

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810116096.2

[51] Int. Cl.
C08F 4/70 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)

[43] 公开日 2010年1月6日

[11] 公开号 CN 101619111A

[22] 申请日 2008.7.3

[21] 申请号 200810116096.2

[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 王斯晗 李彦国
李建忠 宋春雷 王桂芝 张宝军
郑战江 曲家波 刘龙 赵银龙
袁宗胜 牛冬梅 汪永强 孙淑坤
张德顺 王秀绘 王亚丽 黄付玲
王力搏 韩雪梅

[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2页 说明书9页

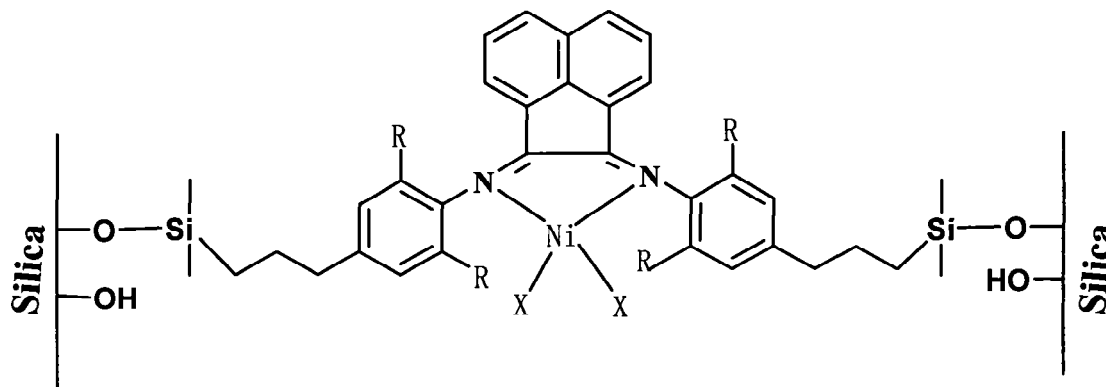
[54] 发明名称

硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂及制备方法和应用

[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，该催化剂是利用化学键联的方式，将 α -双亚胺镍负载在硅胶上，可以达到高效负载的目的；该催化剂在改性甲基铝氧烷的作用下，Al/Ni 摩尔比 50~400，可高效催化乙烯聚合，活性可达 966~2400gPE/gcat·h，生成具有良好形态的高分子量聚乙烯。

1. 一种硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂，其特征在于：它具有如下结构：



X为Br或Cl，R为CH₃、i-C₃H₇或C₆H₆。

2. 根据权利要求1所述的一种硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于：具体步骤如下：

(1) 双硅氯基萘醌双亚胺配体的合成：100 mL 反应瓶中加入双烯丙基萘醌双亚胺1.5g，一氯二甲基硅烷5g，六水合氯铂酸的四氢呋喃溶液0.5 mL，二氯甲烷40 mL，在 50 °C 回流12小时，抽去溶剂及过量一氯二甲基硅烷，真空干燥4小时，得黄色粉末；

(2) 硅胶负载的萘醌双亚胺配体的合成：100 mL 反应瓶中加入(1)配体0.85g，处理过的硅胶 2g，甲苯50 mL，三乙基胺3 mL，110 °C 回流 14小时，真空过滤，再用10 mL THF洗涤两次，真空干燥；

(3) 萘醌双亚胺Ni(II)的合成：100 mL 反应瓶中加入硅胶负载的配体 2 g (0.38mmol)，二氯甲烷20 mL，乙二醇二甲醚0.045g

(0.5mmol), 搅拌30分钟, 再加入溴化镍 0.08g (0.38mmol), 室温搅拌24小时, 抽去溶剂, 用乙醚5 mL进行洗涤, 真空干燥得目标催化剂。

所用载体硅胶的孔体积为1.0~2.0 mL/g, 表面积为150~600 m²/g。

3. 根据权利要求2所述的一种硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂的制备方法, 其特征在于: 硅胶的孔体积为1.55~1.90 mL/g, 表面积为280~420 m²/g。

4. 根据权利要求2所述的一种硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂的制备方法, 其特征在于: 硅胶在 500°C 温度下煅烧8小时, 煅烧处理的硅胶加入量以每克 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂计为 0.5~3 克。

5. 根据权利要求2所述的一种硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂的制备方法, 其特征在于: 硅胶用三甲基铝处理, 用三甲基铝处理过的硅胶加入量以每克 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂计为 0.5~3克;

硅胶用三甲基铝处理的方法: 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°C, 搅拌1小时, 真空过滤后干燥, 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, 2 M三甲基铝的己烷溶液15 mL。

6. 根据权利要求1所述的一种硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂的应用, 其特征在于: 用于乙烯齐聚制备高分子量聚乙烯。

硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂及制备方法和应用

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制备方法和应用。

背景技术

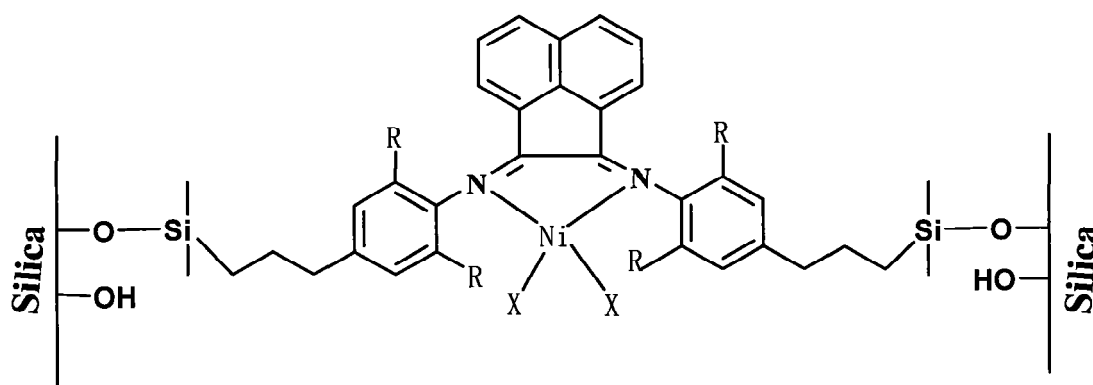
聚烯烃是一类产量大，应用广泛的合成高分子材料。催化剂是聚烯烃工业发展的核心，是控制聚烯烃结构与性能的关键。1995年，Brookhart等发现 α -二亚胺镍对乙烯和 α -烯烃聚合表现出较高的催化活性，可以制备高分子量的结构可控聚合物，这使得后过渡金属催化剂得到重视。现有聚烯烃工业装置的工艺流程要求催化剂必须是异相的，负载化的，如果催化剂不经负载，则聚烯烃粒子形态不好，影响产品输送，甚至造成聚合物结块粘壁现象。因此，均相聚合催化剂应用开发的关键是催化剂负载化，使之适应于气相流化床或淤浆聚合工艺；另外，催化剂的负载化可以大大降低助催化剂的用量，增加活性中心的稳定性。但研究发现，采用传统的物理吸附方法(Macromol. Chem. Phys. **2003**, *204*, 1653-1659; Macromol. Chem. Phys. **2001**, *202*, 3237-3247)，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；利用“高分子化技术”将后过渡金属催化剂固定在聚苯乙烯上的方法活性较高，但聚烯烃形态较差(Appl. Catal. A **2004**, *262*, 13-18; New J. Chem. **2002**, *10*, 1485-1489)。Kim等和Herrmann等尝试采用共

价键联的方式将二亚胺吡啶铁(II)负载在硅胶上获得了成功,但负载量较低,只有0.13mgFe/gcat左右(Macromolecules 2003, 36,6689; Organometallics 2002, 21,74)。郑战江等公开了两种负载二亚胺吡啶铁(II)的方法,负载量达到0.5mgFe/gcat左右(Journal of Catalysis 2005, 234, 101-110)。

发明内容

本发明的目的是利用化学键联的方式,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,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, R为CH₃, 或i-C₃H₇, 或C₆H₆等。

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。

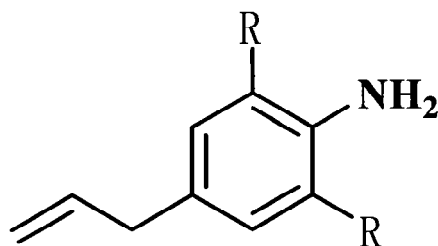
为实现上述目的,本发明提供硅胶负载 α -双亚胺镍烯烃聚合催化

剂的制备方法，其步骤和条件如下：

1,4-烯丙基-2,6-二异丙基苯胺的合成

250 mL 反应瓶中加入 2,6-二异丙基苯胺 0.2 mol，烯丙基氯 0.1 mol, 70°C 反应回流 8 小时，出现固体（生成的 HCl 和过量苯胺作用形成苯胺盐酸盐），加氢氧化钠溶液中和至呈弱碱性，用乙醚萃取，无水硫酸镁干燥后浓缩，再减压蒸馏除去部分过量苯胺。所得为 N-烯丙基-2,6-二异丙基苯胺和苯胺的混和物，二者沸点相近，不易于完全分离，所以继续进行重排反应，因产物 4-烯丙基-2,6-二异丙基苯胺和 2,6-二异丙基苯胺的沸点差较前面的沸点差大，分离相对容易。所以重排前不用完全分离。

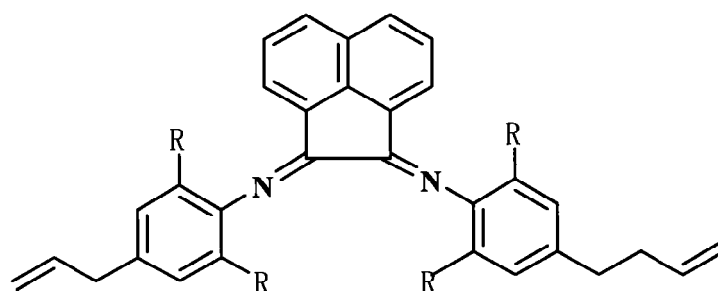
将 N-烯丙基-2,6-二异丙基苯胺和苯胺的混和物加入 250 mL 烧瓶中，再加入氯化锌 0.1mol 为催化剂，加热至 170°C，氮气保护下进行重排反应。反应 6 小时后，冷却，将反应液倾入 400 mL 氢氧化钠溶液中调至弱碱性，用乙醚萃取，氯化钠溶液洗涤，无水硫酸镁干燥 12 小时后过滤，滤液小心蒸去乙醚后加热减压蒸馏，收集 95-100 °C 馏分。¹H NMR (CDCl₃): δ 6.84 (s, 2H, Ph-H_m), 5.94 (m, 1H, -CH=C), 5.03 (t, 2H, C=CH₂), 3.55 (s, 2H, NH₂), 3.24 (d, 2H, CH₂-C=C), 2.86 (m, 1H, CH(Me)₂), 1.22 (d, -CH₃, 12H)。



式中R为CH₃，或*i*-C₃H₇，或C₆H₆。

双烯丙基萘醌双亚胺配体的合成

250 mL反应瓶中加入萘醌0.91g (5 mmol), 4-烯丙基-2,6-二异丙基苯胺3.3g(15 mmol), 以70 mL 甲醇为溶剂, 再加入1 mL 甲酸作催化剂, 室温搅拌18小时, 抽去少部分溶剂, 可见黄色固体析出, 过滤, 将所得黄色固体用乙醇重结晶, 得浅黄色晶体。¹H NMR (CDCl₃): δ 7.81 (d, 2H, Nap-H), 7.30 (t, 2H, Nap-H), 6.99 (s, 4H, Ar-H), 6.57 (d, 2H, Nap-H), 6.06 (m, 2H, -CH=C), 5.07 (t, 4H, C=CH₂), 3.42 (d, 4H, CH₂-C=C), 2.92 (m, 2H, CH(Me)₂), 1.16 (d, C(CH₃)₂), 24H)



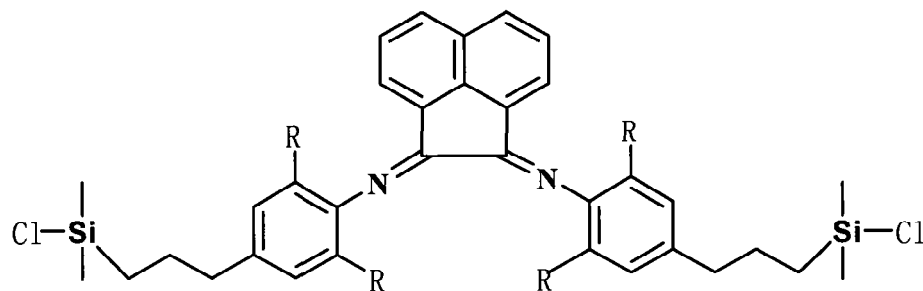
式中R为CH₃，或*i*-C₃H₇，或C₆H₆等。

双硅氯基萘醌双亚胺配体的合成

100 mL 反应瓶中加入 1.5g 的双烯丙基萘醌双亚胺, 再加入 5g 一氯二甲基硅烷, 加入 0.5 mL 六水合氯铂酸的四氢呋喃溶液作催化剂, 再以 40 mL CH₂Cl₂ 为溶剂, 50 °C 反应回流 12 小时, 抽去溶剂及过量的一氯二甲基硅烷, 真空干燥 4 小时, 得黄色粉末。

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.81 (d, 2H, Nap-H), 7.30 (t, 2H, Nap-H), 6.99 (s, 4H, Ar-H), 6.57 (d, 2H, Nap-H), 3.42 (d, 4H, CH₂-C=C), 2.92 (m, 2H,

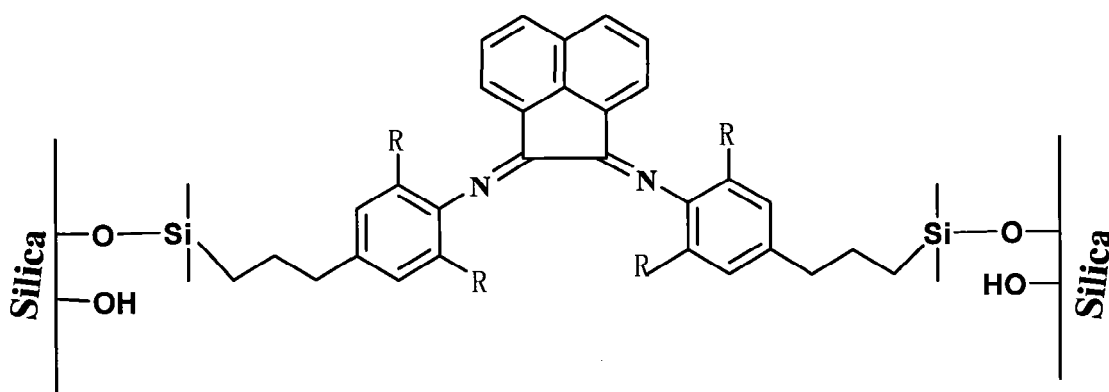
$CH(Me)_2$, 1.16 (d, $C(CH_3)_2$), 24H)



式中R为 CH_3 ，或 $i-C_3H_7$ ，或 C_6H_5 。

硅胶负载的卟啉双亚胺配体的合成

100 mL 反应瓶中加入双硅氯基卟啉双亚胺配体0.85g, 再向反应瓶中加入 $500^\circ C$ 煅烧过8小时的硅胶2g(或三甲基铝处理过的硅胶 2g), 以 50 mL 甲苯为溶剂, 再加入3 mL 三乙胺作质子捕捉剂, $110^\circ C$ 加热回流14小时, 真空过滤, 再用10 mL 四氢呋喃洗涤两次以除去未与硅胶反应的配体, 真空干燥。

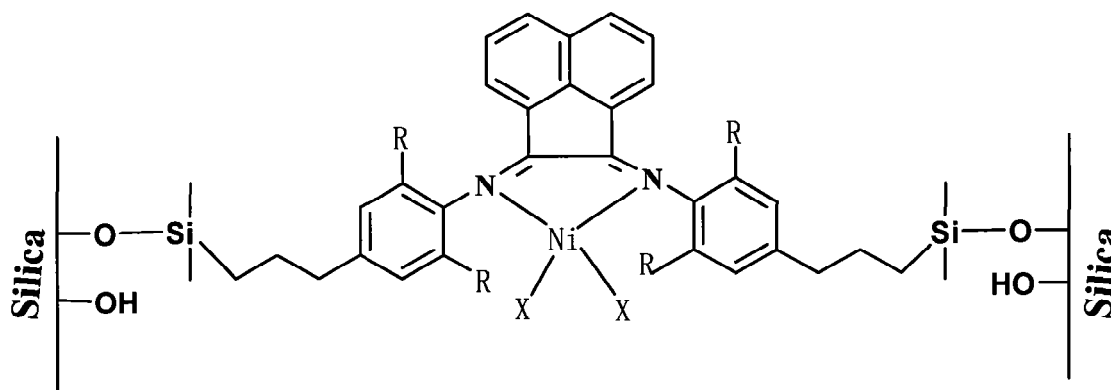


式中R为 CH_3 ，或 $i-C_3H_7$ ，或 C_6H_5 。

卟啉双亚胺Ni(II)的合成

100 mL 反应瓶中加入硅胶负载的配体 2 g (0.38mmol), 以20 mL 二氯甲烷为溶剂, 加入乙二醇二甲醚 0.045g(0.5mmol)后搅拌30分钟,

再加入溴化镍或氯化镍 0.38mmol，室温搅拌24小时，小心地抽去溶剂，再用乙醚5 mL进行洗涤，真空干燥得目标催化剂。



式中 X 为 Br 或 Cl，R 为 CH₃，或 i-C₃H₇，或 C₆H₆。

硅胶用三甲基铝处理：

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，真空过滤后干燥，得到三甲基铝处理过的硅胶。其中的比例为，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。

该催化剂在少量的改性甲基铝氧烷的作用下(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：

乙烯聚合：容积为 100或 200 mL的不锈钢釜经高纯氮气充分置换后，加入上述硅胶负载的 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂、改性甲基铝氧烷、无水正己烷，在乙烯压力为2.0MPa，反应温度为25~30℃条件下反应60分钟，得到类球形聚合物。

本发明的有益效果:

该催化剂在改性甲基铝氧烷的作用下(Al/Ni摩尔比50~400), 可高效催化乙烯聚合, 活性可达966~2400 gPE/gcat·h, 生成具有良好形态的高分子量聚乙烯。

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。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

催化剂的制备:

1,4-烯丙基-2,6-二异丙基苯胺的合成

250 mL 反应瓶中加入 2,6-二异丙基苯胺 0.2 mol, 烯丙基氯 0.1 mol, 70° C 反应回流 8 小时, 加氢氧化钠溶液中和至呈弱碱性, 用乙醚萃取, 无水硫酸镁干燥后浓缩, 再减压蒸馏除去部分过量苯胺。得到 N-烯丙基-2,6-二异丙基苯胺和苯胺的混和物。将混和物加入 250 mL 烧瓶中, 加入氯化锌 0.1mol 作催化剂, 加热至 170° C, 氮气保护下进行重排反应。反应 6 小时后, 冷却, 将反应液倾入 400 mL 氢氧化钠溶液中调至弱碱性。用乙醚萃取, NaCl 溶液洗涤, 无水硫酸镁干燥 12 小时后过滤, 滤液小心蒸去乙醚后加热减压蒸馏, 收集 95-100 ° C 馏分。¹H NMR (CDCl₃): δ 6.84 (s, 2H, Ph-H_m), 5.94 (m, 1H, -CH=C), 5.03 (t, 2H, C=CH₂), 3.55 (s, 2H, NH₂), 3.24 (d, 2H, CH₂-C=C), 2.86 (m, 1H, CH(Me)₂), 1.22 (d, -CH₃, 12H)。

双烯丙基茚酮双亚胺配体的合成

250 mL反应瓶中加入茈醌0.91g (5 mmol), 4-烯丙基-2,6-二异丙基苯胺3.3g(15 mmol), 以70 mL 甲醇为溶剂, 再加入1 mL 甲酸作催化剂, 室温搅拌18小时, 抽去少部分溶剂, 可见黄色固体析出, 过滤, 将所得黄色固体用乙醇重结晶, 得浅黄色晶体。¹H NMR (CDCl₃): δ 7.81 (d, 2H, Nap-H), 7.30 (t, 2H, Nap-H), 6.99 (s, 4H, Ar-H), 6.57 (d, 2H, Nap-H), 6.06 (m, 2H, -CH=C), 5.07 (t, 4H, C=CH₂), 3.42 (d, 4H, CH₂-C=C), 2.92 (m, 2H, CH(Me)₂), 1.16 (d, C(CH₃)₂), 24H)

双硅氯基茈醌双亚胺配体的合成

100 mL 反应瓶中加入 1.5g 的双烯丙基茈醌双亚胺, 再加入 5g 一氯二甲基硅烷, 加入 0.5 mL 六水合氯铂酸的 THF 溶液作催化剂, 再以 40 mL 二氯甲烷为溶剂, 50° C 反应回流 12 小时, 抽去溶剂及过量的一氯二甲基硅烷, 真空干燥 4 小时, 得黄色粉末。¹H NMR (CDCl₃): δ 7.81 (d, 2H, Nap-H), 7.30 (t, 2H, Nap-H), 6.99 (s, 4H, Ar-H), 6.57 (d, 2H, Nap-H), 3.42 (d, 4H, CH₂-C=C), 2.92 (m, 2H, CH(Me)₂), 1.16 (d, C(CH₃)₂), 24H)

硅胶负载的茈醌双亚胺配体的合成

100 mL 反应瓶中加入双硅氯基茈醌双亚胺配体0.85g, 再向反应瓶中加入处理过的硅胶2g, 以 50 mL 甲苯为溶剂, 再加入3 mL 三乙基胺作质子捕捉剂, 110° C加热回流14小时, 真空过滤, 再用10 mL 四氢呋喃洗涤两次以除去未与硅胶反应的配体, 真空干燥。

硅胶负载茈醌双亚胺Ni(II)的合成

100 mL 反应瓶中加入硅胶负载茚醌双亚胺配体 2 g(0.38mmol), 以20 mL 二氯甲烷为溶剂, 加入乙二醇二甲醚 0.045g(0.5mmol)后搅拌30分钟, 再加入溴化镍0.38mmol, 室温搅拌24小时, 小心地抽去溶剂, 再用乙醚5 mL进行洗涤, 真空干燥得目标催化剂。

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。

实施例2

用实施例1制得的催化剂, 在铝镍比1:400条件下, 活性为2400 gPE/gcat·h, 产物为类球形聚合物。

实施例3

硅胶负载的茚醌双亚胺配体的合成同实施例1。

硅胶负载茚醌双亚胺Ni(II)的合成

100 mL 反应瓶中加入硅胶负载茚醌双亚胺配体 2 g(0.38mmol), 以20 mL 二氯甲烷为溶剂, 加入乙二醇二甲醚 0.045g(0.5mmol)后搅拌30分钟, 再加入氯化镍 0.38mmol, 室温搅拌24小时, 小心地抽去溶剂, 再用乙醚5 mL进行洗涤, 真空干燥得目标催化剂。

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 35.4 mg的镍。

实施例4

用实施例3制得的催化剂, 在铝镍比1:400条件下, 活性为1700 gPE/gcat·h, 产物为类球形聚合物。