

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C08F 12/08
C08F 4/60



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310115936.0

[43] 公开日 2004 年 11 月 17 日

[11] 公开号 CN 1546538A

[22] 申请日 2003.12.16

[21] 申请号 200310115936.0

[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 5625 号

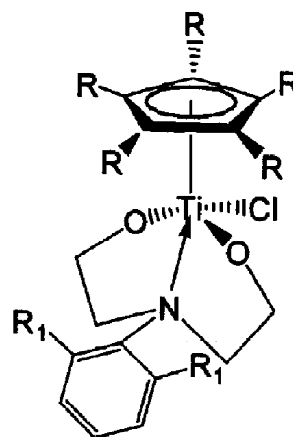
[72] 发明人 李悦生 陈 劼

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 二乙醇苯胺单茂钛烯烃聚合催化剂及其制备方法

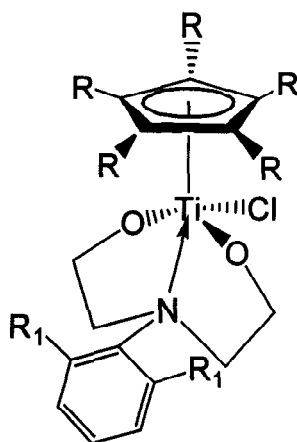
[57] 摘要

本发明公开了一种二乙醇苯胺单茂钛烯烃聚合催化剂前体，它具有如右式结构，式中 R 为甲基；R₁ 为 H 或甲基。在烷基铝氧烷的活化下，本发明的催化剂前体可用于高效催化苯乙烯聚合制备高间规度聚苯乙烯。



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

1、一种二乙醇苯胺单茂钛烯烃聚合催化剂前体，它具有如下结构：

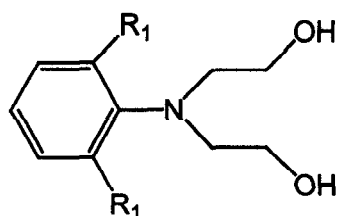


式中 R 为甲基；R₁ 为 H 或甲基。

2. 按照权利要求 1 所述的二乙醇苯胺单茂钛烯烃聚合催化剂前体，R 和 R₁ 均为甲基。

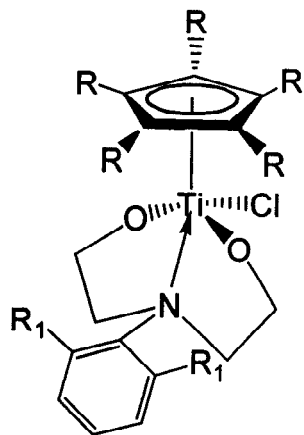
3. 一种制备权利要求 1 所述的二乙醇苯胺单茂钛烯烃聚合催化剂前体的方法：

在无水无氧和三乙胺的催化下，在二氯甲烷中进行下式所示的二乙醇苯胺衍生物



其中 R₁ 为 H 或甲基

与三氯化单茂钛衍生物反应，得到下式所示的二乙醇苯胺单茂钛配合物，



式中 R 为甲基；R₁ 为 H 或甲基。

4. 一种合成高间规度聚苯乙烯的方法，其中包括使用权利要求 1 所述的二乙醇苯胺单茂钛烯烃聚合催化剂前体。

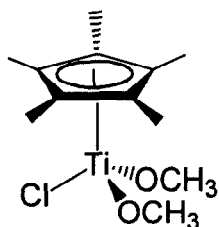
乙二醇苯胺单茂钛烯烃聚合催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉乙二醇苯胺单茂钛烯烃聚合催化剂及其制备方法。其制备方法及在催化苯乙烯聚合中的应用。

背景技术

茂金属催化剂是二十世纪九十年代初实现工业化的新型高效烯烃聚合催化剂，因其能够控制立构规整性、分子量和分子量分布使之成为聚苯乙烯技术开发最集中的领域。苯乙烯的聚合存在着立构规整性的问题，利用不同聚合技术或催化剂，可合成全同聚苯乙烯 *i*-PS、无规聚苯乙烯 *a*-PS 或间规聚苯乙烯 *s*-PS。由于其结晶速度快，熔点高达 270℃，因此赋予了 *s*-PS 不同于一般 *a*-PS 的优良性能。传统的 Ziegler-Natta 催化体系难于控制聚合生成 *s*-PS，所以均相茂金属催化剂成为了合成 *s*-PS 的优选催化剂。茂钛催化剂中的钛原子价态、配体性质和空间位阻对苯乙烯的间规聚合影响较大。1991 年 H. Maezawa and M. Kuramoto 公开了具有如下结构的一类单茂钛烯烃聚合催化剂前体(US Pat 5023222)，在甲基铝氧烷(MAO)的作用下，这类催化剂前体可催化苯乙烯聚合得到间规聚苯乙烯。虽然取代基的引入对聚合反应产生了立体空间效应，聚合活性随取代基的增多而提高，但这类催化剂的活性和聚合选择性都有待提高。

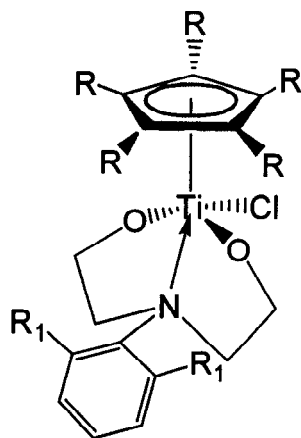


发明内容

本发明的目的是提供一种新型高效二乙醇苯胺单茂钛烯烃聚合催化剂及其制备方法；

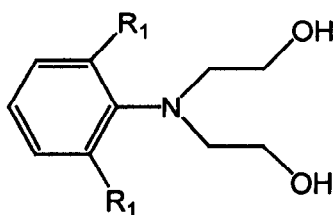
本发明的另一目的是提供一种高效二乙醇苯胺单茂钛烯烃聚合催化剂的应用。

在甲基铝氧烷(MAO)或改性甲基铝氧烷(MMAO)的活化下，其催化苯乙烯聚合的活性高达 5.97×10^7 g PS/mol_{Ti}·mol_{Si}·h；同时由于二乙醇苯胺衍生物配体的位阻较大，提高了聚苯乙烯的立构规整性，其间规度高达99.3%。本发明公开的二乙醇苯胺单茂钛烯烃聚合催化剂前体具有如下结构：

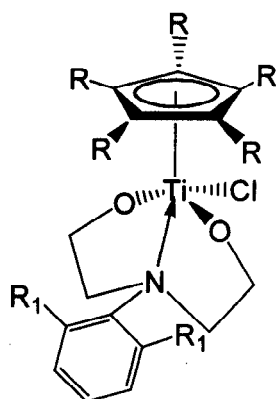


为实现上述目的，本发明提供二乙醇苯胺单茂钛烯烃聚合催化剂前体的合成方法。在无氧无水和三乙胺的催化下，进行二乙醇苯胺衍生物与单茂钛三氯化物之间的配位反应，得到二乙醇苯胺单茂钛配合物，具体过程如下：

在无氧无水和三乙胺的催化下，在二氯甲烷中进行下式所示的二乙醇苯胺衍生物(R_1 为 H 或甲基)



与三氯化单茂钛衍生物反应，得到下式所示的二乙醇苯胺单茂钛配合物，



式中 R 为甲基；R₁ 为 H 或甲基。

本发明公开的二乙醇苯胺单茂钛烯烃聚合催化剂前体制备方便，性质稳定，在 MAO 或 MMAO 的活化下，可高效催化苯乙烯聚合，制备高间规度的聚苯乙烯。

具体实施方式

现通过下述实施例对本发明作进一步的描述。为便于叙述，先描述催化剂前体的制备，然后再描述聚合反应。由此，实施例 1-2 描述催化剂前体的制备；实施例 3-8 描述苯乙烯的聚合。需要说明的是，这些实施例只是用来作进一步说明，而不是限制本发明的保护范围。

实施例 1

氩气氛下，在干燥的 100 mL Schlenk 瓶中加入二乙醇苯胺 (5.0 mmol)、三乙胺 (15.0 mmol) 和二氯甲烷 40 mL。在干冰丙酮浴(-78℃)下，将五甲基环戊二烯基三氯化钛的二氯甲烷溶液(40 mL, 5.0 mmol)缓慢滴加至 Schlenk 瓶中，缓慢升至室温，继续反应 12 小时。除去反应液中的二氯甲烷溶剂，用 50 mL 干燥的甲苯溶解残留的黄色固体，真空过滤，将滤液浓缩，得黄色晶状二乙醇苯胺单茂钛配合物 1.63 g。收率 82.5%。

$^1\text{H NMR}$ (d_8 -TOLUENE, 300.10MHz): δ 6.81 (d, 2H, Ar-H), 6.53 (d, 2H, Ar-H), 6.33 (d, 1H, Ar-H), 3.48 (t, 4H, O-CH₂), 3.18 (t, 4H, N-CH₂), 2.15 (s, 15H, C₅(CH₃)₅).

实施例 2

用(2,6-二甲基苯)基二乙醇胺替代实施例 1 中的苯基二乙醇胺, 操作过程同实施例 1, 得黄色晶状二乙醇苯胺单茂钛配合物 1.69 g, 收率 80.1%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl₃): δ 7.09~6.80 (m, 3H, Ar-H), 3.25 (t, 4H, O-CH₂), 2.79 (t, 4H, N-CH₂), 2.29 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.08 (s, 15H, C₅(CH₃)₅).

实施例 3

在干燥的 250 mL 聚合瓶中加入实施例 1 制备的二乙醇苯胺单茂钛配合物 7.90 mg (20.0 μ mol)、无水甲苯 100 mL 和 5 mL 苯乙烯, 搅拌溶解, 加入 2M 的改性甲基铝氧烷(MMAO) 10 mL, 70°C 常压聚合 10 min。把反应液倒入 200 mL 10% 的盐酸乙醇溶液中, 过滤、乙醇洗涤三次, 70°C 真空干燥, 再用 2-丁酮回流 12 小时, 过滤得聚合物 s-PS 3.51 g, 催化效率为 2.51×10^7 g PS/mol_{Ti}·mol_{St}·h, 所得聚合物的重均分子量为 0.98×10^5 , 熔融温度(T_m)为 278.5°C, 间规度为 99.2%。

实施例 4

用实施例 2 制备的二乙醇苯胺单茂钛配合物 8.51 mg (20.0 μ mol) 替代实施例 1 制备的二乙醇苯胺单茂钛配合物, 操作同实施例 3, 得聚合物 4.43 g, 催化效率为 3.03×10^7 g PS/mol_{Ti}·mol_{St}·h, 所得聚合物的重均分子量为 1.29×10^5 , T_m 为 279.1°C, 间规度 99.3%。

实施例 5

用甲基铝氧烷(MAO)代替实施例 3 使用的 MMAO, 操作同实施例 3, 得聚合物 3.06 g, 催化效率 2.10×10^7 g PS/mol_{Ti}·mol_{St}·h, 所得聚合物的重均分子量为 0.92×10^5 , T_m 为 277.1°C, 间规度 98.5%。

实施例 6

用 MAO 替代实施例 4 使用的 MMAO, 操作同实施例 3, 得聚合物 3.99 g, 催化效率 2.73×10^7 g PS/mol_{Ti}·mol_{St}·h, 所得聚合物的重均分子量为 1.11×10^5 , T_m 为 278.5°C, 间规度 98.7%。

实施例 7

用 50°C 代替实施例 3 的 70°C, 操作同实施例 3, 得聚合物 2.55 g, 催化效率 1.75×10^7 g PS/mol_{Ti}·mol_{St}·h, 所得聚合物的重均分子量为 1.15×10^5 , T_m 为 276.5°C, 间规度 98.3%。

实施例 8

用 50°C 代替实施例 4 的 70°C, 操作同实施例 4, 得聚合物 2.85 g, 催化效率 1.96×10^7 g PS/mol_{Ti}·mol_{St}·h, 所得聚合物的重均分子量为 1.27×10^5 , T_m 为 278.5°C, 间规度 98.8%。