

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/70

C08F 20/14

C08F 26/06

C08F 10/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 03126905.2

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1197883C

[22] 申请日 2003.6.18 [21] 申请号 03126905.2

[71] 专利权人 中山大学

地址 510275 广东省广州市新港西路 135 号

[72] 发明人 王海华 张启兴 胡志华 范新刚

审查员 朱 颖

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称 极性单体均聚和共聚钛—取代 β —二酮—乙酰丙酮钴复合催化剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于极性单体 4-乙烯基吡啶、丙烯酸甲酯均聚和共聚制备聚乙烯基吡啶(P4-VP)、聚丙烯酸甲酯(PMA)以及它们和乙烯共聚物的钛—取代 β —二酮— $\text{Co}(\text{acac})_2$ (乙酰丙酮钴)复合催化剂及其制备方法。该催化剂的组份包括复合主催化剂和助催化剂；以钛化合物、乙酰丙酮钴和取代 β —二酮负载于 $\text{MgCl}_2-\text{SiO}_2$ 复合载体上为复合主催化剂；以 AlEt_2Cl 或烷基铝和 AlEt_2Cl 作助催化剂。制备方法采用浸渍反应法。所得球形复合催化体系，无需 MAO 催化 4-乙烯基吡啶或丙烯酸甲酯均聚和它们与乙烯共聚，可制得均聚和共聚物。

1. 一种用于极性单体均聚和共聚的钛-取代 β -二酮-乙酰丙酮钴复合催化剂, 其组份包括复合主催化剂和助催化剂; 以钛化合物、取代 β -二酮和乙酰丙酮钴负载在 $\text{MgCl}_2\text{-SiO}_2$ 复合体上, 构成复合主催化剂; 以 AlEt_2Cl 或者烷基铝和 AlEt_2Cl 为助催化剂; 钛化合物为 TiCl_4 ; 取代 β -二酮为苯甲酰丙酮或三氟乙酰丙酮; 烷基铝为 AlR_3 , 其中 R 为 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烷基。

2. 按照权利要求 1 所述的催化剂, 其特征是催化剂中各组分配比按重量比计算 $\text{MgCl}_2\text{:SiO}_2\text{:TiCl}_4=1\text{:}(2\sim 15)\text{:}(0.5\sim 3.0)$, 其余各组分以 TiCl_4 的摩尔数计算, 其摩尔比为:

TiCl_4	1
$\text{Co}(\text{acac})_2$	0.1~5
取代 β -二酮	0.1~5
AlR_3	0~100
Et_2AlCl	50~150

3. 按照权利要求 2 所述的催化剂, 其特征是催化剂组分配比中的 AlR_3 与 TiCl_4 的摩尔比为 10~100。

4. 权利要求 1, 2 或 3 所述的催化剂的制备方法, 其特征是采用浸渍—反应法制备, 具体步骤如下:

- (1) 将 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 溶解于二氯甲烷中, 其中二氯甲烷用量为每 0.3 克 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 加 15 ml;
- (2) 将无水 MgCl_2 在 $60\sim 75^\circ\text{C}$ 溶解于醇和醚混合液中, 搅拌反应 2~3 小时, 得均相母液; 其中醇为乙醇, 醚为四氢呋喃, 用量按摩尔比为 $\text{MgCl}_2\text{:醇}=1\text{:}(3\sim 5)$, $\text{MgCl}_2\text{:四氢呋喃}=1\text{:}(24\sim 40)$;
- (3) 在 N_2 保护下, 在 (2) 所得母液中加入 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 活化 4~6 小时预处理 SiO_2 , 在搅拌反应 2~4 小时, 加热抽干液体;
- (4) 在 (3) 所得产物中加入二氯甲烷、 TiCl_4 、取代 β -二酮和 (1) 所得 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 溶液, 升温至 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 搅拌反应 1~3 小时, 过滤, 真空抽干, 得到固体复合主催化剂; 二氯甲烷用量为每克 SiO_2 加 5~12ml;
- (5) 复合主催化剂和 AlEt_2Cl 或 $\text{AlEt}_2\text{Cl-AlR}_3$ 助催化剂组成用于极性单体乙烯基吡啶、丙烯酸甲酯和它们与乙烯共聚的复合催化剂, 其摩尔比为 $\text{TiCl}_4\text{:AlR}_3\text{:Et}_2\text{AlCl}=1\text{:}(0\sim 100)\text{:}(50\sim 150)$ 。

极性单体均聚和共聚钛-取代 β -二酮-乙酰丙酮钴复合催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种用于极性单体 4-乙烯基吡啶、丙烯酸甲酯均聚和共聚制备聚乙烯基吡啶 (P4-VP)、聚丙烯酸甲酯(PMA)以及它们和乙烯共聚物的钛-取代 β -二酮-乙酰丙酮钴 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 复合催化剂及其制备方法。

背景技术

众所周知,采用传统的齐格勒-纳塔 (Z-N) 催化剂难于使极性单体聚合和共聚合制得均聚物和共聚物,文献报导采用后过渡金属 Pd 的双亚胺配合物和甲基铝氧烷 (MAO) 催化丙烯酸甲酯共聚,制得了无规共聚物,引起广泛重视 (Johnsom L.K., Mecking, S., Brookhart M., J. Am. Chem. Soc., 1996, 118: 267.)。但是这种催化剂制备复杂,还需采用价高的 MAO 或硼化合物作助催化剂,制得的产品酯主要位于端基,其性能和应用受到限制。

发明内容

本发明的目的是提供一种用于极性单体 4-乙烯基吡啶、丙烯酸甲酯均聚和它们与乙烯共聚的钛-取代 β -二酮- $\text{Co}(\text{acac})_2$ 复合催化剂及其制备方法;该催化剂只需价廉的 AlEt_2Cl 或者烷基铝和 AlEt_2Cl 作助催化剂,无需使用昂贵的 MAO 或硼化合物,能够催化 4-乙烯基吡啶 (4-VP)、丙烯酸甲酯 (MA) 制得均聚物和它们与乙烯的多种共聚物,具有生产上应用前景,从而解决现有技术所存在的上述问题。

本发明的催化剂,其组份包括复合主催化剂和助催化剂;以钛化合物、取代 β -二酮和乙酰丙酮钴负载在 $\text{MgCl}_2\text{-SiO}_2$ 复合体上,构成复合主催化剂;以 AlEt_2Cl 或者烷基铝和 AlEt_2Cl 为助催化剂;钛化合物为 TiCl_4 ;取代 β -二酮为苯甲酰丙酮 (bzac) 或三氟乙酰丙酮 (tfac);烷基铝为 AlR_3 , 其中 R 为 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烷基。

上述本发明催化剂配比按重量比计算 $\text{MgCl}_2\text{:SiO}_2\text{:TiCl}_4=1\text{:}(2\sim15)\text{:}(0.5\sim3.0)$, 其余各组份以 TiCl_4 的摩尔数计算,其摩尔比为:

TiCl_4	1
$\text{Co}(\text{acac})_2$	0.1~5
取代 β -二酮	0.1~5
AlR_3	0~100
Et_2AlCl	50~150

当组分中含有 AlR_3 时,其配比 (与 TiCl_4 的摩尔比) 通常为 10~100。

上述本发明催化剂可采用浸渍-反应法制备,具体步骤如下:

- (1) 将 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 溶解于二氯甲烷中,其中二氯甲烷用量为每 0.3 克 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 加 15 ml;
- (2) 将无水 MgCl_2 在 60~75℃ 溶解于醇和醚混合液中,搅拌反应 2~3 小时,得均相母液;其中醇

为乙醇，醚为 THF（四氢呋喃），用量按摩尔比为 MgCl_2 :醇=1:(3~5)， MgCl_2 :THF=1:(24~40)；

(3) 在 N_2 保护下，在 (2) 所得母液中加入 400~600℃ 活化 4~6 小时预处理 SiO_2 ，在搅拌反应 2~4 小时，加热抽干液体；

(4) 在 (3) 所得产物中加入二氯甲烷、 TiCl_4 、取代 β -二酮和 (1) 所得 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 溶液，升温至 60~70℃ 搅拌反应 1~3 小时，过滤，真空抽干，得到固体复合主催化剂；二氯甲烷用量为每克 SiO_2 加 5~12ml；

(5) 复合主催化剂和 AlEt_2Cl 或 $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{AlR}_3$ 助催化剂组成用于极性单体乙烯基吡啶、丙烯酸甲酯均聚和它们与乙烯共聚的复合催化剂，其摩尔比为 $\text{TiCl}_4:\text{AlR}_3:\text{Et}_2\text{AlCl}=1:(0\sim100):(50\sim150)$ 。

本发明采用钛化合物、乙酰丙酮钴和取代 β -二酮组份，以及上述特定的浸渍反应制备方法制得负载型催化剂，只需通用 AlEt_2Cl 或 $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{AlR}_3$ 作助催化剂，无需 MAO 或硼化合物；可以催化极性单体 4-乙烯基吡啶、丙烯酸甲酯均聚和它们与乙烯共聚，具有生产应用前景。

本发明的催化剂催化 4-乙烯基吡啶均聚产物聚 4-乙烯基吡啶 (P4-VP)，催化效率为 24~85kg P4-VP/mol(Ti+Co)；催化 MA 聚合产物聚丙烯酸甲酯 (PMA)，催化效率为 17~69kg PMA/mol(Ti+Co)。用于催化乙烯(E)和 4-VP 共聚生成乙烯-4-乙烯基吡啶共聚物[P(E-4-VP)]催化效率为 12~39kg P(E-4-VP)/mol(Ti+Co)；共聚物中含 0.5~42% 4-VP；用于催化乙烯和 MA 共聚生成乙烯-丙烯酸酯共聚物[P(E-MA)]催化效率为 13~30kg P(E-MA)/mol(Ti+Co)，共聚物中含 0.5~25% MA。发明的催化剂均聚反应在 106.7kPa 压力下，用庚烷或甲苯作溶剂，在反应瓶中匀速搅拌加入催化剂和助催化剂，然后加入 4-VP 或 MA 控制一定温度下，反应 5h；终止反应、洗涤、过滤、干燥得产品。

本发明催化剂的共聚反应，在无水无氧条件下，在乙烯压力 106.7kPa 下，加入催化剂，助催化剂反应 0.5h；然后加入极性单体 4-VP 反应 5h，洗涤、过滤、干燥得产品；用二甲苯，甲醇分别回流抽提 6h 得共聚产物。对于乙烯-MA 共聚反应操作相同，但最后用二甲苯、THF（四氢呋喃）抽提 6h，干燥得产品。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明作进一步说明

实施例一

1. 催化剂制备：

1-1 将 0.3g $\text{Co}(\text{acac})_2$ 溶解于 15ml 二氯甲烷中，制成均一溶液。

1-2 将 1g 无水 MgCl_2 置于另一反应瓶中，加进 15ml THF 和 2ml 无水乙醇，加热至 60~75℃ 搅拌反应 2 小时至完全溶解制得 MgCl_2 母液。

1-3 在 N_2 气流下，将 3g SiO_2 升温脱水，升温至 600℃ 恒温 6 小时冷却，得预处理的 SiO_2 ，加进 1-2 制得母液中，在 65~70℃ 搅拌反应 2 小时，并在 65~80℃ 下抽干其中溶剂。

1-4 在 1-3 产物中加入二氯甲烷 15ml，搅拌下加入 0.12ml TiCl_4 ，在 60~70℃ 反应 1-2h；加入 0.24ml 苯甲酰丙酮 (bzac) 和 1-1 制得 $\text{Co}(\text{caca})_2$ 溶液，在 60~70℃ 反应 1-2h，抽干溶剂，得到复合主催化剂。

1-5 复合主催化剂和 AlEt_2Cl 或 $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{AlR}_3$ 复合助催化剂组成的复合催化剂体系，用于下述聚合方法，使极性单体 4-VP 或 MA 聚合制得均聚物 P4-VP 和 PMA；使乙烯和 4-VP 或 MA 共聚制得共聚物 P(E-4-VP)或 P(E-MA)。

2. 4-VP 或 MA 均聚合制备均聚物 P4-VP 或 PMA：

经 120 真空干燥 1.5 小时, N_2 置换 3 次的反应瓶, 在 N_2 保护下加进 50ml 甲苯, 和 Al/Ti 摩尔比为 120/1 的 Et_2AlCl , 再加含 3~5mg 钛的复合主催化剂, 然后加入 4-VP 或 MA, 在 30℃ 搅拌反应 5h, 用 10%HCl 或 5%NaOH 终止反应, 中和后, 过滤干燥得产品 P4-VP 或 PMA。

3. 乙烯和 4-VP 或 MA 共聚合制备共聚物 P(E-4VP)或 P(E-MA):

经 120℃ 真空干燥 1.5 小时, N_2 置换 3 次反应瓶, 在 N_2 保护下, 加进 50ml 甲苯, 和 Al/Ti 摩尔比为 120/1 的 Et_2AlCl , 再加含 3~5mg 钛的复合主催化剂。抽去 N_2 后, 首先通乙烯均聚反应 0.5h, 压力为 106.7kpa, 温度 30℃, 然后再加入极性单体 4-VP 或 MA 共聚反应 5h。对于 4-VP 用 10%HCl 终止反应, 然后加入 30ml 甲醇, 过滤, 沉淀干燥后, 用二甲苯、甲醇分别抽提 6h, 得到不溶的共聚物 P(E-4-VP)。对于 MA 共聚用含乙醇 5% NaOH 终止反应, 然后用 10%HCl 中和为酸性, 过滤, 沉淀干燥后, 用二甲苯, THF 分别抽提 6h, 干燥产品。

在上述聚合条件下, 均聚反应制备 P4-VP, 催化效率为 40.5kg P4-VP/mol(Ti+Co), 4-VP 转化率为 94%; 制备 PMA, 催化效率 27.5kg PMA/mol(Ti+Co), MA 转化率为 58%。共聚反应制备 P(E-4-VP), 催化效率为 23kg P(E-4-VP)/mol(Ti+Co), 共聚物中含 38%4-VP; 制备 P(E-MA), 催化效率为 18.5kg P(E-MA)/mol(Ti+Co), 共聚物中含 8.5%MA。

实施例二

将实施例一步骤 1-1 中“将 0.3g $Co(acac)_2$ 溶解于 15ml 二氯甲烷中”改为“将 0.15g $Co(acac)_2$ 溶解于 7.5ml 二氯甲烷中”, 其余条件和操作同实施例一。制得的催化剂用于与实施例一相同条件下的聚合反应。

在上述条件下, 均聚反应制备 P4-VP, 催化效率为, 4-VP 转化率为 43kg P4-VP/mol (Ti+Co) 4-VP 转化率为 84.5%; 制备 PMA, 催化效率为 29kg PMA/mol (Ti+Co), MA 转化率为 52%。共聚反应制备 P(E-4-VP) 催化效率为 24kg P(E-4-VP)/mol (Ti+Co), 共聚物中含 17.5%4-VP; 制备 P(E-MA), 催化效率为 18.3kg P(E-MA), 共聚物中含 6.5%MA。

实施例三

将实施例一步骤 2 中“……然后加入 4-VP 或 MA, 在 30℃ 搅拌反应 5h”, 改为“……然后加入 4-VP 或 MA, 在 30℃ 搅拌反应 0.5h 后, 再加入 Al/Ti 摩尔比为 50/1 的 $Al Et_3$, 继续反应 5h”, 其余条件和操作同实施例一。制得的催化剂用于与实施例一相同条件下的聚合反应。

在上述条件下, 均聚反应制备 P4-VP, 催化效率为 65kg P4-VP/mol (Ti+Co), 4-VP 转化率 95%; 制备 PMA, 催化效率 59kg PMA/mol (Ti+Co), MA 转化率为 53%。共聚反应制备 P(E-4VP), 催化效率为 32kg P(E-4-VP)/mol (Ti+Co), 共聚物中含 22%4-VP; 制备 P(E-MA), 催化效率为 20.5kg P(E-MA)/mol (Ti+Co), 共聚物中含 12%MA。

实施例四

将实施例一步骤 1-4 中“……加入 0.24ml 苯甲酰丙酮和 1-1 制得 $Co(acac)_2$ 溶液,”改为“加入 0.24ml 三氟乙酰丙酮和 1-1 制得 $Co(acac)_2$ 溶液,”其余条件和操作同实施例一。制得的催化剂用于与实施例一相同条件下的聚合反应。

在上述条件下, 均聚反应制备 P4-VP, 催化效率为 34kg P4-VP/mol (Ti+Co), 4-VP 转化率 29%; 制备 PMA, 催化效率 23kg PMA/mol (Ti+Co), MA 转化率为 22%。共聚反应制备 P(E-4VP), 催化效率为 18kg P(E-4-VP)/mol (Ti+Co), 共聚物中含 8%4-VP; 制备 P(E-MA), 催化效率为 16kg P(E-MA)/mol (Ti+Co), 共聚物中含 4.5%MA。