

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480009732.1

[51] Int. Cl.

*B01J 31/22 (2006.01)*

*C08F 10/02 (2006.01)*

*C08F 4/70 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009年7月29日

[11] 授权公告号 CN 100518938C

[22] 申请日 2004.4.7

[21] 申请号 200480009732.1

[30] 优先权

[32] 2003.4.14 [33] FR [31] 03/04618

[86] 国际申请 PCT/EP2004/050484 2004.4.7

[87] 国际公布 WO2004/089542 英 2004.10.21

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.11

[73] 专利权人 托塔尔石油化学产品研究弗吕公司

地址 比利时瑟内夫(弗吕)

共同专利权人 国家科学研究中心

[72] 发明人 奥利维尔·拉瓦斯尔

劳伦特·加勒德

[56] 参考文献

US6489497B1 2002.12.3

CN1306013A 2001.8.1

US5955555A 1999.9.21

FR2066394A 1971.8.6

IRON - BASED CATALYSTS WITH EXCEPTIONALLY HIGH ACTIVITIES AND ETHYLENE TO LINEAR ALPHA - OLFINES. SMALL B. L. 等. JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY AMERICAN CHEMICAL SOCIETY WASHINGTON, DC., US, Vol. 120. 1998

审查员 马彩霞

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

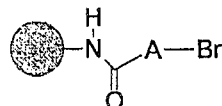
聚乙烯空心颗粒

[57] 摘要

本发明披露了制备受控形态和尺寸的聚乙烯空心颗粒的方法。

1. 制备用于生成受控尺寸和形态的聚乙烯空心颗粒的负载的催化剂组分的方法，所述方法包括下述步骤：

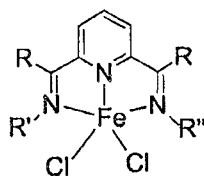
a) 提供通式 II 的聚苯乙烯多孔官能化颗粒



(II)

其中 A 是挠性侧链，且是取代的或未取代的具有 2-18 个碳原子的烷基；

b) 将通式 I 的铁基络合物溶解在溶剂中；



(I)

其中 R 是相同的，且为具有 1-20 个碳原子的烷基；以及其中 R' 和 R'' 相同或不同，且为取代的或未取代的具有 1-20 个碳原子的烷基或者未取代的或取代的芳基，所述芳基具有 1-20 个碳原子的取代基；

c) 用步骤 b) 的溶液饱和步骤 a) 的颗粒；

d) 蒸发溶剂；

e) 回收负载的催化剂组分的干颗粒。

2. 权利要求 1 的方法，其中 R 是相同的，且为具有 1-4 个碳原子的烷基。

3. 前述权利要求中任一项的方法，其中 R' 和 R'' 是相同的，且为取代的或未取代的苯基。

4. 权利要求 3 的方法，其中苯基的取代基是相同的，且是在 2 位和 6 位上的异丙基。

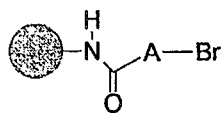
5. 权利要求 3 的方法，其中苯基的取代基是相同的，且是在 2 位、4 位和 6 位上的甲基。

6. 负载的催化剂组分，其是通过权利要求 1-5 中任一项的方法获得的。

7. 负载的催化剂体系,其包括权利要求 6 的负载的催化剂组分和活化剂。

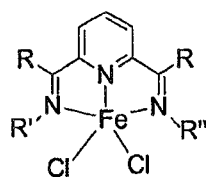
8. 制备聚乙烯空心颗粒的方法,其包括以下步骤:

a) 提供负载的催化剂组分,其中载体是通式 II 的聚苯乙烯多孔官能化颗粒,以及其中催化剂组分浸渍在载体上并且是通式 I 的铁基络合物



(II)

其中 A 是挠性侧链,且是取代的或未取代的具有 2-18 个碳原子的烷基,



(I)

其中 R 是相同的,且为具有 1-20 个碳原子的烷基;以及其中 R'和 R''相同或不同,且为取代的或未取代的具有 1-20 个碳原子的烷基或者未取代的或取代的芳基,所述芳基具有 1-20 个碳原子的取代基;

- b) 用合适的活化剂活化负载的催化剂组分;
- c) 供应乙烯单体;
- d) 保持在聚合条件下;
- e) 回收受控形状和尺寸的聚乙烯空心颗粒。

## 聚乙烯空心颗粒

本发明涉及聚乙烯空心颗粒(hollow beads)及它们的制备方法的领域。本发明还涉及用于它们的制备的催化剂组分。

文献中已经描述了用于烯烃聚合或低聚的铁基(iron-based)催化剂体系。

例如, Britovsek 等(G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White 和 D. J. Williams, Chem. Comm., 1998, 849.)描述了基于铁和钴的新型烯烃聚合催化剂, 该催化剂对烯烃(特别是乙烯)的聚合活泼。

Small、Brookhart 和 Bennett (B. L. Small, M. Brookhart 和 A. M. A. Bennett, in J. Am. Chem. Soc., 1998,4049.)描述了铁和钴催化剂, 该催化剂对乙烯的聚合十分活泼。

Small 和 Brookhart (B. L. Small 和 M. Brookhart, Macromolecules, 1999, 2120.)披露了用于丙烯聚合的新一代铁催化剂。

一些其它的研究小组, 例如 Roscoe 等人(S. B. Roscoe, J. M. Fréchet, J. F. Walzer 和 A. J. Dias, Science, 1998, vol. 280,270.)已经能够从负载在非互相影响的聚苯乙烯载体上的金属茂(metallocenes)制备聚烯烃球。

Liu 和 Jin (C. Liu 和 G. Jin, New J. Chem. 2002,1485.)披露了将铁基催化剂固定在聚苯乙烯链上的方法。

这些现有技术文献均没有解决制备受控形态和尺寸的聚乙烯空心颗粒的问题。

本发明披露了制备受控形态和尺寸的聚乙烯空心颗粒的方法。

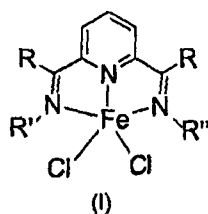
本发明还披露了在制备聚乙烯空心颗粒中十分活泼的负载的铁基催化剂组分。

本发明进一步披露了制备负载的铁基催化剂组分的方法。

因此, 本发明披露了制备受控尺寸和形态的聚乙烯空心颗粒的方法, 所述方法包括下述步骤:

- a) 提供负载的催化剂组分, 其中载体是聚苯乙烯多孔官能化颗粒

(porous functionalized bead), 以及其中催化剂组分浸渍在载体上并且是通式 I 的铁基络合物



其中 R 是相同的, 且为具有 1-20 个碳原子的烷基; 以及其中 R' 和 R'' 相同或不同, 且为取代的或未取代的具有 1-20 个碳原子的烷基或者未取代的或取代的芳基, 所述芳基具有 1-20 个碳原子的取代基;

- b) 用合适的活化剂活化载体;
- c) 供应乙烯单体;
- d) 保持在聚合条件下;
- e) 回收(retrieving)受控形态和尺寸的聚乙烯空心颗粒。

其中 R 是相同的, 且优选为具有 1-4 个碳原子的烷基; 更优选为甲基。

其中 R' 和 R'' 相同或不同, 且选自取代的或未取代的具有 1-6 个碳原子的烷基或者未取代的或取代的芳基, 所述芳基具有 1-6 个碳原子的取代基; 优选地, R' 和 R'' 相同, 且为苯基。如果苯基上存在取代基, 则取代基可具有诱导吸引效应、供给效应(donating effect)或位阻效应。

具有诱导吸引或供给效应的取代基选自氢或烷氧基、或 NO<sub>2</sub>、或 CN、或 CO<sub>2</sub>R、或具有 1-20 个碳原子的烷基、或卤素、或 CX<sub>3</sub>, 其中 X 为卤素, 优选为氟, 或者为 3 和 4 位之间的稠环、或者 4 和 5 位之间的稠环或者 5 和 6 位之间的稠环。

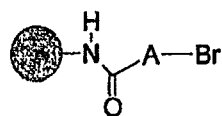
铁基络合物的位阻环境是由苯基 2 和 6 位上的取代基, 任选地苯基 3、4 和 5 位上的取代基确定的。

对于位阻效应而言, 苯基上如果存在取代基, 则苯基上优选的取代基选自叔丁基、异丙基或甲基。最优选的取代基是 2 和 6 位上的异丙基或者 2、4 和 6 位上的甲基。

本发明公开了一种负载的催化剂组分, 其在制备受控的形态和尺寸的聚乙烯空心颗粒中是非常活泼的, 所述组分包括由官能化聚苯乙烯的多孔颗粒制成的载体和浸渍在该载体上的铁基络合物。

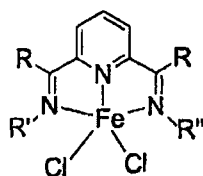
本发明还公开了制备负载的铁基催化剂组分的方法, 其包括以下步骤:

a) 提供通式 II 的聚苯乙烯多孔官能化颗粒;



(II)

b) 将通式 I 的铁基络合物溶解在二氯甲烷中;



(I)

c) 用步骤 b) 的溶液饱和步骤 a) 的颗粒;

d) 蒸发溶剂;

e) 回收负载的催化剂组分的干颗粒。

所有反应是在大气压力下、约 20°C 的室温、于惰性气氛中进行的。

起始的聚苯乙烯多孔官能化颗粒具有 250-500 微米的尺寸，它们是从交联的聚苯乙烯制备的，其中交联度为 0.5 至 5%。必须选择合适的交联度：它必须足够高，以确保形状限制，但必须足够低，以允许吸收活性成分。1 至 2% 的交联度是优选的。

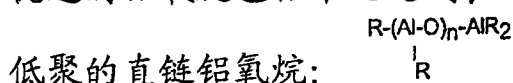
然后，通过用合适的活化剂活化负载的催化剂组分，从而制备催化剂体系；

活化剂可选自铝氧烷类(aluminoxanes)或烷基铝。

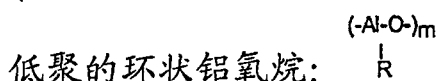
可以使用烷基铝，其具有通式  $\text{AlR}_x$ ，其中各 R 相同或者不同，且选自卤化物或具有 1-12 个碳原子的烷氧基或烷基，X 为 1-3。特别合适的烷基铝是二烷基氯化铝，最优选为二乙基氯化铝( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ )。

在聚合过程中，使用铝氧烷来活化催化剂组分，任何本领域公知的铝氧烷是合适的。

优选的铝氧烷包括下述通式表示的低聚的直链和/或环状烷基铝氧烷：



和



其中 n 为 1-40，优选为 10-20；m 为 3-40，优选为 3-20，R 为  $\text{C}_1\text{-C}_8$  烷

基，优选为甲基。

优选使用甲基铝氧烷(MAO)。

聚乙烯空心颗粒具有 0.5 至 2 mm 的直径，如表示聚苯乙烯初始颗粒和聚乙烯最终颗粒的图 1 所示。这些颗粒的粒度分布十分窄。

催化活性也由苯基上的取代基 R'和 R"的性质控制。

#### 附图说明

图 1 表示初始的聚苯乙烯颗粒和最终聚乙烯空心颗粒。

图 2 表示聚乙烯空心颗粒。图 2a 是该颗粒的外视图，图 2b 是该颗粒的内视图。

#### 实施例

使用经过标准纯化的、购自商业供应商的起始材料和试剂。使用前，如下干燥和蒸馏溶剂：

- 对甲苯和四氢呋喃(THF)而言，用钠和二苯甲酮，
- 对甲醇而言，用钠，以及
- 对二氯甲烷(DCM)而言，用五氧化二磷。

使用标准的 Schlenk 管技术或在 Jacomex 手套箱，在氩气下在真空管道中进行所有操作。

旋转振荡器是 Labquake 振荡器。

在 Bruker DPX 200 上记录 200 MHz(<sup>1</sup>H)和 50MHz(<sup>13</sup>C)的 NMR 光谱。

在 IR Centaurus 显微镜上记录 4000-400cm<sup>-1</sup> 范围内红外 ATR(硅)光谱。

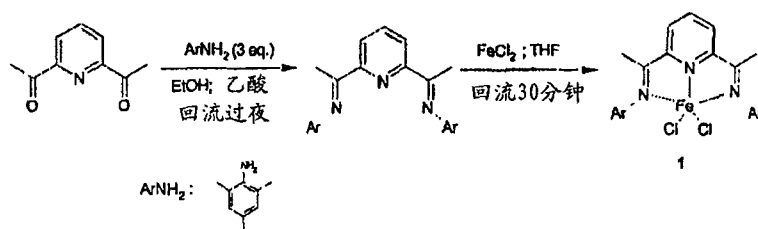
在 CRMPO, University of Rennes 的 Varian MAT 311 (电子电离模式)上获得高分辨率的质谱。

通过 CNRS 实验室, Venaison (France)进行元素分析。

#### 催化剂的合成

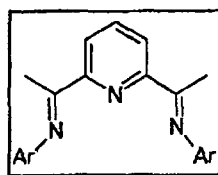
例如，如 Britovsek 等(G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, in J. Am. Chem. Soc., 1999, 8728.)中所述，由 2,6-二乙酰基吡啶合成双亚胺(bisimine)。为形成铁络

合物, 应用 Small 和 Brookhart(L. Small 和 M. Brookhart, *Macromolecules*, 1999,2120.)中所述的过程, 即将氯化亚铁添加至 THF 中的双亚胺中。使该反应在回流下搅拌 30 分钟。使反应混合物冷却至室温。出现铁络合物沉淀并过滤该混合物。在真空下干燥该沉淀物。

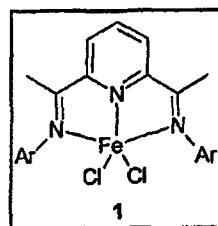


在氩气气氛下, 向 163 mg(1mmol)回流的均匀溶液中添加 406 mg (3mmol) 2,4, 6-三甲基苯胺, 所述溶液为 2,6-二乙酰基吡啶在 3 mL 无水乙醇中的溶液。在添加几滴冰醋酸后, 在 90℃下回流该溶液 20 小时。

冷却至室温时, 产物从乙醇中结晶。过滤后, 用冰乙醇洗涤黄色固体, 冰在减压下干燥, 得到 0.164 g(42%)双亚胺。



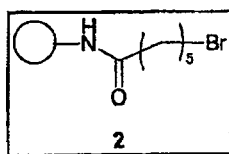
45.77 mg (0.23mmol) 氯化亚铁(II)四水合物在 120℃、减压下干燥 5 小时。氯化亚铁(II)添加至 THF 中的双亚胺中。使该反应在回流下搅拌 30 分钟。使反应混合物在室温冷却。出现铁络合物沉淀并过滤该混合物, 在减压下干燥, 得到 0.104g (87%) 蓝色络合物 1。



在氩气下, 向 3.6 mL 二氯甲烷(DCM)中的 177 mg (0.2mmol)聚苯乙烯 AM-NH<sub>2</sub> 颗粒(购自 Rapp Polymere, 1.13 mmole/g, 尺寸为 250 至 315 微米)中, 缓慢添加 0.44 mL (3.0mmol)三乙胺, 接着仔细加入 0.36 mL (2.4mmol) 6-溴己酰氯。将该反应混合物在室温下于旋转振荡器上搅拌 2h 小时, 然后排水。然后将颗粒用二甲基甲酰胺洗涤 30 分钟两次, 用 DCM 洗涤 10 分钟两次, 用甲醇洗涤 10 分钟两次, 用二甲基甲酰胺洗涤 30 分钟两次, 用 DCM 洗涤 10 分钟两次, 用甲醇洗涤 30 分钟两次, 然后在减压下干燥, 得到 0.2



mmol 白色颗粒 2。进行 Kaiser 测试以确认反应结束。

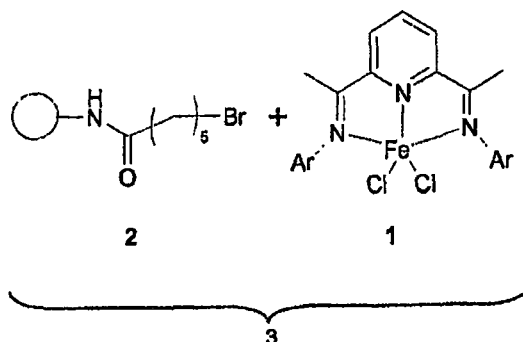


### 多孔颗粒的浸渍

完全在手套箱中进行下述反应。将 0.233 mg (0.0448 mmol) 络合物(1)溶解在 5 mL DCM 中，制备  $8.9 \times 10^{-3}$  M 铁络合物(1)在 DCM 中的溶液。将该溶液添加至颗粒(2)中。将该混合物在室温下于旋转振荡器上搅拌 2 小时。对它们进行排水，用 2 mL DCM 快速洗涤，然后在减压下干燥。再次制备铁络合物(1)的相同溶液，第二次向其内添加颗粒。将该混合物在室温下于旋转器上搅拌 2 小时。对它们进行排水，用 2 mL DCM 快速洗涤，然后在减压下干燥，得到蓝色颗粒(3)。测得的铁含量如下：

Fe(ICP AES): 630 ppm (wt).

颗粒(3)的总负荷:  $1.128 \times 10^{-2}$  mmol Fe/克颗粒



### 乙烯聚合

在氩气下，向 200 ml 不锈钢反应器中添加 55 mL 甲苯(55ml)，然后 3.2 mL MAO (30wt% 甲苯)。用氩气吹洗反应器 5 分钟。借助于 2 分钟之前添加的 2 mL 甲苯，将 8.4 mg 干燥的颗粒(3) ( $9.47 \times 10^{-8}$  mol Fe)快速注入反应器中。再次用氩气吹洗反应器 5 分钟。将温度升至 50°C，将反应器放置在 20 巴的乙烯中，搅拌反应混合物 3 小时。当反应混合物的温度返回至室温并在氩气下取出该溶液时，用乙醇洗涤该颗粒，在减压下干燥，得到 0.727g 多孔球状聚乙烯颗粒。测量的活度为 7.67 吨生成的聚乙烯/摩尔铁。

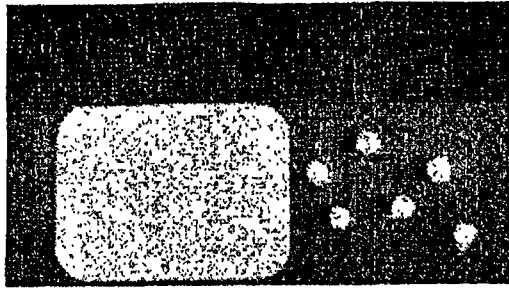


图 1

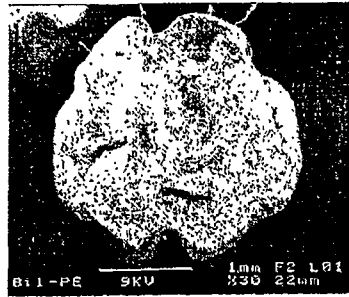


图 2a

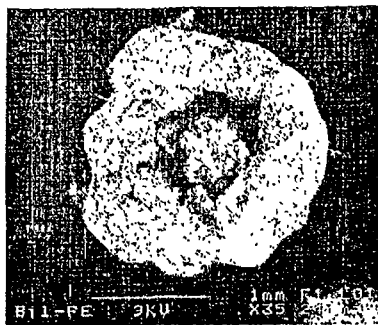


图 2b