

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710177386.3

[43] 公开日 2008年5月7日

[11] 公开号 CN 101173012A

[22] 申请日 2007.11.15

[21] 申请号 200710177386.3

[71] 申请人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100011 北京市东城区安德路16号洲际大厦

共同申请人 中国科学院长春应用化学研究所

[72] 发明人 陈 谦 李悦生 张宝军 李彦国
王 刚 袁宗胜 王斯晗 吴瑶庆
汪永强 孙淑坤 张 岩 张 涛
王秋梅 郁向民 张德顺 李玉龙
韩雪梅 牛冬梅 刑立华 黄付玲
刘连国

[74] 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理有限公司
代理人 谢小延

权利要求书3页 说明书7页

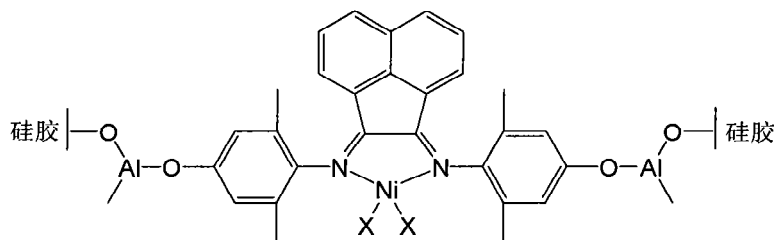
[54] 发明名称

一种烯烃聚合催化剂及其制备方法和用途

[57] 摘要

本发明涉及一种硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂及其制备方法和用途，在无水无氧的条件下，在干燥的反应器中加入硅胶，甲苯，三甲基铝的戊烷溶液，温度为 20~30℃，按每 8.5g 硅胶计，甲苯 40mL，浓度为 2mol/L 三甲基铝的己烷溶液 15mL，得到三甲基铝处理过的硅胶；在无水无氧的条件下，在干燥的反应器中，按 1g : 60mL : 0.5 ~ 3g 配比加入三甲基铝处理过的硅胶、二氯甲烷和 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂，温度为 20~30℃，得到硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂；该催化剂在低助催化剂用量条件下，可催化乙烯高效聚合，能得到具有良好形态的高分子量聚乙烯。

1. 一种烯烃聚合催化剂，其特征在于：它具有如下结构：

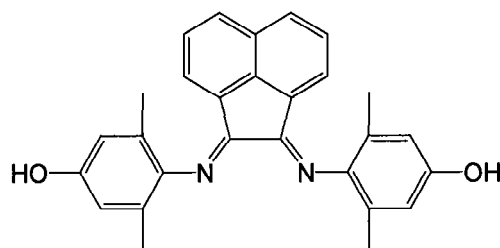


X为Br或Cl。

2. 根据权利要求1所述的烯烃聚合催化剂，其特征在于：所用硅胶的孔体积为1.55~1.90 mL/g，表面积为280~355 m²/g。

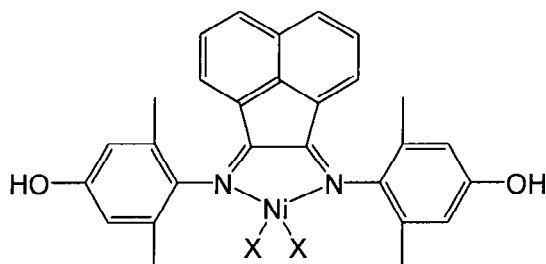
3. 根据权利要求1所述的烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于：步骤和条件如下：

制备席夫碱：在反应器中，按1mmol : 2.5mmol : 0.013g : 10mL配比加入茚醌、3,5-二甲基-4-氨基苯酚、对甲苯磺酸和甲苯，加热回流10~18 h，蒸出甲苯，然后按1mmol茚醌 : 16mL无水乙醇配比加入无水乙醇，再加热回流，热过滤，将滤液隔夜放置，有红色固体生成，再用无水乙醇重结晶，得到如下结构的 α -双亚胺配体：



制备 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂：

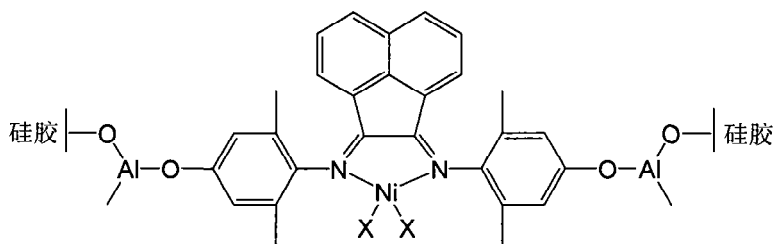
在无水无氧条件下，在干燥的反应器中，按1g : 0.25g或0.34g : 30mL : 0.21g的配比加入 α -双亚胺配体、二氯化镍或二溴化镍、二氯甲烷和乙二醇二甲醚，在20~30℃搅拌18小时，过滤，用无水乙醚洗三次，干燥，最后得到如下结构的 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂：



式中，X为Br或Cl；

制备硅胶负载的 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂：

- a) 用三甲基铝处理硅胶：在无水无氧的条件下，在干燥的反应器中加入硅胶，甲苯，将反应器置于冰水浴中，用注射器抽取三甲基铝的戊烷溶液缓慢加入到体系当中，等无气体放出后再慢慢将反应体系温度升至 20~30℃，搅拌1小时，在-50到-100kpa条件下过滤后干燥，得到三甲基铝处理过的硅胶，其中的比例关系为，以每 8.5 g硅胶计，甲苯 40 mL，浓度为 2 mol/L三甲基铝的己烷溶液 15 mL；
- b) 在无水无氧的条件下，在干燥的反应器中，按1g : 60mL : 0.5~3g配比加入三甲基铝处理过的硅胶、二氯甲烷和 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂，在20~30℃搅拌2~10小时，过滤，干燥，最后得到如下结构的硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂：



X为Br或Cl。

4. 根据权利要求1所述的烯烃聚合催化剂的用途, 其特征在于: 本硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂用于乙烯齐聚反应制备高分子量聚乙烯, 加入改性甲基铝氧烷, Al/Ni摩尔比50~400; 加入经精制脱水处理的正己烷, 加入正己烷的量使催化剂浓度在0.001~0.15g/L之间; 乙烯反应压力为0.1~5.0MPa, 反应温度为25~30 $^{\circ}$ C, 反应时间30~60分钟。

一种烯烃聚合催化剂及其制备方法和用途

技术领域

本发明涉及一种硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂及其制备方法和用途。

背景技术

聚烯烃是一类产量最大，应用最为广泛的合成高分子材料。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。传统的Ziegler-Natta催化剂广泛应用在等规聚丙烯、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，广泛应用在间规聚丙烯、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。1995年，Brookhart等发现 α -二亚胺镍对乙烯和 α -烯烃聚合表现出较高的催化活性，可以制备高分子量的结构可控聚合物，使得后过渡金属催化剂得到重视。

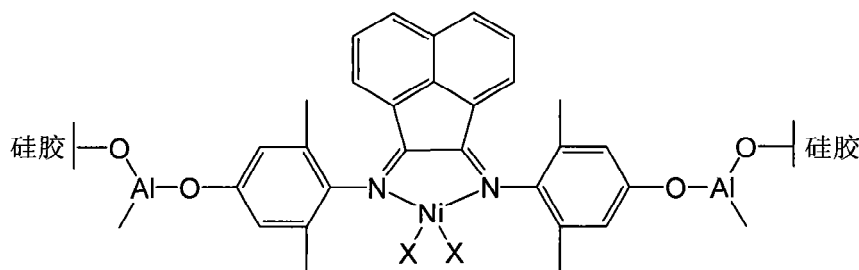
均相聚合催化剂应用开发的关键是催化剂负载化，使之适应于气相流化床或淤浆聚合工艺。但后过渡金属催化剂的负载化相对困难，不易获得理想的效果。聚烯烃工业的现有工艺流程要求催化剂必须是异相的，负载化的，

如果催化剂不经负载，则聚烯烃粒子形态不好，影响产品输送，甚至造成聚合物结块粘壁现象。另外，催化剂的负载化可以大大降低助催化剂的用量，增加活性中心的稳定性等。因此，国内外同行进行了不少尝试，主要有二种方法，一是利用物理吸附的方法将后过渡金属负载在硅胶和氯化镁等无机载体上(Macromol. Chem. Phys. **2003**, *204*, 1653-1659; Macromol. Chem. Phys. **2001**, *202*, 3237-3247)，优点是聚烯烃的形态好，但负载效率较低，催化剂的活性通常会下降一个数量级以上；二是利用所谓“高分子化技术”将后过渡金属催化剂固定在聚苯乙烯上(Appl. Catal. A **2004**, *262*, 13-18; New J. Chem. **2002**, *10*, 1485-1489)，优点是活性较高，但聚烯烃形态较差。

发明内容

本发明的目的是利用化学键联结的方式，将 α -双亚胺镍催化剂负载在硅胶上，获得高效负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂，在低助催化剂用量的条件下，可催化乙烯高效聚合，得到具有良好形态的高分子量聚乙烯。

本发明公开的硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂具有如下结构：



式中，X为Br或Cl。

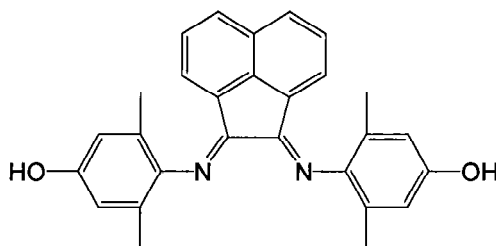
所用硅胶的孔体积为1.55~1.90 mL/g，表面积为280~355 m²/g。

本发明公开的硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂在改性甲基铝氧烷(MMAO)或其它烷基铝类助催化剂的作用下，可高效催化乙烯聚合，生成形态良好的高分子量结构可控的聚乙烯。

为实现上述目的，本发明提供硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂的制

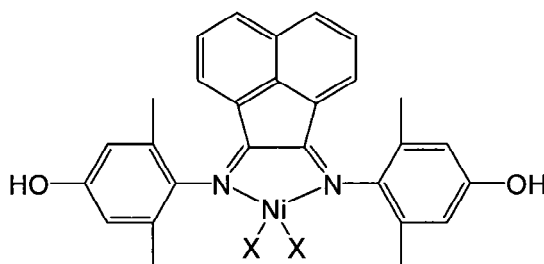
备方法，其步骤和条件如下：

制备席夫碱：在反应器中，加入茚醌、3,5-二甲基-4-氨基苯酚、对甲苯磺酸和甲苯，其配比关系为：1mmol：2.5mmol：0.013g：10mL，加热回流10~18 h，蒸出甲苯，然后加入无水乙醇，茚醌的摩尔数与无水乙醇的体积比为1 mmol：16 mL，再加热回流，热过滤，将滤液隔夜放置，有红色固体生成，再用无水乙醇重结晶，从而得到如下所示结构的 α -双亚胺配体：



制备 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂：

在无水无氧条件下，在干燥的反应器中，加入 α -双亚胺配体、二氯化镍或二溴化镍、二氯甲烷和乙二醇二甲醚，其配比关系为：1g：0.25g或0.34 g：30mL：0.21g，在20~30℃搅拌18小时，过滤，用无水乙醚洗三次，干燥，最后得到如下图所示的 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂：



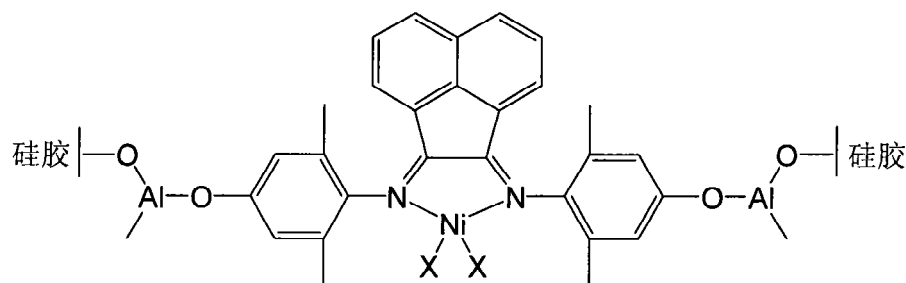
式中，X为Br或Cl。

制备硅胶负载的 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂：

- a) 用三甲基铝处理硅胶：在无水无氧的条件下，在干燥的反应器中加入硅胶，甲苯，将反应器置于冰水浴中，用注射器抽取三甲基铝的戊烷

溶液缓慢加入到体系当中，等无气体放出后再慢慢将反应体系温度升至20~30℃时搅拌1小时，在-50到-100kpa条件下过滤后干燥，得到三甲基铝处理过的硅胶。其中的比例关系为，以每8.5 g硅胶计，甲苯40 mL，浓度为2 mol/L三甲基铝的己烷溶液15 mL。

- b) 在无水无氧的条件下，在干燥的反应器中，加入三甲基铝处理过的硅胶、二氯甲烷和 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂，其配比关系为：1g : 60mL : 0.5~3g，20~30℃搅拌2~4小时，在-50到-100kpa条件下过滤，干燥，最后得到如下所示的硅胶负载的 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂：



式中，X为Br或Cl。

该催化剂在少量的改性甲基铝氧烷(MMAO)的作用下(Al/Ni摩尔比50~400)，可高效催化乙烯聚合，生成具有良好形态的高分子量聚乙烯。

具体的应用方法如下：

本硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂用于乙烯齐聚反应制备高分子量聚乙烯，加入改性甲基铝氧烷，Al/Ni摩尔比50~400；加入经精制脱水处理的正己烷，加入正己烷的量使催化剂浓度在0.001~0.15g/L之间；乙烯反应压力为0.1~5.0MPa，反应温度为25~30℃，反应时间30~60分钟。

本发明的有益效果：

该催化剂在改性甲基铝氧烷(MMAO)的作用下(Al/Ni摩尔比50~400)，可高效催化乙烯聚合，活性可达966~4800 gPE/g_{cat}·h，生成具有良好形态的高分子量聚乙烯。

具体实施方式

实施例1

催化剂的制备:

在250 mL圆底烧瓶中, 加入萘醌2.73 g, 相当于15 mmol, 3,5-二甲基-4-氨基苯酚5.15 g, 相当于37.5 mmol, 对甲苯磺酸0.2 g, 甲苯150 mL, 氮气保护下加热回流反应18小时, 蒸出甲苯, 然后加入无水乙醇240 mL, 再加热回流, 热过滤, 将滤液隔夜放置, 有红色固体生成, 将红色固体用无水乙醇重结晶, 得到深红色的晶体状 α -双亚胺配体4.8 g, 产率: 76%。核磁分析: ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.12(d, 2H, Nap-H_o), 7.95(d, 2H, Nap-H_p), 7.39(t, 2H, Nap-H_m), 6.60(s, 4H, Ar-H), 4.63(s, 2H, OH), 1.95(s, 12H, CH₃)。

向100 ml的反应瓶中, 加入 α -双亚胺配体 1.00 g, 二溴化镍 0.34 g, 二氯甲烷 30 mL, 乙二醇二甲醚 0.21 g, 在氮气保护下室温搅拌18小时, 过滤, 用无水乙醚20 mL洗3次, 干燥, 得到褐色的 α -双亚胺镍配合物0.94 g, 产率: 92%。质谱分析, 分子离子峰m/e为639。元素分析实测值: C, 52.58%; H, 3.83%; N, 4.41%; 理论值($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2\text{NiO}_2$): C, 52.63%; H, 3.79%; N, 4.38%。

向100 mL反应器中加入硅胶(在200℃烘6个小时) 8.5 g, 甲苯40 mL, 将反应器置于冰水浴中, 用注射器抽取浓度为2 mol/L的三甲基铝的戊烷溶液15 mL缓慢加入到体系当中, 等无气体放出后再慢慢将反应体系温度升至20~30℃, 搅拌1小时, 在负压条件下过滤后干燥, 得到三甲基铝处理过的硅胶。

在无水无氧的条件下, 在干燥的反应器中, 加入三甲基铝处理过的硅胶 0.5 g, α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂 0.5 g, 二氯甲烷 30 mL, 于室温搅拌 4小时, 过滤, 干燥, 最后得到硅胶负载的 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂。经元素分析, 每克硅胶负载的 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂中含有 35.0 mg的镍。

用实施例1制得的催化剂, 其乙烯聚合得类球形聚合物, 活性为2510

$\text{gPE/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, 乙烯聚合物重均分子量为35.5万 g/mol 。

实施例2

催化剂的制备：除三甲基铝处理过的硅胶用量为 0.3g, α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂用量为 0.6g 外, 其余同实施例1。最后得到硅胶负载的 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂, 经元素分析, 每克硅胶负载的 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂中含有43.4 mg的镍。

用实施例2制得的催化剂, 其乙烯聚合得类球形聚合物, 活性为3620 $\text{gPE/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ 。

实施例3

催化剂的制备：除三甲基铝处理过的硅胶用量为0.3 g, α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂用量为0.9 g外, 其余同实施例1。最后得到硅胶负载的 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂, 经元素分析, 每克硅胶负载的 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂中含有55.1 mg的镍。

用实施例3制得的催化剂, 其乙烯聚合得类球形聚合物, 活性为4800 $\text{gPE/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ 。

实施例4

催化剂的制备：除三甲基铝处理过的硅胶用量为0.6 g, α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂用量为0.3 g外, 其余同实施例1, 最后得到硅胶负载的 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂, 经元素分析, 每克硅胶负载的 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂中含有21.3 mg的镍。

用实施例4制得的催化剂, 其乙烯聚合得类球形聚合物, 活性为1612 $\text{gPE/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ 。

实施例5

α -双亚胺配体制备同实施例1。

向 100 ml 的反应瓶中，加入 α -双亚胺配体 1.00 g，二氯化镍 0.25 g，二氯甲烷 30 mL，乙二醇二甲醚 0.21 g，在氮气保护下室温搅拌18小时，过滤，用无水乙醚20 mL洗3次，干燥，得到褐色的 α -双亚胺镍配合物0.88 g，产率：92%。

在无水无氧的条件下，在干燥的反应器中，加入三甲基铝处理过的硅胶 0.5 g，上述合成的 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂0.5 g，二氯甲烷30 mL，于室温搅拌4小时，过滤，干燥，最后得到硅胶负载的 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂。经元素分析，每克硅胶负载的 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂中含有 35.0 mg的镍。

用实施例5制得的催化剂，其乙烯聚合得类球形聚合物，活性为1523 gPE/g_{cat}·h。乙烯聚合物重均分子量为11.4万g/mol。