

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F210/02

C08F220/10 C08F 4/602



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02130960.4

[43] 公开日 2003 年 4 月 9 日

[11] 公开号 CN 1408737A

[22] 申请日 2002.9.23 [21] 申请号 02130960.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

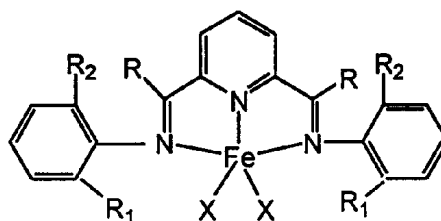
[72] 发明人 刘靖宇 郑毅 李悦生

权利要求书 3 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 一种用于乙烯与丙烯酸酯共聚合的催化体系

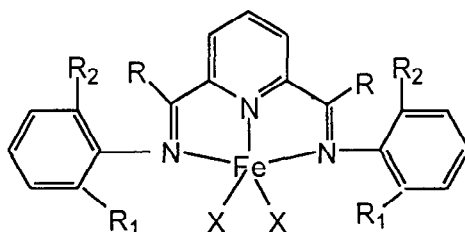
[57] 摘要

一种用于乙烯与丙烯酸酯共聚合的催化体系，主催化剂为吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物，助催化剂为有机铝化合物，主催化剂如下所示：式中 X 为 Cl 或 Br；R 为 H 或甲基；R₁、R₂ 分别为甲基、乙基、异丙基或叔丁基；R₁、R₂ 可以相同或不同。在甲基铝氧烷(MAO)或改性甲基铝氧烷(MMAO)等有机铝的作用下，催化乙烯与丙烯酸酯共聚合，得到乙烯与丙烯酸酯的共聚物。



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

1、一种用于乙烯与丙烯酸酯共聚合的催化体系，主催化剂为吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物，助催化剂为有机铝化合物，主催化剂的结构如下式：



式中 X 为 Cl 或 Br；R 为 H 或甲基；R₁、R₂ 分别为甲基、乙基、异丙基或叔丁基。

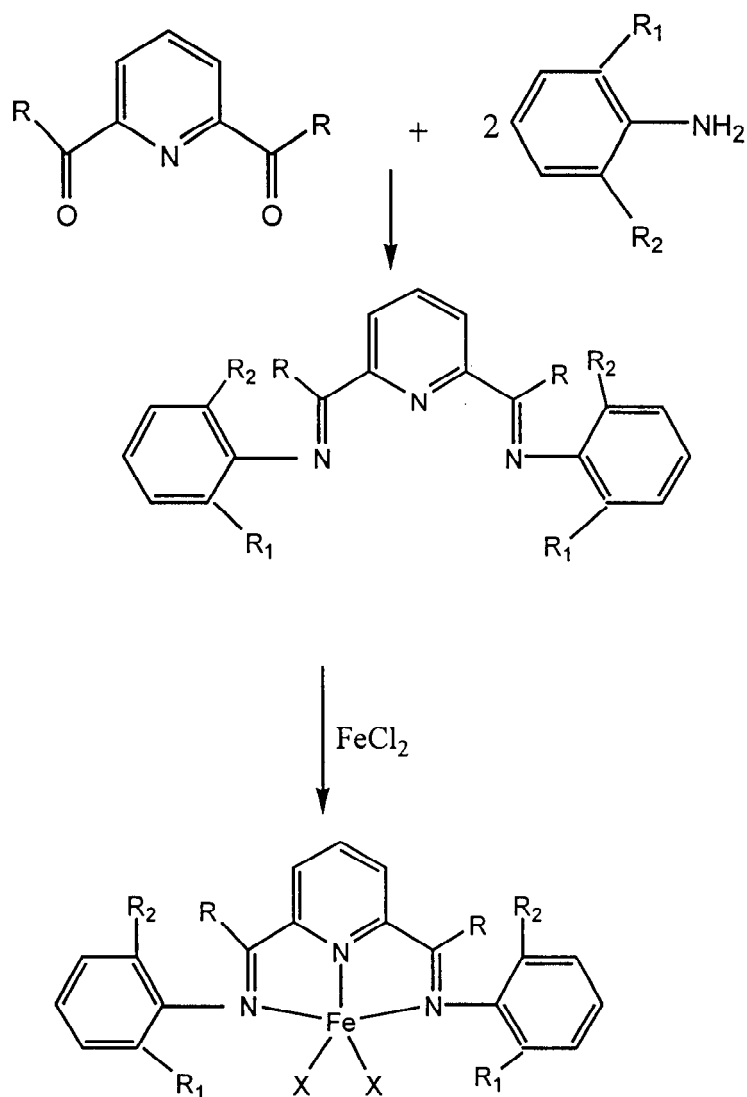
2、如权利要求 1 所述的催化体系，其特征在于，所述 R₁ 和 R₂ 可以相同。

3、如权利要求 1 所述的催化体系，其特征在于，所述 R 为甲基，R₁、R₂ 均为异丙基。

4、如权利要求 1 所述的催化体系，其特征在于，所述助催化剂为甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷，助催化剂与主催化剂的摩尔比为 100-2000。

5、如权利要求 1 或 4 所述的催化体系，其特征在于，所述助催化剂为改性甲基铝氧烷。

6、一种制备权利要求1所述催化体系的方法，其反应式如下



其主要步骤为：

A、在对甲苯磺酸催化下，在甲苯回流条件下进行 2,6-二乙酰基吡啶与取代芳胺的缩合反应，得到取代的吡啶双亚胺化合物，为吡啶双亚胺 Fe(II) 催化剂前体；

B、室温下，将步骤 A 制得的产物在四氢呋喃中与 FeX_2 进行配位反应，得到吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物；

式中 X 为 Cl 或 Br；R 为 H 或甲基； R_1 、 R_2 分别为甲基、乙基、异丙基或叔丁基。

7、如权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述 R_1 和 R_2 可以相同。

8、如权利要求1至5中任一项所述的催化体系在乙烯与丙烯酸酯共聚合中的应用。

一种用于乙烯与丙烯酸酯共聚合的催化体系

技术领域

本发明涉及一种用于乙烯与丙烯酸酯共聚合的催化体系。

本发明还涉及上述催化体系的制备方法。

本发明还涉及上述催化体系在乙烯与丙烯酸酯共聚合中的应用。

背景技术

聚烯烃是一类重要的高分子材料, 约占所塑料的 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。聚烯烃是非极性高分子材料, 在其分子链中引入极性功能基团能有效改善产品的化学物理性能, 可增加聚烯烃的亲水性, 制品的表面张力, 增大与极性聚合物的相容性, 拓宽应用范围。目前, 工业仍采用传统的高压自由基聚合技术制备乙烯与极性单体(醋酸乙烯酯、丙烯酸酯等)的共聚物, 这种方法要求高压设备, 一次性投资大。

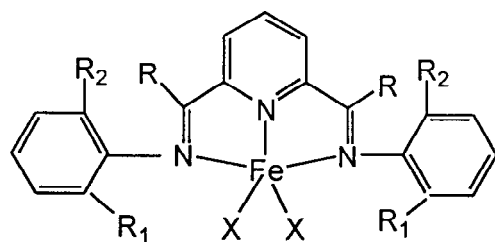
Ziegler-Natta 催化剂虽已广泛用于烯烃聚合反应, 然而由于此类催化剂有较高的亲氧性, 不能用于烯烃与丙烯酸酯等极性单体的共聚合反应。茂金属烯烃聚合催化剂具有很高的活性, 但很难催化乙烯与丙烯酸酯等极性单体的共聚合; 单组分阳离子型茂金属催化剂虽也能催化(甲基)丙烯酸酯聚合, 但很难催化乙烯与(甲基)丙烯酸酯共聚合。后过渡金属具有较低的亲氧性, 对极性单体中杂原子表现出惰性, 可催化乙烯与丙烯酸酯的共聚合。1996 年, Brookhart 等人用 α -双亚胺 Pd(II) 催化乙

烯与丙烯酸酯共聚合，得到了乙烯与丙烯酸酯的共聚物，但催化活性很低(J Am Chem Soc 118(1996):11664-11665)。

发明内容

本发明的目的是提供一种乙烯与丙烯酸酯共聚合的方法。本发明使用的催化剂制备方便、稳定性好、价格便宜，且催化乙烯与丙烯酸酯共聚的活性高。

为实现上述目的，本发明提供的催化体系由主催化剂吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物和助催化剂有机铝化合物组成，主催化剂的结构如下：

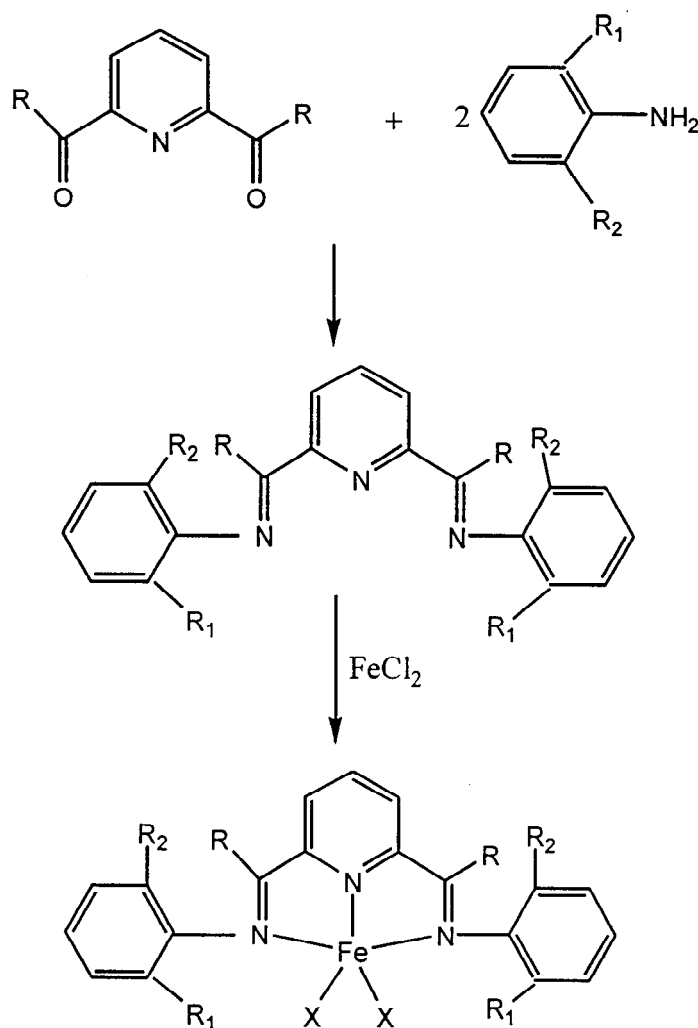


式中 X 为 Cl 或 Br；R 为 H 或甲基；R₁、R₂ 分别为甲基、乙基、异丙基或叔丁基，优选异丙基；R₁、R₂ 可以相同或不同。

所述的助催化剂为甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷，优选改性甲基铝氧烷。

本发明提供的主催化剂按如下过程制备：

在对甲苯磺酸催化下，在甲苯回流条件下进行 2,6-二乙酰基吡啶与取代芳胺的缩合反应，得到取代的吡啶双亚胺化合物。室温下，在四氢呋喃中进行吡啶双亚胺化合物与 FeX₂ 的配位反应，得到吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物，其反应如下式：



式中 X 为 Cl 或 Br；R 为 H 或甲基；R₁、R₂ 分别为甲基、乙基、异丙基或叔丁基；R₁、R₂ 可以相同或不同。

上述催化体系用于乙烯与丙烯酸酯的共聚合反应，在有机溶剂中，丙烯酸酯与主催化剂吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物的摩尔比为 200-5000，助催化剂有机铝化合物与主催化剂吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物的摩尔比为 100-2000，反应时间 0.1-2 小时，压力为 1-10 大气压，温度为 0-50℃。采用的有机溶剂为无水甲苯。

具体实施方式

按实施例 1 所述方法制备的主催化剂中，因其取代基不同而制备的催化剂其符号意义为：

A: $R=CH_3$, $R_1=R_2=i-Pr$, $X=Cl$

B: $R=CH_3$, $R_1=R_2=CH_3$, $X=Cl$

C: $R=CH_3$, $R_1=R_2=C_2H_5$, $X=Cl$

D: $R=CH_3$, $R_1=R_2=i-Pr$, $X=Br$

E: $R=CH_3$, $R_1=i-Pr$, $R_2=CH_3$, $X=Cl$

F: $R=CH_3$, $R_1=t-Bu$, $R_2=H$, $X=Cl$

G: $R=H$, $R_1=R_2=i-Pr$, $X=Cl$

实施例 1

在 250 ml 反应瓶中, 加入 2,6-二乙酰基吡啶 0.5 g, 2,6 二异丙基苯胺 1.08 g, 对甲苯磺酸 0.01 g, 100 ml 甲苯, 回流反应 3 天, 经柱层析得 1.4 g 淡黄色晶体 (产率 94%)。在上述产物中再加入 0.56 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 室温下, 在 100 ml THF 中配位反应 6 小时, 得兰色催化剂 1.5 g, 产率 90%。

实施例 2

常压, 乙烯气氛下, $0^\circ C$ 时, 向 100 ml 反应瓶中加入 2M 的 MAO 3ml, 催化剂 A 3.04 mg ($5 \mu mol$), 甲苯 30 ml, 通入乙烯 3 min 后加入丙烯酸甲酯 0.68 g, 共聚 30 min。反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 0.63 g (催化效率 2.52×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 1.2%。

实施例 3

常压, 乙烯气氛下, $15^\circ C$ 时, 向 100 ml 反应瓶中加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 A 3.04 mg ($5 \mu mol$), 甲苯 30 ml, 通入乙烯 3 min 后加入丙烯酸甲酯 0.68 g, 共聚 30 min。反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 0.63 g (催化效率 2.52×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 1.3%。

实施例 4

常压, 乙烯气氛下, 30℃时, 向 100 ml 反应瓶中加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 A 3.04 mg (5 μmol), 甲苯 30 ml, 通入乙烯 3 min 后加入丙烯酸甲酯 0.68 g, 共聚 30 min。反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 0.60 g (催化效率 2.40×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 1.9%。

实施例 5

常压, 乙烯气氛下, 45℃时, 向 100 ml 反应瓶中加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 A 3.04 mg (5 μmol), 甲苯 30 ml, 通入乙烯 3 min 后加入丙烯酸甲酯 0.68 g, 共聚 30 min。反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 0.61 g (催化效率 2.42×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 2.8%。

实施例 6

常压, 乙烯气氛下, 30℃时, 向 100 ml 反应瓶中加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 A 3.04 mg (5 μmol), 甲苯 30 ml, 通入乙烯 3 min 后加入丙烯酸甲酯 0.17 g, 共聚 30 min。反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 0.59 g (催化效率 2.36×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 2.1%。

实施例 7

常压, 乙烯气氛下, 30℃时, 向 100 ml 反应瓶中加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 A 3.04 mg (5 μmol), 甲苯 30 ml, 通入乙烯 3 min 后加入丙烯酸甲酯 0.34 g, 共聚 30 min。反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 0.63 g (催化效率 2.52×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 2.7%。

实施例 8

常压, 乙烯气氛下, 30℃时, 向 100 ml 反应瓶中加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 A 3.04 mg (5 μmol), 甲苯 30 ml, 通入乙烯 3 min 后加入丙烯

酸甲酯 1.02 g, 共聚 30 min。反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 0.61 g (催化效率 2.44×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 2.5%。

实施例 9

常压, 乙烯气氛下, 30°C 时, 向 100 ml 反应瓶中加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 A 3.04 mg (5 μ mol), 甲苯 30 ml, 通入乙烯 3 min 后加入丙烯酸甲酯 1.7 g, 共聚 30 min。反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 0.60 g (催化效率 2.40×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 2.3%。

实施例 10

常压, 乙烯气氛下, 30°C 时, 向 100 ml 反应瓶中加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 A 3.04 mg (5 μ mol), 甲苯 30 ml, 丙烯酸甲酯 0.34 g, 共聚 30 min, 反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 0.31 g (催化效率 1.24×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 1.0%。

实施例 11

常压, 乙烯气氛下, 30°C 时, 向 100 ml 反应瓶中加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 A 3.04 mg (5 μ mol), 甲苯 30 ml, 丙烯酸甲酯 0.68 g, 共聚 30 min, 反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 0.26 g (催化效率 1.04×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 1.1%。

实施例 12

在 100 ml 高压釜中, 30°C, 乙烯气氛下, 加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 A 3.04 mg (5 μ mol), 甲苯 30 ml, 反应 2 min, 再加入丙烯酸甲酯 1.7 g, 加压至 5 atm, 共聚 30 min, 反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 2.56 g (催化效率 2.56×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 2.7%。

实施例 13

在 100 ml 高压釜中, 0°C, 乙烯气氛下, 加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 A 3.04 mg (5 μmol), 甲苯 30 ml, 反应 2 min, 再加入丙烯酸甲酯 1.7 g, 加压至 5 atm, 共聚 30 min, 反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 2.5 g (催化效率 2.5×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 1.1%。

实施例 14

在 100ml 高压釜中, 30°C, 乙烯气氛下, 加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 A 3.04 mg (5 μmol), 甲苯 30 ml, 反应 2 min, 再加入丙烯酸甲酯 1.7 g, 加压至 5 atm, 共聚 30 min, 反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 2.57 g (催化效率 1.71×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 1.5%。

实施例 15

常压, 乙烯气氛下, 30°C 时, 向 100 ml 反应瓶中加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 B 2.48 mg (5 μmol), 甲苯 30 ml, 通入乙烯 3 min 后加入丙烯酸甲酯 0.34 g, 共聚 30 min。反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 0.31 g (催化效率 1.24×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 1.9%。

实施例 16

常压, 乙烯气氛下, 30°C 时, 向 100 ml 反应瓶中加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 C 2.26 mg (5 μmol), 甲苯 30 ml, 通入乙烯 3 min 后加入丙烯酸甲酯 0.34 g, 共聚 30 min。反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 0.42 g (催化效率 1.68×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 2.3%。

实施例 17

常压, 乙烯气氛下, 30°C时, 向 100 ml 反应瓶中加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 D 3.49 mg (5 μmol), 甲苯 30 ml, 通入乙烯 3 min 后加入丙烯酸甲酯 0.34 g, 共聚 30 min。反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 0.58 g (催化效率 2.32×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 2.8%。

实施例 18

常压, 乙烯气氛下, 30°C时, 向 100 ml 反应瓶中加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 E 2.76 mg (5 μmol), 甲苯 30 ml, 通入乙烯 3 min 后加入丙烯酸甲酯 0.34 g, 共聚 30 min。反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 0.49 g (催化效率 1.96×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 2.1%。

实施例 19

常压, 乙烯气氛下, 30°C时, 向 100 ml 反应瓶中加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 F 2.76 mg (5 μmol), 甲苯 30 ml, 通入乙烯 3 min 后加入丙烯酸甲酯 0.34 g, 共聚 30 min。反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 0.50 g (催化效率 2.00×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 2.4%。

实施例 20

常压, 乙烯气氛下, 30°C时, 向 100 ml 反应瓶中加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 G 2.90 mg (5 μmol), 甲苯 30 ml, 通入乙烯 3 min 后加入丙烯酸甲酯 0.34 g, 共聚 30 min。反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物 0.25 g (催化效率 1.00×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸甲酯插入率为 1.0%。

实施例 21

常压, 乙烯气氛下, 30°C时, 向 100 ml 反应瓶中加入 2M 的 MAO 3 ml, 催化剂 A 3.04 mg (5 μmol), 甲苯 30 ml, 通入乙烯 3 min 后加入丙烯酸丁酯 0.56 g, 共聚 30 min。反应液在乙醇盐酸混合液中沉淀得共聚物

0.86 g (催化效率 3.44×10^5 g/mol Fe·h), 丙烯酸丁酯插入率为 2.9%。