

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 4/42

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01140469.8

[43] 公开日 2002年6月5日

[11] 公开号 CN 1352202A

[22] 申请日 2001.12.10 [21] 申请号 01140469.8

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所曹桂珍

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

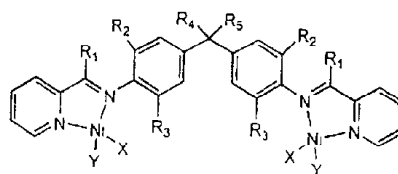
[72] 发明人 李悦生 李彦国

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 双核镍烯烃聚合催化剂

[57] 摘要

本发明公开了一种双核镍烯烃聚合催化剂,它具有如下结构:式中 R_1 是 H 或甲基; R_2 和 R_3 可以相同或不同,分别为甲基或异丙基; R_4 和 R_5 可以相同或不同,分别为 H、甲基、乙基、丁基、或者 R_4 和 R_5 形成一个环; X 、 Y 可以相同或不同,分别是 Cl、Br 或乙酰丙酮基。在甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷的活化下,本催化剂可用于催化乙烯聚合制备支化聚乙烯。

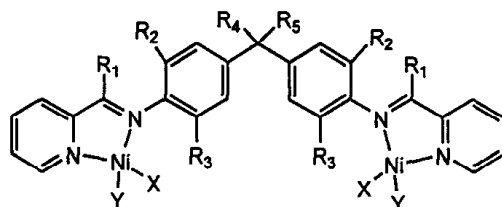


I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种双核镍烯烃聚合催化剂，它具有如下结构：



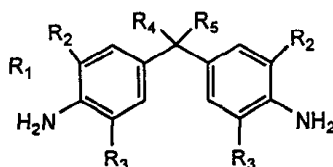
式中 R_1 是 H 或甲基； R_2 和 R_3 可以相同或不同，分别为甲基或异丙基； R_4 和 R_5 可以相同或不同，分别为 H、甲基、乙基、丁基、或者 R_4 和 R_5 形成一个环；X、Y 可以相同或不同，分别是 Cl、Br 或乙酰丙酮基。

2. 按照权利要求 1 所述的双核镍烯烃聚合催化剂，其中， R_1 是甲基； R_2 和 R_3 均为异丙基； R_4 和 R_5 可以相同或不同，分别为 H 或甲基；X 和 Y 均为 Cl 或 Br。

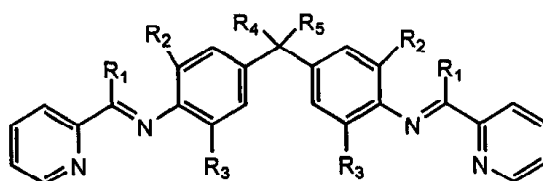
3. 按照权利要求 1 所述的双核镍烯烃聚合催化剂，其中， R_1 是甲基； R_2 和 R_3 均为异丙基； R_4 和 R_5 形成一个环；X 和 Y 均为 Cl 或 Br。

4. 一种制备权利要求 1 所述的双核镍烯烃聚合催化剂的方法：

HCOOH 或 CF_3COOH 的作用下，在醇溶液中进行 2-甲酰基吡啶或 2-乙酰基吡啶与下式所示的取代芳二胺的缩合反应，

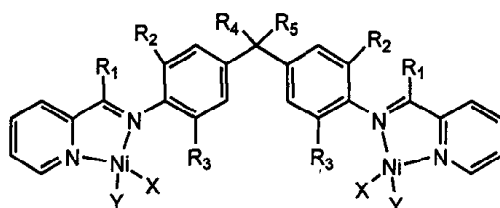


得到下式所示的西佛碱，



式中 R_1 是 H 或甲基; R_2 和 R_3 可以相同或不同, 分别为甲基或异丙基; R_4 和 R_5 可以相同或不同, 分别为 H、甲基、乙基、丁基、或者 R_4 和 R_5 形成一个环;

在无水无氧条件下, 进行上述西佛碱与二氯化镍或二溴化镍或二乙酰丙酮镍的配位反应, 得到下式所示的双核镍烯烃聚合催化剂,



式中 R_1 是 H 或甲基; R_2 和 R_3 可以相同或不同, 分别为甲基或异丙基; R_4 和 R_5 可以相同或不同, 分别为 H、甲基、乙基、丁基、或者 R_4 和 R_5 形成一个环; X、Y 可以相同或不同, 分别是 Cl、Br 或乙酰丙酮基。

5. 一种合成聚乙烯的方法, 其中包括使用权利要求 1 所述的双核镍烯烃聚合催化剂。

说明书

双核镍烯烃聚合催化剂

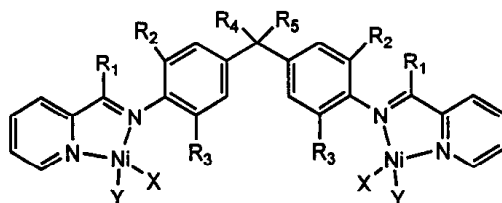
技术领域：本发明涉及一种烯烃聚合催化剂，其制备方法及其在催化烯烃聚合中的应用。

背景技术：聚烯烃是一类重要的高分子材料，约占塑料的 50%，广泛应用于工业、农业、国防、交通运输和人们的日常生活中。烯烃在催化剂的作用下，发生聚合反应生成高分子化合物，即聚烯烃。催化剂是聚烯烃工业发展的核心，是控制聚烯烃结构与性能的关键。通常，用乙烯与适量 α -烯烃共聚的方法制备支化聚乙烯，如线性低密度聚乙烯(LLDPE)。

后过渡金属烯烃聚合催化剂是近年来发展起来的新型催化剂，特别是有机镍催化剂，仅用乙烯一种单体，通过改变聚合条件可获得包括 LLDPE 在内的具有各种支化结构的聚乙烯。1999 年 Phillips 石油公司公开了一种吡啶亚胺镍烯烃聚合催化剂(US Pat. 5,932,670)，在均相的条件下，催化乙烯可得齐聚物，在非均相条件下，催化乙烯可得高分子量聚乙烯。

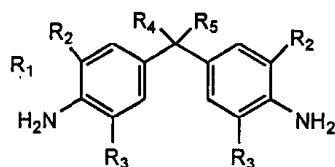
发明内容：本发明的目的是提供一种双核吡啶亚胺镍催化剂，这种催化剂制备方法简便；在甲基铝氧烷(MAO)、改性甲基铝氧烷(MMAO)等中性 Lewis 酸的活化下，催化乙烯聚合时易获得高分子量的支化聚乙烯。

本发明公开的双核镍烯烃聚合催化剂具有如下结构：

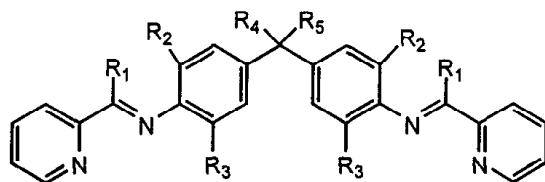


式中 R_1 是 H 或甲基; R_2 和 R_3 可以相同或不同, 分别为甲基或异丙基; R_4 和 R_5 可以相同或不同, 分别为 H、甲基、乙基、丁基、或者 R_4 和 R_5 形成一个环; X、Y 可以相同或不同, 分别是 Cl、Br 或乙酰丙酮基。在甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷的活化下, 本催化剂可用于催化乙烯聚合制备支化聚乙烯。本发明公开的双核镍烯烃聚合催化剂的制备过程如下:

HCOOH 或 CF_3COOH 的作用下, 在醇溶液中进行 2-甲酰基吡啶或 2-乙酰基吡啶与下式所示的取代芳二胺的缩合反应,

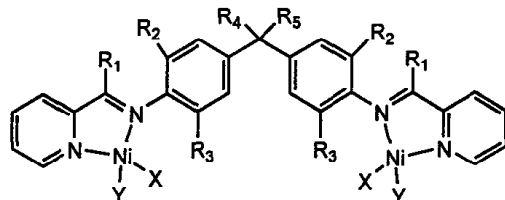


得到下式所示的西佛碱,



式中 R_1 是 H 或甲基; R_2 和 R_3 可以相同或不同, 分别为甲基或异丙基; R_4 和 R_5 可以相同或不同, 分别为 H、甲基、乙基、丁基、或者 R_4 和 R_5 形成一个环;

在无水无氧条件下, 进行上述西佛碱与二氯化镍或二溴化镍或二乙酰丙酮镍的配位反应, 得到下式所示的烯烃聚合催化剂,



式中 R_1 是 H 或甲基; R_2 和 R_3 可以相同或不同, 分别为甲基或异丙基; R_4 和 R_5 可以相同或不同, 分别为 H、甲基、乙基、丁基、或者 R_4 和 R_5 形成一个环; X、Y 可以相同或不同, 分别是 Cl、Br 或乙酰丙酮基。

本发明公开的双核镍在 MAO 或 MMAO 等中性 Lewis 酸的作用下，可催化乙烯聚合制备高分子量支化聚乙烯。

具体实施方式如下：

实施例 1

在干燥的 100 ml 反应瓶中加入 2-乙酰基吡啶 1.82 g (15.0 m mol)、二(4-氨基-2,6-二异丙基苯)甲烷 2.75 g (7.50 m mol)、甲醇 15 ml、甲酸 4 滴，室温反应 24 h。过滤、乙醇重结晶、60℃真空干燥 48 h，得淡黄色西佛碱(C₃₉H₄₈N₄) 2.92 g，收率 68%。

实施例 2

用 2-甲酰基吡啶 1.72g (15.0 m mol) 代替实施例 1 中的 2-乙酰基吡啶，操作同实施例 1，得淡黄色西佛碱(C₃₇H₄₄N₄) 3.18g，收率 78%。

实施例 3

用二(4-氨基-2-甲基-6-异丙基苯)甲烷 2.33 g (7.50 m mol) 代替实施例 1 中的二(4-氨基-2,6-二异丙基苯)甲烷，操作同实施例 1，得淡黄色西佛碱(C₃₅H₄₀N₄) 2.45 g，收率 63%。

实施例 4

分别用 2,2-二(4-氨基-2,6-异丙基苯)丙烷 2.96 g (7.50 m mol)和三氟乙酸代替实施例 1 中的二(4-氨基-2,6-二异丙基苯)甲烷和甲酸，操作同实施例 1，得淡黄色西佛碱(C₄₁H₅₂N₄) 2.75 g，收率 61%。

实施例 5

用 1,1-二(4-氨基-2,6-异丙基苯)环己烷 3.26 g (7.50 m mol) 代替实施例 1 中的二(4-氨基-2,6-二异丙基苯)甲烷，操作同实施例 1，得淡黄色西佛碱(C₄₁H₅₆N₄) 3.17 g，收率 66%。

实施例 6

用 2,2-二(4-氨基-2,6-异丙基苯)苯乙烷 3.42 g (7.50 m mol) 代替实施例 1 中的二(4-氨基-2,6-二异丙基苯)甲烷，操作同实施例 1，得淡黄色西佛碱(C₄₆H₅₄N₄) 3.13 g，收率 63%。

实施例 7

用 2,2-二(4-氨基-2,6-异丙基苯)丁烷 3.07 g (7.50 m mol) 代替实施例

1 中的二(4-氨基-2,6-二异丙基苯)甲烷, 操作同实施例 1, 得淡黄色西佛碱($C_{42}H_{54}N_4$) 3.00 g, 收率 65%。

实施例 8

氮气保护下, 在干燥的 50 ml Schlenk 瓶中加入 $NiBr_2$ 0.437 g (2.0 m mol)、无水 CH_2Cl_2 10 ml、乙二醇二甲醚(DME) 0.19 g, 搅拌 15 min, 加实施例 1 制备的西佛碱 0.573 g (1.0 m mol)、无水 CH_2Cl_2 5 ml, 回流反应 8 h。冷却, 放置过夜, 过滤, 沉淀用少量乙醚洗涤三次, $60^\circ C$ 真空干燥 24 h, 得土黄色双核吡啶亚胺 Ni(II)配合物 0.71 g, 收率 70%。

实施例 9

用 $NiBr_2$ 0.259 g (2.0 m mol) 代替实施例 8 中的 $NiBr_2$, 操作同实施例 8, 得土黄色双核吡啶亚胺 Ni(II)配合物 0.56 g, 收率 67%。

实施例 10

氮气保护下, 在干燥的 50 ml Schlenk 瓶中加入二乙酰丙酮镍 0.514 g (2.0 m mol)、实施例 1 制备的西佛碱 0.573 g (1.0 m mol)、无水 CH_2Cl_2 15 ml, 回流反应 8 h。冷却, 放置过夜, 过滤, 沉淀用少量乙醚洗涤三次, $60^\circ C$ 真空干燥 24 h, 得土黄色双核吡啶亚胺 Ni(II)配合物 0.62 g, 收率 57%。

实施例 11

用氯代乙酰丙酮镍 0.385 g (2.0 m mol), 操作同实施例 10, 得土黄色双核吡啶亚胺 Ni(II)配合物 0.59 g, 收率 62%。

实施例 12

用实施例 2 制备的西佛碱 0.545 g (1.0 m mol)代替实施例 1 制备的西佛碱, 操作同实施例 8, 得土黄色双核吡啶亚胺 Ni(II)配合物 0.80 g, 收率 72%。

实施例 13

用实施例 3 制备的西佛碱 0.545 g (1.0 m mol)代替实施例 1 制备的西佛碱, 操作同实施例 8, 得土黄色双核吡啶亚胺 Ni(II)配合物 0.80 g, 收率 72%。

实施例 14

用实施例 4 制备的西佛碱 0.601 g (1.0 mmol)代替实施例 1 制备的西佛碱，操作同实施例 8，得土黄色双核吡啶亚胺 Ni(II)配合物 0.75 g，收率 64%。

实施例 15

用实施例 5 制备的西佛碱 0.641 g (1.0 mmol)代替实施例 1 制备的西佛碱，操作同实施例 8，得土黄色双核吡啶亚胺 Ni(II)配合物 0.80 g，收率 66%。

实施例 16

用实施例 6 制备的西佛碱 0.663 g (1.0 mmol)代替实施例 1 制备的西佛碱，操作同实施例 8，得土黄色双核吡啶亚胺 Ni(II)配合物 0.77 g，收率 62%。

实施例 17

用实施例 7 制备的西佛碱 0.615 g (1.0 mmol)代替实施例 1 制备的西佛碱，操作同实施例 8，得土黄色双核吡啶亚胺 Ni(II)配合物 0.82 g，收率 69%。

实施例 18

乙烯气氛下，在干燥的 0.5 升高压釜中加入实施例 8 制备的双核镍催化剂 1.0 μmol 、绝对甲苯 200 ml，搅拌溶解，升温至 40 $^{\circ}\text{C}$ ，加入 2.3 M 的改性甲基 铝氧烷(MMAO) 5 ml，加压，1.0 Mpa 下聚合 30 min。用 1% 的盐酸乙醇溶液终止聚合反应，过滤，60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h，得聚合物 15.8 g，催化效率 1.58×10^4 kg PE/mol Ni·h。

实施例 19

用实施例 9 制备的双核镍催化剂代替实施例 8 制备的双核镍催化剂，操作同实施例 18，得聚合物 14.4 g，催化效率 1.44×10^4 kg PE/mol Ni·h。

实施例 20

用实施例 10 制备的双核镍催化剂代替实施例 8 制备的双核镍催化剂，操作同实施例 18，得聚合物 17.5 g，催化效率 1.75×10^4 kg PE/mol Ni·h。

实施例 21

用实施例 11 制备的双核镍催化剂代替实施例 8 制备的双核镍催化剂，操作同实施例 18，得聚合物 16.3 g，催化效率 1.63×10^4 kg PE/mol Ni·h。

实施例 22

用实施例 12 制备的双核镍催化剂代替实施例 8 制备的双核镍催化剂，操作同实施例 18，得聚合物 12.3 g，催化效率 1.23×10^4 kg PE/mol Ni·h。

实施例 23

用实施例 13 制备的双核镍催化剂代替实施例 8 制备的双核镍催化剂，操作同实施例 18，得聚合物 9.7 g，催化效率 9.7×10^3 kg PE/mol Ni·h。

实施例 24

用实施例 14 制备的双核镍催化剂代替实施例 8 制备的双核镍催化剂，操作同实施例 18，得聚合物 14.1 g，催化效率 1.41×10^4 kg PE/mol Ni·h。

实施例 25

用实施例 15 制备的双核镍催化剂代替实施例 8 制备的双核镍催化剂，操作同实施例 18，得聚合物 13.6 g，催化效率 1.36×10^4 kg PE/mol Ni·h。

实施例 26

用实施例 16 制备的双核镍催化剂代替实施例 8 制备的双核镍催化剂，操作同实施例 18，得聚合物 11.9 g，催化效率 1.19×10^4 kg PE/mol Ni·h。

实施例 27

用实施例 17 制备的双核镍催化剂代替实施例 8 制备的双核镍催化剂，操作同实施例 18，得聚合物 13.1 g，催化效率 1.31×10^4 kg PE/mol Ni·h。