到了液滴的特征尺寸 ($<1\mu\text{m}$)，就可以使用那种用于悬浮聚合方法的剧烈程度较小的剪切力进行持续搅拌。

在已经使用了有机溶剂的情况下，如果需要，可以通过蒸发而把它除去。

本发明的方法产生了直径为 10nm - $5\mu\text{m}$ 的聚合颗粒。

当聚合体系包含一种乳化剂时，得到一种胶乳。在乳化剂存在下

进行的聚合结束时，该胶乳任选地含有具有沉降分离倾向的颗粒，希望通过比如过滤进行分离。以除去这些颗粒，使它们不成为该胶乳的一部分。

5 可以调节聚合条件，即聚合介质中组份的用量和单体转变为聚合物的转化率使得胶乳的固体含量为 0.1-50%重量。

在充分搅拌聚合介质下加入要聚合的烯烃，例如搅拌范围为 10-10000 转/分钟。根据烯烃的物理状态，可以以液体或气体形式加入烯烃。

10 聚合可以在 0-300℃，优选 25-200℃下，在 1-200 巴，优选 1-100 巴的总绝对压力下进行。如果要生成的聚合物至少部分是结晶，则聚合一般在低于要生成的聚合物的熔点温度下进行。

15 当只聚合乙烯时，得到高密度均聚乙烯。乙烯与至少一种乙烯之外的其它烯烃聚合得到一种密度低于上述高密度均聚乙烯的乙烯聚合物。根据乙烯的共聚单体的数量和种类不同，可以得到高密度乙烯聚合物(高密度聚乙烯)或中密度聚合物(中密度聚乙烯)，甚至在高含量共聚单体的情况下，得到低密度乙烯聚合物(低密度聚乙烯)。

在乙烯聚合物的应用中，术语“高密度”是指密度大于 0.940 这种情况，术语“中密度”是指密度为 0.925-0.940 这种情况，而术语“低密度”是指密度小于 0.925 这种情况。

20 聚合反应可以产生至少一种烯烃聚合物的胶乳，即在聚合物中包含至少一种烯烃的聚合单元，如果合适的话，还包含聚合单体的其它单元。特别是，如果至少一种烯烃是乙烯，则可以得到乙烯聚合物胶乳。

25 因此，本发明的方法可以生产高密度乙烯聚合物的胶乳或中密度乙烯聚合物的胶乳，甚至是低密度乙烯聚合物的胶乳。

在本申请的范围内，术语“聚合物”必须理解成它的一般意义，使得它覆盖均聚物、共聚物、交替共聚物和聚合物的共混物。术语“聚合”必须理解成与它等价的一般意义。

30 烯烃的集合包括 α -烯烃的集合。可以提到的烯烃为乙烯、丙烯、环戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1,4-己二烯、1,9-癸二烯、1-辛烯或 1-癸烯。烯烃的集合还包括式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{G}$ 的化合物，其中 n 代表 2-20 的整数，以及 G 代表可以选自下列的基

团：-OH、-CHOHCH₂OH、-OT、-CF₃、-COOT、-COOH、-Si(OH)₃或-Si(OT)₃，
T代表含有1-20个碳原子的烃基。

本发明的方法可以间歇方式、半连续方式或连续方式进行。

在实施例中使用下列缩写：

5 Mw: 重均分子量，

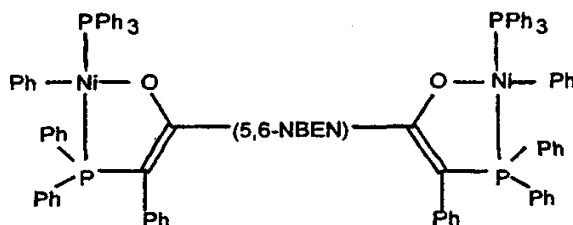
Mn: 数均分子量，

在实施例中，颗粒尺寸是通过使用 Matec Applied Sciences 公司生产的 CHDF 2000 仪器进行毛细管流体动力分馏而测定的。

催化剂 A 的制备：

10 在氮气气氛下，向带有机械搅拌装置和温度控制器并且在 0℃ 保温的带夹套的玻璃反应器中加入 120ml 甲苯，然后加入 10mmol 三苯基膦，然后加入 10mmol 双(顺, 顺-1, 5-环辛二烯)镍(0)和 5mmol 外, 内-2, 3-双[2-苯基-2-(三苯基正膦亚基)乙酰基]双环[2, 2, 1]庚-5-烯。用 30 分钟把反应器恢复到室温，在室温下搅拌 18 小时，然后
15 在 50℃ 搅拌 1 小时。回到室温后，加入 150ml 正庚烷，催化剂以与三苯基膦的配合物形式沉淀出来。把该催化剂过滤出来，用 40ml 正庚烷洗涤 3 次，在室温下真空干燥。

20 该催化剂，外, 内-[1, 1'-双{1-(二苯基膦基)-1-苯基亚甲基)-双环[2, 2, 1]庚-2-烯二甲基烯醇基-2, 3-0, P; O', P'-双(三苯基膦基)二苯基二镍(II)具有下列展开的结构：



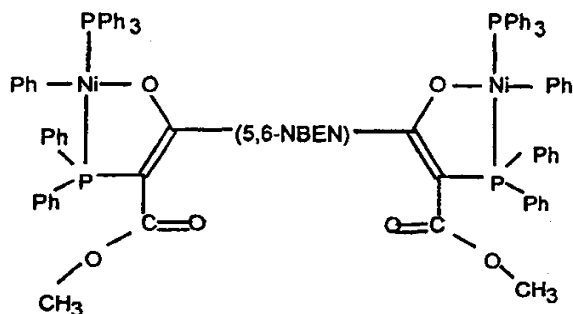
其中 (5, 6-NBEN) 代表 5, 6-双环[2, 2, 1]庚-2-烯基，而 Ph 代表苯基。

25 催化剂 B 的制备：

除了使用 5mmol 的外, 内-2, 3-双[2-甲氧基羰基-2-(三苯基正膦亚基)乙酰基]双环[2, 2, 1]庚-5-烯代替 5mmol 的外, 内-2, 3-双[2-苯基-2-(三苯基正膦亚基)乙酰基]双环[2, 2, 1]庚-5-烯外，按照与催

化剂 A 同样的制备方法进行制备。该催化剂，外，内-[1, 1'-双{1-(二苯基膦基)-1-甲氧基羰基亚甲基)-双环[2, 2, 1]庚-2-烯二甲基烯醇基-2, 3-O, P; O', P'-双(三苯基膦基)二苯基二镍(II)具有下列展开的结构:

5



其中(5,6-NBEN)代表5,6-双环[2,2,1]庚-2-烯基,而Ph代表苯基。

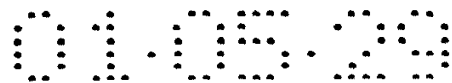
催化剂 C 的制备:

10 在氮气气氛下,向带有机械搅拌装置和温度控制器并且在 0℃ 保温的带夹套的玻璃反应器中加入 400ml 甲苯、10mmol 双(顺,顺-1,5-环辛二烯)镍(0)和 10mmol (三环[3,3,1,1^{3,7}]癸基-三苯基正膦亚基)乙酸甲酯。用 30 分钟把反应器恢复到室温,在室温下搅拌 24 小时,然后把温度调节到 50℃,在真空下蒸发。把回收到的暗红色残留物溶于 100ml 甲苯中,然后加入 400ml 正庚烷,把混合物的温度降低到 0℃ 并且保温 4 小时,得到沉淀 [1-(二苯基膦基)-2-甲氧基]三环[3,3,1,1^{3,7}]癸烷乙烯醇基-O, P-(三苯基膦基)苯基镍(II),把它过滤出来,然后用 2×25ml 的庚烷洗涤两次,在室温下真空干燥,回收到 4.4g 催化剂。

20 实施例 1

乙烯的均聚

在搅拌和室温下,把 250mg 催化剂 A 和 650mg 双(顺,顺-1,5-环辛二烯)镍(0)溶于 45ml 甲苯中。把溶液放在一个加热到 62℃ 的装有 2000ml 3g/L 十二烷基硫酸钠(SDS)的水溶液的金属反应器中。以 1000 转/分钟的转速搅拌混合物,2 分钟后,加入乙烯气体使得反应器中总的压力达到 28 巴。在 62℃ 聚合 3 小时后,反应器中的压力



降低到 16 巴，让反应器回到室温。除去残余的乙烯后，过滤聚合产物，用水洗涤留在过滤器上的饼，在大约 80℃ 的烘箱中干燥 15 小时。干燥后，从过滤器上回收到 120g 聚乙烯，该聚乙烯具有下列特征：
Mw=102400g/mol, Mn=3413g/mol. 滤液由悬浮于水中形成胶乳的聚乙烯颗粒组成。固含量为 1.2% 重量，即含有 22g 胶乳形式的聚乙烯。胶乳的聚乙烯颗粒具有 138nm 的平均直径。

实施例 2

乙烯的均聚

除了用 45mg 催化剂 B 代替 250mg 催化剂 A，使用 200mg 而不是 650mg 双(顺, 顺-1, 5-环辛二烯)镍(0)，在 40ml 而不是 45ml 甲苯中进行溶解外，按与实施例 1 同样的方式进行。在 65℃ 下进行聚合。反应器中乙烯的初始压力为 36 巴。聚合 3 小时后，压力降低到 17 巴。从过滤器上回收到 156g 聚乙烯，该聚乙烯具有下列特征：
Mw=26150g/mol, Mn=1560g/mol, 而 Mw/Mn=16.8. 滤液是固含量为 1.2% 重量的胶乳，即含有 22g 胶乳形式的聚乙烯。

实施例 3

把 2L 去离子水加入 2.5L Schlenck 管中，用氮气通气鼓泡 12 小时以除去氧气，从中取出 200ml 水，加入含有 6g 月桂基硫酸钠(SLS)的 300ml Schlenck 管中，用氮气通气鼓泡 2 小时。

把第二个 Schlenck 管中的物质重新加入第一个管中。然后把还在氮气气氛下的所有混合物加入装有机械搅拌器并且在 45℃ 保温的 6L 的金属反应器中。

把 160mg 催化剂 A 和 320mg 粉状的双(顺, 顺-1, 5-环辛二烯)镍加入 200ml Schlenck 管中，然后加入 50ml 甲苯。在室温下搅拌整个混合物 1 分钟，然后加入金属反应器中。

把反应器置于 15 巴的乙烯压力下，以 750 转/分钟的转速持续搅拌，把温度调节到 65℃。一旦达到这个温度，就把转速降低到 450 转/分钟，把压力调节到 20 巴，并且在整个聚合期间保持恒定。

在 20 巴下维持 90 分钟后，把反应器的温度降低到 20℃，用 20 分钟时间缓慢放气。

过滤聚合产物，用水洗涤留在过滤器上的饼，在大约 80℃ 的烘箱中干燥 15 小时。干燥后，从过滤器上回收到 35g 聚乙烯，该聚乙烯

的 $M_w=26000\text{g/mol}$, $M_w/M_n=21.8$.

滤液是固含量为 3% 的胶乳。胶乳中的聚乙烯是线形的, 其 $M_w=1600\text{g/mol}$, $M_w/M_n=4.5$.

实施例 4

- 5 把 2L 去离子水加入 2.5L Schlenck 管中, 用氮气通气鼓泡 12 小时, 从中取出 200ml 水, 加入含有 6g 月桂基硫酸钠(SLS)的 300ml Schlenck 管中, 用氮气通气鼓泡 2 小时。然后加入 3ml 十六碳烷, 把第二个 Schlenck 管中的物质重新加入第一个管中。

- 10 把 300mg 催化剂 A 和 600mg 粉状的双(顺, 顺-1, 5-环辛二烯)镍加入 200ml Schlenck 管中, 然后加入 50ml 甲苯, 在室温下搅拌 1 分钟, 把该溶液加入水相中。然后仍然在氮气气氛下, 用 Ultraturax 均质器以 1500 转/分钟的转速均质整个混合物 5 分钟。把得到的微乳液加入装有机械搅拌器并且在 45℃ 保温的 6L 的金属反应器中。

- 15 把反应器置于 2 巴的乙烯压力下, 把温度调节到 65℃, 以 400 转/分钟的转速搅拌。当温度达到 65℃ 时, 把乙烯的压力调节到 20 巴, 并且保持恒定 90 分钟。

然后把反应器的温度降低到 20℃, 用 20 分钟时间缓慢放气。以分散液形式回收到 45g 聚合物, 该分散液缓慢沉淀, 得到的聚乙烯是线形的, 其 $M_w=8700$, $M_w/M_n=12.8$.

- 20 实施例 5

- 除了使用 76mg 催化剂 C 代替 300mg 催化剂 A, 使用 181mg 而不是 600mg 双(顺, 顺-1, 5-环辛二烯)镍, 除了在加入微乳液期间把反应器温度维持在 50℃ 而不是 45℃ 之外, 按照实施例 4 的方式进行聚合。过滤后, 如上所述从过滤器上回收到 21.5g 聚乙烯, 其
25 $M_w=12760\text{g/mol}$, $M_n=1080$ 。从过滤器底下得到胶乳, 该胶乳的固含量为 0.9%, 包含 9.7g 聚乙烯, 其 $M_w=11680$, $M_n=848$ 。