

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 10/00
C08F 4/76



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02158921.6

[43] 公开日 2003 年 6 月 18 日

[11] 公开号 CN 1424334A

[22] 申请日 2002.12.27 [21] 申请号 02158921.6

[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

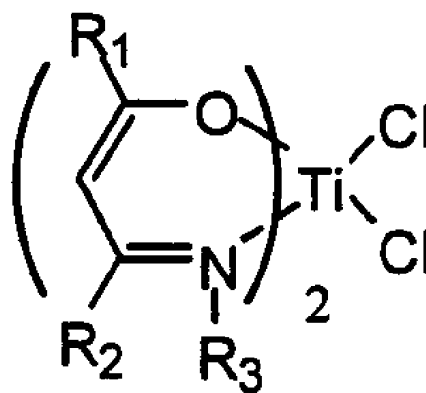
[72] 发明人 李悦生 李晓芳 戴 可

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 一种 β -二酮亚胺钛烯烃聚合催化剂

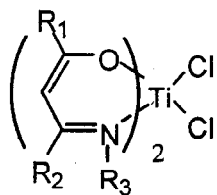
[57] 摘要

本发明公开了一种 β -二酮亚胺钛烯烃聚合催化剂，它具有如下结构：式中 R_1 可以是三氟甲基、叔丁基、苯基、呋喃基或噻吩基； R_2 可以是甲基或三氟甲基； R_3 为苯基，在甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷等中性 Lewis 酸的作用下，本催化剂可催化乙烯聚合、乙烯与降冰片烯共聚合、乙烯与 α -烯烃共聚合。



ISSN 1000-4274

1. 一种 β -二酮亚胺钛烯烃聚合催化剂，它具有如下结构：



式中 R_1 可以是三氟甲基、叔丁基、苯基、呋喃基或噻吩基； R_2 可以是甲基或三氟甲基； R_3 为苯基。

2. 按照权利要求 1 所述的 β -二酮亚胺钛烯烃聚合催化剂，其中， R_1 可以是苯基、叔丁基或三氟甲基； R_2 是甲基或三氟甲基， R_3 为苯基。

3. 按照权利要求 1 所述的 β -二酮亚胺钛烯烃聚合催化剂，其中， R_1 可以是苯基或三氟甲基； R_2 是甲基或三氟甲基， R_3 为苯基。

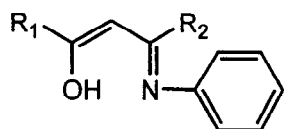
4. 按照权利要求 1 所述的 β -二酮亚胺钛烯烃聚合催化剂，其中， R_1 是苯基； R_2 是三氟甲基， R_3 是苯基。

5. 按照权利要求 1 所述的 β -二酮亚胺钛烯烃聚合催化剂，其中， R_1 是三氟甲基； R_2 是甲基， R_3 是苯基。

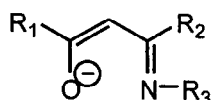
6. 按照权利要求 1 所述的 β -二酮亚胺钛烯烃聚合催化剂，在甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷的作用下，催化乙烯聚合、乙烯与降冰片烯共聚合、乙烯与 α -烯烃共聚合。

7. 一种制备权利要求 1 所述的 β -二酮亚胺钛烯烃聚合催化剂的方法：

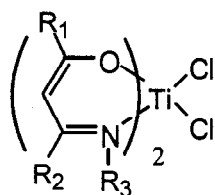
甲酸的作用下，在醇溶液中进行 β -二酮类化合物与苯胺的缩合反应，得到下式所示的西佛碱，



在无水无氧的条件下，进行上述西佛碱与正丁基锂的反应，得到如下式所示负离子配体，



在无水无氧条件下，进行上述负离子配体与四氯化钛的配位反应，得到如下式所示的钛配合物：



式中 R_1 可以是三氟甲基、叔丁基、苯基、呋喃基或噻吩基； R_2 可以是甲基或三氟甲基； R_3 为苯基。

一种 β -二酮亚胺钛烯烃聚合催化剂

技术领域

本发明涉及一种 β -二酮亚胺钛烯烃聚合催化剂。

本发明还涉及上述 β -二酮亚胺钛烯烃聚合催化剂的制备方法。

本发明还涉及上述 β -二酮亚胺钛烯烃聚合催化剂在催化乙烯聚合、乙烯与降冰片烯共聚合、乙烯与 α -烯烃共聚合中的应用。

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。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。传统的 Ziegler-Natta 催化剂广泛应用于等规聚丙烯、高密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯的工业生产中，但其结构可控性和共聚能力较差。为了克服上述缺点，人们发展了一类高活性、高结构可控性的茂金属催化剂。茂金属催化剂是单体活性中心催化剂，广泛应用于间规聚丙烯、间规聚苯乙烯、线性低密度聚乙烯和长链支化聚乙烯的工业生产，但茂金属催化剂的共聚能力仍有待于提高，例如茂金属催化乙烯与苯乙烯共聚的效果不佳、催化乙烯与降冰片烯共聚时，降冰片烯的竞聚率较低等。因此，“茂后”（Post-metallocene）烯烃聚合催化剂引起人们的浓厚兴趣，希望开发出结构可控性更好或共聚能力更强的烯烃聚合催化剂。

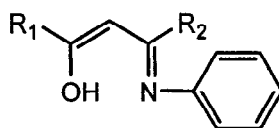
最近,日本科学家 Fujita 等人报道了具有高催化活性的水杨醛亚胺钛、锆型“茂后”催化剂(J. Am. Chem. Soc. 2001, 123: 6847-6856),但其催化烯烃共聚合的能力不强。为克服这一缺点,本发明公开了一种 β -二酮亚胺钛烯烃聚合催化剂,它具有制备方便和催化活性高和共聚合能力强等优点。

本发明的目的是提供一种 β -二酮亚胺钛烯烃聚合催化剂。

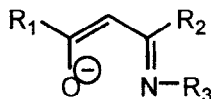
本发明的又一目的是提供上述 β -二酮亚胺钛烯烃聚合催化剂的制备方法。

本发明的再一目的是提供上述 β -二酮亚胺钛烯烃聚合催化剂在甲基铝氧烷(MAO)或改性甲基铝氧烷(MMAO)的作用下,催化乙烯聚合、乙烯与降冰片烯共聚合、乙烯与 α -烯烃共聚合中的应用。

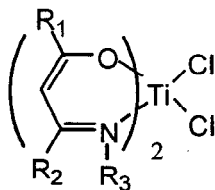
甲酸的作用下,在醇溶液中进行 β -二酮类化合物与苯胺的缩合反应,得到下式所示的西佛碱,



在无水无氧的条件下,进行上述西佛碱与正丁基锂的反应,得到如下式所示负离子配体,

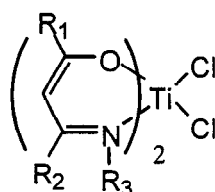


在无水无氧条件下,进行上述负离子配体与四氯化钛的配位反应,得到如下式所示的钛配合物:



式中 R_1 可以是三氟甲基、叔丁基、苯基、呋喃基或噻吩基； R_2 可以是甲基或三氟甲基； R_3 为苯基。

为实现上述目的，本发明提供的 β -二酮亚胺钛烯炔聚合催化剂的结构如下所示：



式中 R_1 可以是三氟甲基、叔丁基、苯基、呋喃基或噻吩基； R_2 可以是甲基或三氟甲基。

具体实施方式

实施例 1

在干燥的 100 mL 反应瓶中加入 1,1,1-三氟-2,4-戊二酮 5.0 g (32 mmol)、苯胺 6.1 g (64 mmol)、甲醇 15 mL、甲酸 1 mL，加热回流反应 30 h。冷却反应液，有无色晶体析出。过滤晶体，用冷石油醚洗数次后，60°C 真空干燥 48 h，得西佛碱($C_{11}H_{10}F_3NO$) 3.0 g，收率 41%。

实施例 2

在干燥的 100 mL 反应瓶中加入 1,1,1-三氟-5,5-二甲基-2,4-戊二酮 5.88 g (30 mmol)，苯胺 4.19 g (45 mmol)、甲醇 15 mL、甲酸 1 mL，加热回流反应 30 h。冷却反应液，蒸出过量的乙醇，剩余物柱层析（乙酸

乙酯/石油醚=1/100), 得西佛碱 ($C_{14}H_{16}F_3NO$) 4.56 g, 收率 56%。

实施例 3

在干燥的 100 mL 反应瓶中加入 1-苯基-2,4-丁二酮 1.62 g (10 mmol), 苯胺 1.9 g (20 mmol)、甲醇 15 mL、甲酸 0.6 mL, 室温反应 30 h。冷却反应液, 有淡黄色晶体析出。过滤晶体, 用冷甲醇洗数次后, 60 °C 真空干燥 48 h, 得西佛碱($C_{16}H_{15}NO$)1.9 g, 收率 80%。

实施例 4

在干燥的 100 mL 反应瓶中加入 4,4,4-三氟-1-苯基-1,3-丁二酮 5.0 g (23 mmol)、苯胺 4.4 g (46 mmol)、甲醇 15 mL、甲酸 1 mL, 加热回流反应 30 h。冷却反应液, 蒸出过量的乙醇, 剩余物柱层析 (乙酸乙酯/石油醚=1/100), 得淡黄色的西佛碱液体 ($C_{16}H_{12}F_3NO$) 4.5 g, 收率 67%。

实施例 5

用 4,4,4-三氟-1-咪唑基-1,3-丁二酮 4.74 g (23 mmol) 替代实施例 4 中的 4,4,4-三氟-1-苯基-1,3-丁二酮, 操作同实施例 4, 得淡黄色的西佛碱液体 ($C_{14}H_{10}F_3NO_2$) 3.8 g, 收率 59%。

实施例 6

用 4,4,4-三氟-1-噻吩基-1,3-丁二酮 5.11 g (23 mmol) 替代实施例 4 中的 4,4,4-三氟-1-苯基-1,3-丁二酮, 操作同实施例 4, 得淡黄色的西佛碱液体 ($C_{14}H_{10}F_3NOS$) 4.1 g, 收率 60%。

实施例 7

在氮气保护下, 往干燥的 100 mL 反应瓶中加入实施例 1 得到的

西佛碱 1.0 g (4.4 m mol) 和乙醚 20 mL, 室温搅拌反应 5 min, 冷却到-78°C, 将 1.60 M 正丁基锂的己烷溶液 (3.0 mL, 4.8 m mol) 在 5 min 之内加入到反应瓶中。溶液由无色变为深红色, 反应物升到室温搅拌 4 h。取一 Schlenk 瓶干燥后加入 TiCl_4 0.15 mL (1.4 m mol), 在-78°C 下将上述得到的锂盐溶液在 30 min 内加入到 Schlenk 瓶中。反应物在室温搅拌 12 h。真空过滤后, 将滤液浓缩得到黑色固体, 加入干燥乙醚 20 mL 并搅拌 10 min, 真空过滤后, 将滤液浓缩、得黑色固体。再加入二氯甲烷 (5 mL) 和己烷 (10 mL) 搅拌 1 h, 过滤, 真空干燥, 得红褐色配合物 0.67 g, 收率 53%。

实施例 8

用实施例 2 制备的西佛碱 1.20 g (4.4 m mol) 替代实施例 1 中得到的西佛碱, 操作同实施例 7, 得红褐色配合物 0.83 g, 收率 57%。

实施例 9

用实施例 3 制备的西佛碱 1.04 g (4.4 m mol) 替代实施例 1 中得到的西佛碱, 操作同实施例 7, 得红褐色配合物 0.91 g, 收率 63%。

实施例 10

用实施例 4 制备的西佛碱 1.28 g (4.4 m mol) 替代实施例 1 中得到的西佛碱, 操作同实施例 7, 得红褐色配合物 0.88 g, 收率 57%。

实施例 11

用实施例 5 制备的西佛碱 1.24 g (4.4 m mol) 替代实施例 1 中得到的西佛碱, 操作同实施例 7, 得红褐色配合物 0.82 g, 收率 55%。

实施例 12

用实施例 6 制备的西佛碱 1.31 g (4.4 mmol) 替代实施例 1 中得到的西佛碱, 操作同实施例 7, 得红褐色配合物 0.93 g, 收率 61%。

实施例 13

乙烯气氛下, 在干燥的 100 mL 聚合瓶中依次加入绝对甲苯 50 mL、MMAO 的庚烷溶液 (2.0 M, 1 mL), 在 25°C 下搅拌 5 分钟后, 加入实施例 7 制备的钛配合物 0.58 mg (1 μ mol, 溶于 1 mL 甲苯), 搅拌下聚合反应 10 min, 将反应物倒入 200 mL 1% 盐酸的乙醇溶液中, 过滤, 乙醇洗涤 2 次, 真空干燥, 得线性聚乙烯 0.18 g, 活性为 1.1×10^6 gPE/mol_{Ni}·h, 熔点 137°C, 重均分子量为 16 万, 分子量分布 1.37。

实施例 14

用实施例 8 制备的钛配合物 0.66 mg (1 μ mol, 溶于 1 mL 甲苯) 替代实施例 7 中得到的钛配合物, 操作同实施例 13, 得线性聚乙烯 0.19 g, 活性为 1.14×10^6 gPE/mol_{Ni}·h, 熔点 135°C, 重均分子量为 15 万, 分子量分布 1.39。

实施例 15

用实施例 9 制备的钛配合物 0.70 mg (1 μ mol, 溶于 1 mL 甲苯) 替代实施例 7 中得到的钛配合物, 操作同实施例 13, 得线性聚乙烯 0.22 g, 活性为 1.32×10^6 gPE/mol_{Ni}·h, 熔点 139°C, 重均分子量为 16 万, 分子量分布 1.35。

实施例 16

乙烯气氛下,在干燥的 100 mL 聚合瓶中依次加入绝对甲苯 80 mL、MMAO 的庚烷溶液 (2.0 M, 5 mL), 在 25°C 下搅拌 5 分钟后, 加入实施例 10 制备的钛配合物 3.00 mg (1 μ mol, 溶于 5 mL 甲苯), 搅拌下聚合反应 30 min, 将反应物倒入 300 mL 1% 盐酸的乙醇溶液中, 过滤, 乙醇洗涤 2 次, 真空干燥, 得线性聚乙烯 0.02 g, 活性为 8.1×10^4 gPE/mol_{Ni}·h。

实施例 17

乙烯气氛下,在干燥的 100 mL 聚合瓶中依次加入绝对甲苯 60 mL、MAO 的庚烷溶液 (2.0 M, 2 mL), 在 25°C 下搅拌 5 分钟后, 加入实施例 11 制备的钛配合物 1.36 mg (2 μ mol, 溶于 2 mL 甲苯), 搅拌下聚合反应 10 min, 将反应物倒入 200 mL 1% 盐酸的乙醇溶液中, 过滤, 乙醇洗涤 2 次, 真空干燥, 得线性聚乙烯 0.12 g, 活性为 3.6×10^5 gPE/mol_{Ni}·h。

实施例 18

用实施例 12 制备的钛配合物 1.40 mg (2 μ mol, 溶于 2 mL 甲苯) 替代实施例 11 中得到的钛配合物, 操作同实施例 17, 得线性聚乙烯 0.24 g, 活性为 7.2×10^5 gPE/mol_{Ni}·h, 熔点 136°C, 重均分子量为 13 万, 分子量分布 1.43。

实施例 19

乙烯气氛下,在干燥的 100 mL 聚合瓶中依次加入绝对甲苯 50 mL、降冰片烯 5 g, MMAO 的庚烷溶液 (2.0 M, 1 mL), 在 25°C 下搅拌 5 分钟后, 加入实施例 7 制备的钛配合物 0.58 mg (1 μ mol, 溶于 1 mL 甲苯),

搅拌下聚合反应 15 min, 将反应物倒入 200 mL 1% 盐酸的乙醇溶液中, 过滤, 乙醇洗涤 2 次, 真空干燥, 得环烯烃共聚物 0.82 g, 活性为 3.3×10^6 gPolym/mol_{Ni}·h, 玻璃化温度 146°C, 重均分子量为 14.6 万。

实施例 20

用实施例 8 制备的钛配合物 0.66 mg (1 μ mol, 溶于 1 mL 甲苯) 替代实施例 7 中得到的钛配合物, 操作同实施例 19, 得环烯烃共聚物 0.63 g, 活性为 2.52×10^6 gPolym/mol_{Ni}·h, 熔点 138°C, 重均分子量为 15 万。

实施例 21

用实施例 9 制备的钛配合物 0.70 mg (1 μ mol, 溶于 1 mL 甲苯) 替代实施例 7 中得到的钛配合物, 操作同实施例 19, 得环烯烃共聚物 0.44 g, 活性为 1.76×10^6 gPolym/mol_{Ni}·h, 熔点 142°C, 重均分子量为 13.8 万。

实施例 22

用实施例 11 制备的钛配合物 0.68 mg (1 μ mol, 溶于 1 mL 甲苯) 替代实施例 7 中得到的钛配合物, 操作同实施例 19, 得环烯烃共聚物 0.11 g, 活性为 4.4×10^5 gPolym/mol_{Ni}·h。

实施例 23

用实施例 11 制备的钛配合物 0.70 mg (1 μ mol, 溶于 1 mL 甲苯) 替代实施例 7 中得到的钛配合物, 操作同实施例 19, 得环烯烃共聚物 0.26 g, 活性为 1.1×10^6 gPolym/mol_{Ni}·h, 熔点 142°C, 重均分子量为 12.4 万。

实施例 24

乙烯气氛下, 在干燥的 100 mL 聚合瓶中依次加入绝对甲苯 50 mL、

1-己烯 2 mL, MMAO 的庚烷溶液 (2.0 M, 1 mL), 在 25°C 下搅拌 5 分钟后, 加入实施例 7 制备的钛配合物 0.58 mg (1 μ mol, 溶于 1 mL 甲苯), 搅拌下聚合反应 15 min, 将反应物倒入 200 mL 1% 盐酸的乙醇溶液中, 过滤, 乙醇洗涤 2 次, 真空干燥, 得线性低密度聚乙烯 0.12 g, 活性为 4.8×10^5 gPolym/mol_{Ni}·h, 熔点 126°C, 重均分子量为 13.6 万。

实施例 25

用实施例 8 制备的钛配合物 0.66 mg (1 μ mol, 溶于 1 mL 甲苯) 替代实施例 7 中得到的钛配合物, 操作同实施例 24, 得线性低密度聚乙烯 0.11 g, 活性为 4.4×10^5 gPolym/mol_{Ni}·h, 熔点 123°C, 重均分子量为 13.1 万。

实施例 26

用实施例 9 制备的钛配合物 0.70 mg (1 μ mol, 溶于 1 mL 甲苯) 替代实施例 7 中得到的钛配合物, 操作同实施例 24, 得线性低密度聚乙烯 0.13 g, 活性为 5.2×10^5 gPolym/mol_{Ni}·h, 熔点 124°C, 重均分子量为 14.1 万。