

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101423565 B

(45) 授权公告日 2010. 12. 15

(21) 申请号 200810143919. 0

(22) 申请日 2008. 12. 12

(73) 专利权人 湖南大学

地址 410082 湖南省长沙市河西岳麓山湖南
大学化工学院

(72) 发明人 刘承斌 吴育林

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所

43114

代理人 颜勇

(51) Int. Cl.

C08F 4/64 (2006. 01)

C08F 4/70 (2006. 01)

C08F 4/02 (2006. 01)

C08F 10/02 (2006. 01)

审查员 翟燕燕

权利要求书 2 页 说明书 10 页

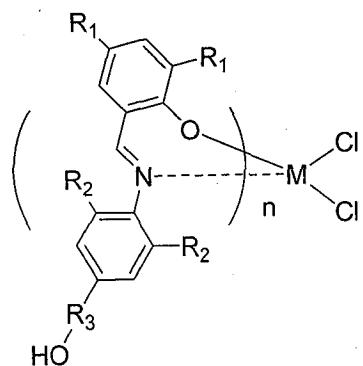
(54) 发明名称

一种负载型乙烯聚合催化剂及其应用方法

(57) 摘要

一种负载型乙烯聚合催化剂及其应用方法。
合成出新型水杨醛类配合物催化剂,使之通过化
学成键负载于双亲性聚合物载体上,利用双亲性
分子特有的形成胶束的自组装特性,将配合物负
载于核内,形成独特的纳米反应器,并用于催化乙
烯聚合。

1. 一种用于乙烯聚合的水杨醛类配合物催化剂, 其特征在于, 所述的催化剂为具有式 I 所示的结构式的金属配合物;



式 I

其中:

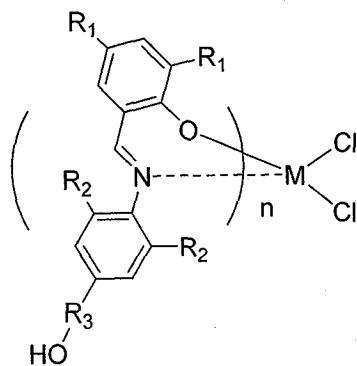
M 为 Ti、Zr、Hf、Ni、Pd 或 Co;

R₁ 为硝基或腈基, R₂ 为异丙基, R₃ 为 CH₂、(CH₂)₂、(CH₂)₃、(CH₂)₄ 或 (CH₂)₅;

M 为 Ti、Zr 或 Hf 时, n 为 2;

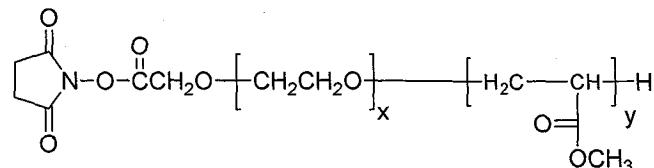
M 为 Ni、Pd 或 Co 时, n 为 1。

2. 一种负载型乙烯聚合催化剂, 其特征在于, 采用双亲性聚合物为载体, 负载水杨醛类配合物; 所述的水杨醛类配合物具有式 I 所示的结构式; 所述的双亲性聚合物载体, 其疏水段为聚苯乙烯或聚丙烯酸甲酯或聚丙烯酸 N- 羟基琥珀酰亚胺酯, 聚合度范围为 25-110, 亲水段为聚乙二醇, 聚合度范围为 10-110;



式 I。

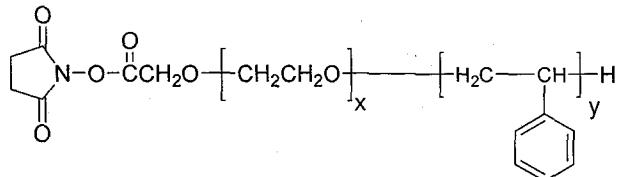
3. 根据权利要求 2 所述的一种负载型乙烯聚合催化剂, 其特征在于, 所述的双亲性聚合物载体由具有式 II 所示的聚合物进行负载反应得到, x 范围为 10-110, y 范围为 25-110,



式 II。

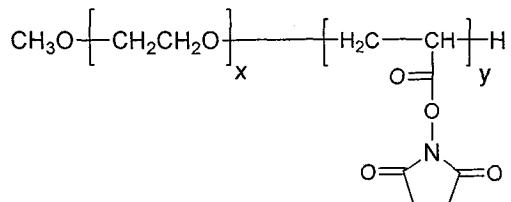
4. 根据权利要求 2 所述的一种负载型乙烯聚合催化剂, 其特征在于, 所述双亲性聚合

物由具有式 III 所示的聚合物进行负载反应得到, x 范围为 10-110, y 范围为 25-110,



式 III。

5. 根据权利要求 2 所述的一种负载型乙烯聚合催化剂, 其特征在于, 所述双亲性聚合物由具有式 IV 所示的聚合物进行负载反应得到, x 范围为 10-110, y 范围为 25-110,



式 IV。

6. 应用权利要求 2 所述的负载型乙烯聚合催化剂的方法, 聚合温度为 0-100℃, 聚合压力为 0.1-2MPa, 聚合时间为 0.5-1 小时, 聚合溶剂为甲苯或水, 将负载型烯烃聚合催化剂浓度以中心金属原子浓度 2-100 微摩尔 / 升量加入。

7. 根据权利要求 6 所述的负载型乙烯聚合催化剂应用方法, 其特征在于, 聚合过程加入助催化剂: 烷基铝氧烷。

8. 根据权利要求 7 所述的一种负载型乙烯聚合催化剂, 所述的烷基铝氧烷包括甲基铝氧烷、乙基铝氧烷或丁基铝氧烷。

一种负载型乙烯聚合催化剂及其应用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于乙烯聚合的负载型水杨醛类配合物催化剂,具体说是双亲性聚合物负载水杨醛类配合物催化剂用于乙烯聚合。

背景技术

[0002] 负载型烯烃催化剂是指金属配合物催化剂负载于载体之上,以非均相存在。通过水杨醛和苯胺衍生物配位的金属配合物的催化性能主要取决于水杨醛单元的电子效应和苯胺单元的空间位阻效应,目前报道的该类配合物的负载大多通过配体上的双键聚合自负载或通过水杨醛上的活性基团化学键合负载,但是通过双键聚合自负载化容易将催化剂包埋,而通过水杨醛分子上的活性基团负载对水杨醛配体的电子效应带来一定的影响。

[0003] 本发明的水杨醛类配合物是在苯胺衍生物的4号位连接带有柔性间隔体用于负载的活性基团,既便于催化剂的负载,又不影响配合物的固有特性。采用双亲性聚合物化学键合催化剂用于乙烯聚合,与小分子乳化剂相比,这种聚合物胶束稳定性大大提高,有利于聚乙烯分子量的提高,有望解决常规聚合体系中后过渡金属催化剂催化乙烯聚合分子量不高的问题。

[0004] 本发明的目的之一在于提供一种水杨醛类配合物可有效地用于催化乙烯聚合,更适宜于作为负载,可以很好地与双亲性聚合物键合形成负载型烯烃聚合催化剂。

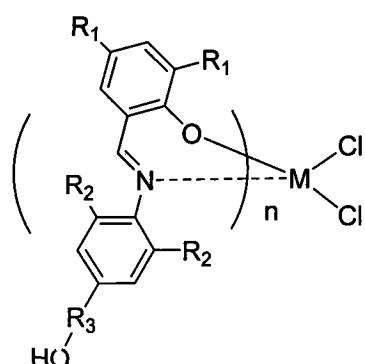
[0005] 本发明目的之二在于提供一种以双亲性聚合物为载体的负载型烯烃聚合催化剂,该负载催化剂活性较高,且聚合产物物理性质和化学性质有明显改善。

[0006] 本发明以双亲性聚合物负载水杨醛类配合物催化剂并催化乙烯聚合。适于本发明负载型非茂金属催化剂的双亲性聚合物疏水段为聚苯乙烯或聚丙烯酸衍生物,亲水段为聚乙二醇。本发明水杨醛类配合物是通过水杨醛和苯胺衍生物形成席夫碱再配位过渡金属(含后过渡金属)制备得来。本发明负载催化剂可以在助催化剂烷基铝氧烷或不需要助催化剂条件下催化乙烯聚合,其中适宜的烷基铝氧烷包括甲基铝氧烷、乙基铝氧烷和丁基铝氧烷等,最好为甲基铝氧烷(MAO)。生成的聚乙烯颗粒形态好、同时堆密度也较高。

[0007] (一) 水杨醛类配合物催化剂及制备

[0008] 本发明涉及的主催化剂为水杨醛类配合物,其结构式为:

[0009]



[0010] 式 I

[0011] 其中：

[0012] M 为 Ti、Zr、Hf、Ni、Pd 或 Co；

[0013] R₁ 为硝基或腈基, R₂ 为异丙基, R₃ 为 CH₂、(CH₂)₂、(CH₂)₃、(CH₂)₄ 或 (CH₂)₅；

[0014] M 为 Ti、Zr 或 Hf 时, n 为 2；

[0015] M 为 Ni、Pd 或 Co 时, n 为 1。

[0016] 本发明中的水杨醛类配合物的制备方法如下：

[0017] (1) 配体合成

[0018] 将等摩尔水杨醛衍生物和苯胺衍生物以无水甲醇为溶剂, 甲酸为催化剂, 回流 2 天, 硅胶柱色谱分离提纯得到配体。

[0019] (2) 催化剂合成

[0020] 在无水无氧条件下, 将 1.5mmol 配体溶解于 50mL 无水四氢呋喃, 加入 5mmol 氢化钠后室温反应 4 小时后, 过滤, 真空除去溶剂得配体钠盐。再将上述钠盐溶于苯中, 慢慢滴加到溶有 1.5mmol 金属化合物的苯溶液中, 反应 12 小时后过滤, 真空浓缩除去溶剂, 正己烷洗涤 2 次, 真空干燥得到相应金属的水杨醛类配合物催化剂。

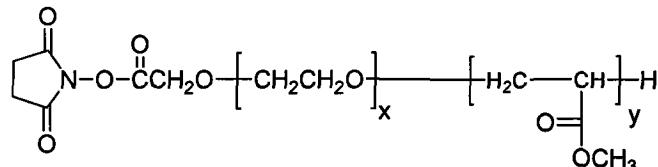
[0021] (二) 本发明的负载型乙烯聚合催化剂, 采用双亲性聚合物为载体, 负载水杨醛类配合物; 所述的水杨醛类配合物具有式 I 所示的结构式: 所述的双亲性聚合物载体, 其疏水段为聚苯乙烯或聚丙烯酸衍生物, 亲水段为聚乙二醇。

[0022] 所述的双亲性聚合物载体的疏水段分子量为 5000~20000, 亲水段分子量为 500~5000。

[0023] 本发明中涉及的双亲性聚合物载体优选以下聚合物进行负载反应。

[0024] 双亲性聚合物 1:x 范围为 10~110, y 范围为 25~110。

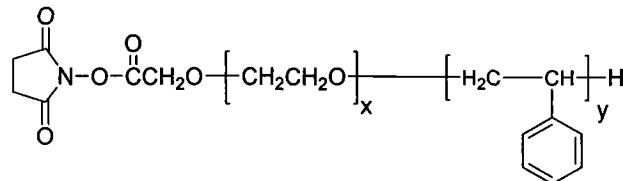
[0025]



[0026] 式 II

[0027] 双亲性聚合物 2:x 范围为 10~110, y 范围为 25~110。

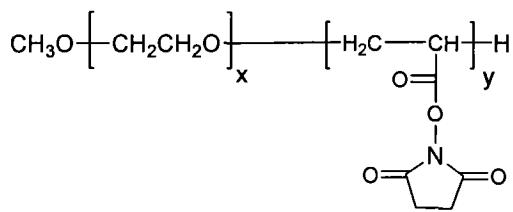
[0028]



[0029] 式 III

[0030] 双亲性聚合物 3:x 范围为 10~110, y 范围为 25~110。

[0031]

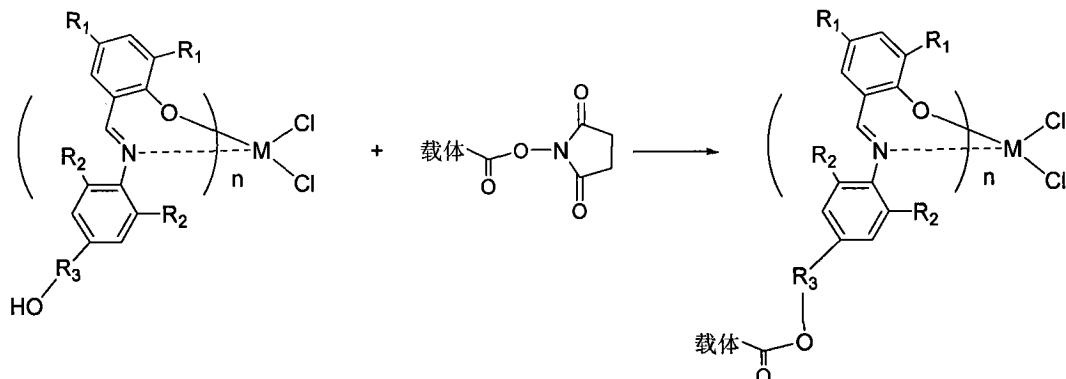


[0032] 式 IV

[0033] (三) 催化剂负载

[0034] 将一定量的水杨醛类配合物和双亲性聚合物载体在甲苯中室温搅拌 24 小时, 移走甲苯, 用正己烷洗涤数次, 干燥即可得到负载化催化剂, 反应示意图如下。

[0035]



[0036] (四) 乙烯聚合

[0037] 乙烯聚合压力为 0.1~2MPa, 聚合温度为 0~100℃, 聚合时间 0.5~1 小时, 聚合溶剂为甲苯或水, 将负载型烯烃聚合催化剂浓度以中心金属原子浓度 2~100 微摩尔 / 升量加入。

[0038] 助催化剂与主催化剂的摩尔比 (以铝 / 金属计) 为 0~2000, 聚合时间 0.5~1 小时后, 用 10% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 石油醚沉淀, 抽滤, 干燥。

具体实施方式

[0039] 以下制备过程以及效果的实施例旨在说明本发明而不是对本发明的进一步限定。

[0040] 实施例 1

[0041] 主催化剂为 : $R_1 = NO_2$, $R_2 = iPr$, $R_3 = CH_2CH_2$, $M = Ti$;

[0042] 载体为双亲性聚合物 1: $x = 20$, $y = 50$;

[0043] 乙烯聚合 : 乙烯聚合压力为 0.13MPa, 聚合温度为 25℃, 聚合溶剂为 100mL 甲苯, 负载催化剂浓度为 2.5 μmol Ti/L, 助催化剂为 MAO, Al/Ti 比为 50, 聚合 1 小时后, 用 10% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 石油醚沉淀, 抽滤洗涤, 干燥称重。作为对比, 在同样聚合条件下, 采用非负载化的本实施例中的主催化剂催化乙烯聚合。

[0044] 乙烯聚合活性及聚合物物性如下表 :

[0045]

催化剂	乙烯聚合活性 (10^5 gPE/molTi.h)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	聚乙烯堆密度 (g/cm ³)
负载化催化剂	0.2	10.7	3.8	0.12
非负载化催化剂	0.44	9.5	3.6	低

[0046] 实施例 2

[0047] 主催化剂和载体同实施例 1；

[0048] 乙烯聚合：乙烯聚合压力为 0.13MPa，聚合温度为 25℃，聚合溶剂为 100mL 甲苯，负载催化剂浓度为 7.5 μ molTi/L，助催化剂为 MAO，Al/Ti 比为 200，聚合 1 小时后，用 10% 盐酸的乙醇溶液终止反应，石油醚沉淀，抽滤洗涤，干燥称重。作为对比，在同样聚合条件下，采用非负载化的本实施例中的主催化剂催化乙烯聚合。

[0049] 乙烯聚合活性及聚合物物性如下表：

[0050]

催化剂	乙烯聚合活性 (10^5 gPE/molTi.h)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	聚乙烯堆密度 (g/cm ³)
负载化催化剂	0.82	13.2	4.5	0.15
非负载化催化剂	0.91	9.1	3.3	低

[0051] 实施例 3

[0052] 主催化剂同实施例 1；

[0053] 载体为双亲性聚合物 1 : x = 20, y = 100；

[0054] 乙烯聚合：乙烯聚合压力为 0.13MPa，聚合温度为 25℃，聚合溶剂为 100mL 甲苯，负载催化剂浓度为 10 μ molTi/L，助催化剂为 MAO，Al/Ti 比为 200，聚合 1 小时后，用 10% 盐酸的乙醇溶液终止反应，石油醚沉淀，抽滤洗涤，干燥称重。作为对比，在同样聚合条件下，采用非负载化的本实施例中的主催化剂催化乙烯聚合。

[0055] 乙烯聚合活性及聚合物物性如下表：

[0056]

催化剂	乙烯聚合活性 (10^5 gPE/molTi.h)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	聚乙烯堆密度 (g/cm ³)
负载化催化剂	0.8	16.6	7.1	0.22

非负载化催化剂	0.66	14.2	6.8	低
---------	------	------	-----	---

[0057] 实施例 4

[0058] 主催化剂和载体同实施例 3；

[0059] 乙烯聚合：乙烯聚合压力为 0.13MPa，聚合温度为 25℃，聚合溶剂为 100mL 甲苯，负载催化剂浓度为 10 μ molTi/L，助催化剂为 MAO，Al/Ti 比为 500，聚合 1 小时后，用 10% 盐酸的乙醇溶液终止反应，石油醚沉淀，抽滤洗涤，干燥称重。作为对比，在同样聚合条件下，采用非负载化的本实施例中的主催化剂催化乙烯聚合。

[0060] 乙烯聚合活性及聚合物物性如下表：

[0061]

催化剂	乙烯聚合活性 (10 ⁵ gPE/molTi.h)	Mw × 10 ⁻³	Mn × 10 ⁻³	聚乙烯堆密度 (g/cm ³)
负载化催化剂	1.2	15.7	6.8	0.2
非负载化催化剂	0.91	13.8	6.6	低

[0062] 实施例 5

[0063] 主催化剂同实施例 4；

[0064] 载体为双亲性聚合物 2 :x = 20, y = 80；

[0065] 乙烯聚合：乙烯聚合压力为 0.13MPa，聚合温度为 25℃，聚合溶剂为 100mL 甲苯，负载催化剂浓度为 10 μ molTi/L，助催化剂为 MAO，Al/Ti 比为 500，聚合 1 小时后，用 10% 盐酸的乙醇溶液终止反应，石油醚沉淀，抽滤洗涤，干燥称重。作为对比，在同样聚合条件下，采用非负载化的本实施例中的主催化剂催化乙烯聚合。

[0066] 乙烯聚合活性及聚合物物性如下表：

[0067]

催化剂	乙烯聚合活性 (10 ⁵ gPE/molTi.h)	Mw × 10 ⁻³	Mn × 10 ⁻³	聚乙烯堆密度 (g/cm ³)
负载化催化剂	1.8	19.2	8.7	0.24
非负载化催化剂	1.2	17.5	7.2	低

[0068] 实施例 6

[0069] 主催化剂和载体同实施例 5；

[0070] 乙烯聚合：乙烯聚合压力为 0.13MPa，聚合温度为 25℃，聚合溶剂为 100mL 甲苯，负载催化剂浓度为 10 μ molTi/L，助催化剂为 MAO，Al/Ti 比为 1000，聚合 1 小时后，用 10% 盐

酸的乙醇溶液终止反应,石油醚沉淀,抽滤洗涤,干燥称重。作为对比,在同样聚合条件下,采用非负载化的本实施例中的主催化剂催化乙烯聚合。

[0071] 乙烯聚合活性及聚合物物性如下表:

[0072]

催化剂	乙烯聚合活性 (10^5 gPE/molTi. h)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	聚乙烯堆密度 (g/cm ³)
负载化催化剂	2.4	18.5	8.2	0.22
非负载化催化剂	1.9	16.7	7.4	低

[0073] 实施例 7

[0074] 主催化剂同实施例 5;

[0075] 载体为双亲性聚合物 1:x = 20, y = 50;

[0076] 乙烯聚合:乙烯聚合压力为 0.13MPa,聚合温度为 25℃,聚合溶剂为 100mL 甲苯,负载催化剂浓度为 2.5 μ molNi/L,助催化剂为 MAO, A1/Ni 比为 50,聚合 1 小时后,用 10% 盐酸的乙醇溶液终止反应,石油醚沉淀,抽滤洗涤,干燥称重。作为对比,在同样聚合条件下,采用非负载化的本实施例中的主催化剂催化乙烯聚合。

[0077] 乙烯聚合活性及聚合物物性如下表:

[0078]

催化剂	乙烯聚合活性 (10^5 gPE/molNi. h)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	聚乙烯堆密度 (g/cm ³)
负载化催化剂	0.28	11.2	4.1	0.14
非负载化催化剂	0.09	9.9	3.7	低

[0079] 实施例 8

[0080] 主催化剂为:R₁ = NO₂, R₂ = iPr, M = Ni, R₃ = CH₂CH₂;

[0081] 载体为双亲性聚合物 1:x = 20, y = 50;

[0082] 乙烯聚合:乙烯聚合压力为 0.13MPa,聚合温度为 25℃,聚合溶剂为 100mL 甲苯,负载催化剂浓度为 7.5 μ molNi/L,助催化剂为 MAO, A1/Ni 比为 200,聚合 1 小时后,用 10% 盐酸的乙醇溶液终止反应,石油醚沉淀,抽滤洗涤,干燥称重。作为对比,在同样聚合条件下,采用非负载化的本实施例中的主催化剂催化乙烯聚合。

[0083] 乙烯聚合活性及聚合物物性如下表:

[0084]

催化剂	乙烯聚合活性 (10^5 gPE/molNi·h)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	聚乙烯堆密度 (g/cm ³)
负载化催化剂	1.02	13.4	4.8	0.15
非负载化催化剂	0.88	11.7	3.6	低

[0085] 实施例 9

[0086] 主催化剂同实施例 8；

[0087] 载体为双亲性聚合物 1:x = 20, y = 100；

[0088] 乙烯聚合：乙烯聚合压力为 0.13MPa，聚合温度为 25℃，聚合溶剂为 100mL 甲苯，负载催化剂浓度为 10 μ molNi/L，助催化剂为 MAO，Al/Ni 比为 200，聚合 1 小时后，用 10% 盐酸的乙醇溶液终止反应，石油醚沉淀，抽滤洗涤，干燥称重。作为对比，在同样聚合条件下，采用非负载化的本实施例中的主催化剂催化乙烯聚合。

[0089] 乙烯聚合活性及聚合物物性如下表：

[0090]

催化剂	乙烯聚合活性 (10^5 gPE/molNi·h)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	聚乙烯堆密度 (g/cm ³)
负载化催化剂	0.98	12.7	4.1	0.23
非负载化催化剂	0.77	10.2	3.8	低

[0091] 实施例 10

[0092] 主催化剂和载体同实施例 9；

[0093] 乙烯聚合：乙烯聚合压力为 0.13MPa，聚合温度为 25℃，聚合溶剂为 100mL 甲苯，负载催化剂浓度为 10 μ molNi/L，助催化剂为 MAO，Al/Ni 比为 500，聚合 1 小时后，用 10% 盐酸的乙醇溶液终止反应，石油醚沉淀，抽滤洗涤，干燥称重。作为对比，在同样聚合条件下，采用非负载化的本实施例中的主催化剂催化乙烯聚合。

[0094] 乙烯聚合活性及聚合物物性如下表：

[0095]

催化剂	乙烯聚合活性 (10^5 gPE/molNi·h)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	聚乙烯堆密度 (g/cm ³)
负载化催化剂	1.5	16.1	7.1	0.21

非负载化催化剂	1. 1	14. 9	5. 9	低
---------	------	-------	------	---

[0096] 实施例 11

[0097] 主催化剂为 : $R_1 = NO_2$, $R_2 = iPr$, $R_3 = CH_2CH_2CH_2$, $M = Ni$;

[0098] 载体为双亲性聚合物 2 : $x = 20$, $y = 80$;

[0099] 乙烯聚合 :乙烯聚合压力为 0.13MPa, 聚合温度为 25℃, 聚合溶剂为 100mL 甲苯, 负载催化剂浓度为 10 $\mu molNi/L$, 助催化剂为 MAO, A1/Ni 比为 500, 聚合 1 小时后, 用 10% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 石油醚沉淀, 抽滤洗涤, 干燥称重。作为对比, 在同样聚合条件下, 采用非负载化的本实施例中的主催化剂催化乙烯聚合。

[0100] 乙烯聚合活性及聚合物物性如下表 :

[0101]

催化剂	乙烯聚合活性 ($10^5 gPE/molNi.h$)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	聚乙烯堆密度 (g/cm^3)
负载化催化剂	1. 9	18. 7	8. 8	0. 24
非负载化催化剂	1. 5	16. 8	7. 5	低

[0102] 实施例 12

[0103] 主催化剂和载体同实施例 11 ;

[0104] 乙烯聚合 :乙烯聚合压力为 0.13MPa, 聚合温度为 25℃, 聚合溶剂为 100mL 甲苯, 负载催化剂浓度为 10 $\mu molNi/L$, 助催化剂为 MAO, A1/Ni 比为 1000, 聚合 1 小时后, 用 10% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 石油醚沉淀, 抽滤洗涤, 干燥称重。作为对比, 在同样聚合条件下, 采用非负载化的本实施例中的主催化剂催化乙烯聚合。

[0105] 乙烯聚合活性及聚合物物性如下表 :

[0106]

催化剂	乙烯聚合活性 ($10^5 gPE/molNi.h$)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	聚乙烯堆密度 (g/cm^3)
负载化催化剂	2. 9	18. 8	8. 0	0. 23
非负载化催化剂	2. 3	17. 1	7. 7	低

[0107] 实施例 13

[0108] 主催化剂同实施例 11 ;

[0109] 载体为双亲性聚合物 3 : $x = 20$, $y = 50$;

[0110] 乙烯聚合 :乙烯聚合压力为 1.3MPa, 聚合温度为 80℃, 聚合溶剂为 200mL 水, 负载

催化剂浓度为 80 $\mu\text{molNi/L}$, 不加助催化剂, 聚合 1 小时后, 用 10% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 石油醚沉淀, 抽滤洗涤, 干燥称重。作为对比, 在同样聚合条件下, 采用非负载化的本实施例中的主催化剂催化乙烯聚合。

[0111] 乙烯聚合活性及聚合物物性如下表 :

[0112]

催化剂	乙烯聚合活性 (10^5gPE/molNi.h)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	聚乙烯堆密度 (g/cm^3)
负载化催化剂	0.02	7.2	3.1	0.08
非负载化催化剂	少量	-	-	-

[0113] 实施例 14

[0114] 主催化剂为 : $R_1 = \text{CN}$, $R_2 = \text{iPr}$, $R_3 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $M = \text{Ni}$;

[0115] 其余同实施例 12; 作为对比, 在同样聚合条件下, 采用非负载化的本实施例中的主催化剂催化乙烯聚合。

[0116] 乙烯聚合活性及聚合物物性如下表 :

[0117]

催化剂	乙烯聚合活性 (10^5gPE/molNi.h)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	聚乙烯堆密度 (g/cm^3)
负载化催化剂	1.7	14.4	6.7	0.21
非负载化催化剂	1.4	12.8	5.5	低

[0118] 实施例 15

[0119] 主催化剂同实施例 14;

[0120] 其余同实施例 13; 作为对比, 在同样聚合条件下, 采用非负载化的本实施例中的主催化剂催化乙烯聚合。

[0121] 乙烯聚合活性及聚合物物性如下表 :

[0122]

催化剂	乙烯聚合活性 (10^5gPE/molNi.h)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	聚乙烯堆密度 (g/cm^3)
负载化催化剂	0.06	6.6	2.7	0.08

非负载化催化剂	少量	-	-	-
---------	----	---	---	---