



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105482000 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201410479028. 8

C08F 10/00(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 09. 18

C08F 210/16(2006. 01)

C07F 15/04(2006. 01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化
工研究院

(72) 发明人 高榕 刘东兵 周俊领 李岩
廖浩瀚 傅捷

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限
公司 11372

代理人 吴大建 陈伟

(51) Int. Cl.

C08F 10/02(2006. 01)

C08F 4/70(2006. 01)

权利要求书2页 说明书8页

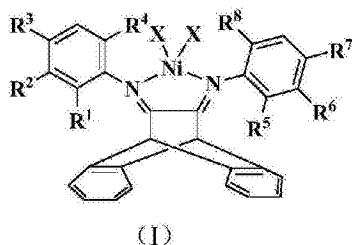
(54) 发明名称

一种烯烃聚合催化剂及其制备和应用方法

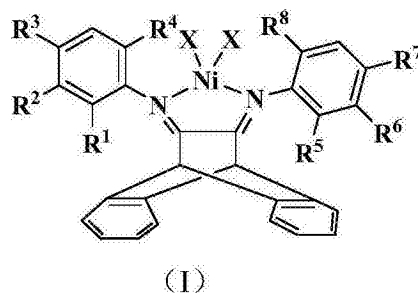
(57) 摘要

本发明涉及一种用于乙烯聚合的催化剂,所述催化剂包括作为主催化剂的化学结构式如(I)所示的配合物;式(1)中,X为卤素; R^1 - R^8 可相同或不同,各自独立地选自氢原子、卤素、 C_1 - C_{20} 的烷基、杂环化合物基团或者含氧、氮、硼、硫、磷、硅、锆或锡原子的有机基团;并且 R^1 和 R^2 、 R^5 和 R^6 任选地相互成环。本发明还提供了一种所述催化剂的制备方法。本发明还提供了一种烯烃聚合的方法,其包括在本发明的催化剂的存在下,进行烯烃

聚合反应。



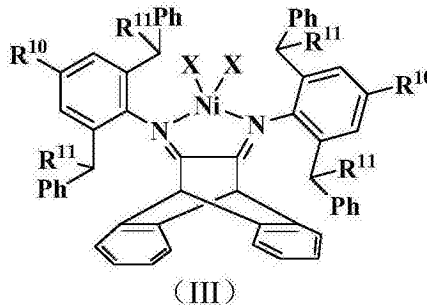
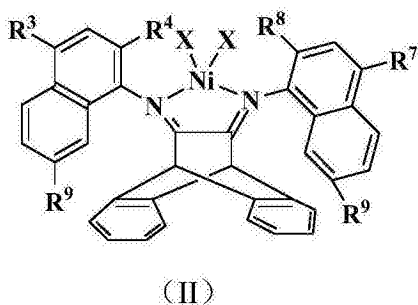
1. 一种用于乙烯聚合的催化剂,所述催化剂包括作为主催化剂的化学结构式如(I)所示的配合物:



式(I)中,X为卤素; R^1 - R^8 可相同或不同,各自独立地选自氢原子、卤素、 C_1 - C_{20} 的烷基、杂环化合物基团或者含氧、氮、硼、硫、磷、硅、锆或锡原子的有机基团;并且 R^1 和 R^2 、 R^5 和 R^6 任选地相互成环。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述X选自氯或者溴; R^1 - R^8 可相同或不同,各自独立地选自甲基,乙基或异丙基,所述 R^2 和 R^5 各自独立地选自氢、甲基、乙烯基或者溴,并且 R^1 和 R^2 、 R^5 和 R^6 任选地相互成环。

3. 根据权利要求1或2所述的催化剂,其特征在于,所述配合物选自式II或式III结构的配合物;



其中,X为氯或者溴; R^3 、 R^4 、 R^7 - R^{11} 可相同或不同,各自独立地选自氢原子、卤素、 C_1 - C_{20} 的烷基、杂环化合物基团。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述配合物选自以下化合物中的至少一种:

- 1) 式(II)所示配合物,其中 $R^3 = R^7 = R^9 = H$, $R^4 = R^8 = Me$, $X = Br$;
- 2) 式(II)所示配合物,其中 $R^3 = R^7 = R^4 = R^8 = Me$, $R^9 = H$, $X = Br$;
- 3) 式(II)所示配合物,其中 $R^3 = R^7 = R^9 = H$, $R^4 = R^8 = iPr$, $X = Br$;
- 4) 式(II)所示配合物,其中 $R^3 = R^7 = R^9 = H$, $R^4 = R^8 = CHPh_2$, $X = Br$;
- 5) 式(II)所示配合物,其中 $R^3 = R^7 = H$, $R^4 = R^8 = R^9 = CHPh_2$, $X = Br$;
- 6) 式(II)所示配合物,其中 $R^3 = R^7 = R^4 = R^8 = R^9 = CHPh_2$, $X = Br$;
- 7) 式(III)所示配合物,其中 $R^{11} = Ph$, $R^{10} = H$, $X = Br$;
- 8) 式(III)所示配合物,其中 $R^{11} = Ph$, $R^{10} = Cl$, $X = Br$;
- 9) 式(III)所示配合物,其中 $R^{11} = Ph$, $R^{10} = CH_3$, $X = Br$;
- 10) 式(III)所示配合物,其中 $R^{11} = Ph$, $R^{10} = iPr$, $X = Br$;
- 11) 式(II)所示配合物,其中 $R^3 = R^7 = R^9 = H$, $R^4 = R^8 = Me$, $X = Cl$;

- 12) 式 (II) 所示配合物, 其中 $R^3 = R^7 = R^4 = R^8 = \text{Me}$, $R^9 = \text{H}$, $X = \text{Cl}$;
- 13) 式 (II) 所示配合物, 其中 $R^3 = R^7 = R^9 = \text{H}$, $R^4 = R^8 = \text{iPr}$, $X = \text{Cl}$;
- 14) 式 (II) 所示配合物, 其中 $R^3 = R^7 = R^9 = \text{H}$, $R^4 = R^8 = \text{CHPh}_2$, $X = \text{Cl}$;
- 15) 式 (II) 所示配合物, 其中 $R^3 = R^7 = \text{H}$, $R^4 = R^8 = R^9 = \text{CHPh}_2$, $X = \text{Cl}$;
- 16) 式 (II) 所示配合物, 其中 $R^3 = R^7 = R^4 = R^8 = R^9 = \text{CHPh}_2$, $X = \text{Cl}$;
- 17) 式 (III) 所示配合物, 其中 $R^{11} = \text{Ph}$, $R^{10} = \text{H}$, $X = \text{Cl}$;
- 18) 式 (III) 所示配合物, 其中 $R^{11} = \text{Ph}$, $R^{10} = \text{Cl}$, $X = \text{Cl}$;
- 19) 式 (III) 所示配合物, 其中 $R^{11} = \text{Ph}$, $R^{10} = \text{CH}_3$, $X = \text{Cl}$; 以及
- 20) 式 (III) 所示配合物, 其中 $R^{11} = \text{Ph}$, $R^{10} = \text{iPr}$, $X = \text{Cl}$ 。

5. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的催化剂, 其特征在于, 所述催化剂还包括助催化剂, 所述助催化剂选自烷基铝氧烷、烷基铝和氯化烷烃中的至少一种, 优选三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正戊基铝、三正辛基铝、氯化二乙基铝和二氯化乙基铝中的至少一种。

6. 根据权利要求 5 所述的催化剂, 其特征在于, 所述助催化剂中的金属铝和所述主催化剂中的金属的摩尔比为 200~5000。

7. 一种根据权利要求 1~6 中任一项所述的催化剂的制备方法, 其特征在于, 所述配合物的制备方法包括:

1) 在催化剂的存在下, 将 9, 10- 二氢 -9, 10- 乙撑蒽 -11, 12- 二酮和取代的苯胺在溶剂中回流, 反应制得 α - 二亚胺配体;

2) 在无水无氧的条件下, 将步骤 1) 得到的所述 α - 二亚胺配体与 $(\text{DME})\text{NiX}_2$ 进行配位反应, 得到化学结构式如 (I) 所示的配合物。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 1) 中的催化剂为乙酸和 / 或所述步骤 1) 中的溶剂为乙醇。

9. 根据权利要求 7 或 8 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述 9, 10- 二氢 -9, 10- 乙撑蒽 -11, 12- 二酮和取代的苯胺的摩尔比为 1:1 ~ 1:10, 优选 1:1 ~ 1:3。

10. 一种烯烃聚合的方法, 其特征在于, 所述方法包括在权利要求 1~6 中任一项所述的催化剂的存在下, 进行烯烃聚合反应。

一种烯烃聚合催化剂及其制备和应用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂领域,具体涉及一种烯烃聚合用催化剂及其制备方法。更具体的,涉及一类 α -二亚胺镍烯烃聚合催化剂及其制备技术,及所得催化剂在烯烃聚合方面的应用。

背景技术

[0002] 我国是合成树脂消费增长最快的国家,也是最大的合成树脂进口国,目前聚烯烃产量所占比例已近 60%,烯烃树脂与其它树脂材料相比具有优良的环境协调性,在发达国家汽车行业中被用于重点推广的材料,在 2003 年的世界生产量就达到了 8330 万吨;其中聚乙烯是发展最快、产量最大、用途极广的合成树脂,当年达到 5110 万吨。工业化的聚乙烯催化剂有 Ziegler-Natta 型催化剂 (DE Pat 889229 (1953); IT Pat 545332 (1956) 和 IT Pat 536899 (1955); Chem. Rev., 2000, 100, 1169 及该特辑相关文献), Phillips 型催化剂 (Belg. Pat. 530617 (1955); Chem. Rev. 1996, 96, 3327) 和茂金属型催化剂 (W. Kaminsky, Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization, Berlin: Springer, 1999), 以及近年来发展的后过渡金属金属配合物型的高效乙烯齐聚和聚合催化剂。例如 1995 年, Brookhart 等报道了一类 α -二亚胺 Ni (II) 的配合物, 可以高活性的聚合乙烯 (J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 6414-6415)。

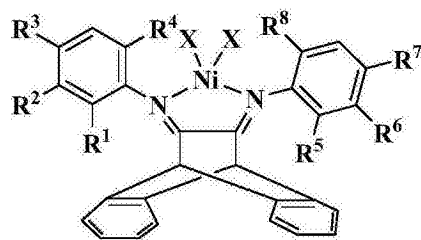
[0003] 由于 α -二亚胺镍催化剂具有高活性, 以及聚合物分子量和支化度可以在很大范围内调控而倍受关注。Du Pont 等公司申请了多个专利 (WO 96/23010, WO 98/03521, WO 98/40374, WO 99/05189, WO 99/62968, WO 00/06620, US 6, 103, 658, US 6, 660, 677)。这类 α -二亚胺镍催化剂在甲基铝氧烷或者烷基铝作用下, 在常温或低温下能高活性的催化乙烯齐聚或聚合。但当升高反应温度高于 50°C 时, 这类 α -二亚胺镍催化剂活性迅速降低, 所制备的聚乙烯的分子量随聚合温度提高而迅速下降。现有乙烯气相聚合工艺要求聚合温度为 85°C 以上, 乙烯溶液聚合工艺要求聚合温度为 150-250°C, 原有后过渡金属催化剂无法满足现有气相、溶液法乙烯聚合装置的要求。本专利制备的催化剂在较高温度下仍可保持较高的乙烯聚合活性, 且所得聚合物分子量较高, 分子量分布较窄。

发明内容

[0004] 本发明目的之一是克服现有技术存在的不足, 提供一种具有良好热稳定性的 α -二亚胺镍配合物催化剂, 在甲基铝氧烷或者烷基铝活化下, 能实现较高温度下催化乙烯聚合, 制备高分子量的支化聚乙烯。

[0005] 本发明的第一个实施方式提供了一种用于乙烯聚合的催化剂, 所述催化剂包括作为主催化剂的化学结构式如 (I) 所示的配合物:

[0006]



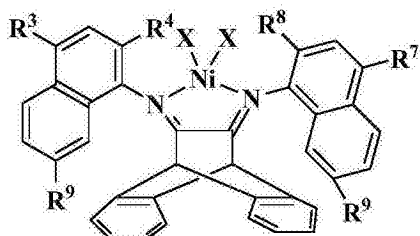
(I)

[0007] 式 (I) 中, X 为卤素; R^1 - R^8 可相同或不同, 各自独立地选自氢原子、卤素、 C_1 - C_{20} 的烃基、杂环化合物基团或者含氧、氮、硼、硫、磷、硅、锆或锡原子的有机基团; 并且 R^1 和 R^2 、 R^5 和 R^6 任选地相互成环。

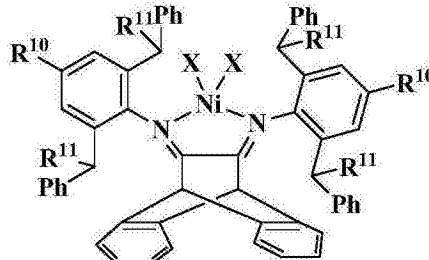
[0008] 在一个优选的实施方式中, 所述 X 选自氯或者溴。

[0009] 在一个优选的实施方式中, 所述配合物选自式 II 或式 III 结构的配合物;

[0010]



(II)



(III)

[0011] 其中, X 为氯或者溴; R^3 、 R^4 、 R^7 - R^{11} 可相同或不同, 分别选自氢原子、卤素、 C_1 - C_{20} 的烃基、杂环化合物基团。

[0012] 在进一步的优选实施方式中, 所述配合物选自以下化合物中的至少一种:

[0013] 1) 式 (II) 所示配合物, 其中 $R^3 = R^7 = R^9 = H$, $R^4 = R^8 = Me$, $X = Br$;

[0014] 2) 式 (II) 所示配合物, 其中 $R^3 = R^7 = R^4 = R^8 = Me$, $R^9 = H$, $X = Br$;

[0015] 3) 式 (II) 所示配合物, 其中 $R^3 = R^7 = R^9 = H$, $R^4 = R^8 = iPr$, $X = Br$;

[0016] 4) 式 (II) 所示配合物, 其中 $R^3 = R^7 = R^9 = H$, $R^4 = R^8 = CHPh_2$, $X = Br$;

[0017] 5) 式 (II) 所示配合物, 其中 $R^3 = R^7 = H$, $R^4 = R^8 = R^9 = CHPh_2$, $X = Br$;

[0018] 6) 式 (II) 所示配合物, 其中 $R^3 = R^7 = R^4 = R^8 = R^9 = CHPh_2$, $X = Br$;

[0019] 7) 式 (III) 所示配合物, 其中 $R^{11} = Ph$, $R^{10} = H$, $X = Br$;

[0020] 8) 式 (III) 所示配合物, 其中 $R^{11} = Ph$, $R^{10} = Cl$, $X = Br$;

[0021] 9) 式 (III) 所示配合物, 其中 $R^{11} = Ph$, $R^{10} = CH_3$, $X = Br$;

[0022] 10) 式 (III) 所示配合物, 其中 $R^{11} = Ph$, $R^{10} = iPr$, $X = Br$;

[0023] 11) 式 (II) 所示配合物, 其中 $R^3 = R^7 = R^9 = H$, $R^4 = R^8 = Me$, $X = Cl$;

[0024] 12) 式 (II) 所示配合物, 其中 $R^3 = R^7 = R^4 = R^8 = Me$, $R^9 = H$, $X = Cl$;

[0025] 13) 式 (II) 所示配合物, 其中 $R^3 = R^7 = R^9 = H$, $R^4 = R^8 = iPr$, $X = Cl$;

[0026] 14) 式 (II) 所示配合物, 其中 $R^3 = R^7 = R^9 = H$, $R^4 = R^8 = CHPh_2$, $X = Cl$;

[0027] 15) 式 (II) 所示配合物, 其中 $R^3 = R^7 = H$, $R^4 = R^8 = R^9 = CHPh_2$, $X = Cl$;

[0028] 16) 式 (II) 所示配合物, 其中 $R^3 = R^7 = R^4 = R^8 = R^9 = CHPh_2$, $X = Cl$;

[0029] 17) 式 (III) 所示配合物, 其中 $R^{11} = \text{Ph}$, $R^{10} = \text{H}$, $X = \text{Cl}$;

[0030] 18) 式 (III) 所示配合物, 其中 $R^{11} = \text{Ph}$, $R^{10} = \text{Cl}$, $X = \text{Cl}$;

[0031] 19) 式 (III) 所示配合物, 其中 $R^{11} = \text{Ph}$, $R^{10} = \text{CH}_3$, $X = \text{Cl}$; 以及

[0032] 20) 式 (III) 所示配合物, 其中 $R^{11} = \text{Ph}$, $R^{10} = \text{iPr}$, $X = \text{Cl}$ 。

[0033] 其中 Me 表示甲基、Ph 表示苯基、iPr 表示异丙基。

[0034] 在本发明的一个优选实施方式中, 所述催化剂还包括助催化剂, 所述助催化剂选自烷基铝氧烷、烷基铝和氯化烷烃中的至少一种, 优选三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正戊基铝、三正辛基铝、氯化二乙基铝和二氯化乙基铝中的至少一种。

[0035] 在进一步的优选的实施方式中, 所述助催化剂中的金属铝和所述主催化剂中的金属的摩尔比为 200-5000。

[0036] 本发明的第二个实施方式涉及一种所述催化剂的制备方法, 其中, 所述配合物的制备方法:

[0037] 1) 在催化剂的存在下, 将 9, 10- 二氢 -9, 10- 乙撑蒽 -11, 12- 二酮和取代的苯胺在溶剂中回流, 反应制得 α - 二亚胺配体;

[0038] 2) 在无水无氧的条件下, 将步骤 1) 得到的所述 α - 二亚胺配体与 $(\text{DME})\text{NiX}_2$ 进行配位反应, 得到化学结构如式 (I) 所示的配合物。

[0039] 在本发明的一个优选实施方式中, 所述步骤 1) 中的催化剂为乙酸和 / 或所述步骤 1) 中的溶剂为乙醇。

[0040] 在本发明的一个优选实施方式中, 所述反应的反应温度为 70-80℃, 优选 78℃, 所述回流的时间为 1-7 天。

[0041] 在本发明的一个优选实施方式中, 所述 9, 10- 二氢 -9, 10- 乙撑蒽 -11, 12- 二酮和取代的苯胺的摩尔比为 1:1 ~ 1:10, 优选 1:1 ~ 1:3。

[0042] 本发明的配合物以及催化剂的具体的制备过程如下:

[0043] 1、配体合成的一般方法

[0044] a) 9, 10- 二氢 -9, 10- 乙撑蒽 -11, 12- 二酮和取代的苯胺以乙酸为催化剂在溶剂乙醇中回流 1-7 天, 过滤后除去溶剂后过碱性氧化铝柱子, 用石油醚 / 乙酸乙酯 (20:1) 淋洗, 分离得到产物;

[0045] b) 9, 10- 二氢 -9, 10- 乙撑蒽 -11, 12- 二酮和取代的苯胺在甲苯中以对甲基苯磺酸为催化剂回流 1-7 天, 反应液蒸干后过碱性氧化铝柱子, 用石油醚 / 乙酸乙酯 (20:1) 淋洗, 分离得到产物。

[0046] 上述所有合成的 9, 10- 二氢 -9, 10- 乙撑蒽 -11, 12- 二亚胺配体都通过核磁、红外和元素分析得到了证实。

[0047] 2、镍 (II) 配合物合成的一般方法

[0048] 在惰性气体保护下, 将 $(\text{DME})\text{NiCl}_2$ 或 $(\text{DME})\text{NiBr}_2$ 的二氯甲烷溶液按摩尔比 (1:1 ~ 1:1.2) 滴加到 9, 10- 二氢 -9, 10- 乙撑蒽 -11, 12- 二亚胺配体的溶液中, 室温搅拌, 析出沉淀, 过滤用乙醚洗涤后真空干燥便得到 9, 10- 二氢 -9, 10- 乙撑蒽 -11, 12- 二亚胺镍配合物。

[0049] 本发明的第三个实施方式涉及一种烯烃聚合的方法, 所述方法包括在本发明所述

的催化剂的存在下,进行烯烃聚合反应。

[0050] 在本发明的一个优选实施方式中,所述聚合反应的反应温度为聚合温度为 $-78^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,优选为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$;聚合压力为 $0.01\sim 10.0\text{MPa}$,优选 $0.01\sim 2.0\text{MPa}$ 。

[0051] 本发明所制备的催化剂可以用于烯烃的均聚合或共聚合反应,特别适用于乙烯均聚合或乙烯与其它 α -烯烃的共聚合反应,其中 α -烯烃采用丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯、4-甲基戊烯-1等中的至少一种。

[0052] 在本发明的一些优选实施方式中,其中聚合所使用的溶剂选自烷烃、芳香烃或卤代烃。优选己烷、戊烷、庚烷、苯、甲苯、二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷中的一种或它们的混合物,最优选为己烷、甲苯、庚烷中的一种或它们的混合物。

[0053] 本发明与现有技术相比有如下优点:

[0054] 本发明所述配合物配体可采用9,10-二氢-9,10-乙撑蒽-11,12-二酮和取代的苯胺以乙酸为催化剂在乙醇中回流制得,配体合成方法更为简单易行。

[0055] 本发明所述的催化剂在甲基铝氧烷或者烷基铝作用下,能高活性的催化乙烯聚合。特别可在较高聚合温度下(高于 80°C)仍保持较高的聚合活性。(以往文献或专利报道的二亚胺镍催化剂在 50°C 以上活性即大幅度衰减,且分子量大幅度降低)。

[0056] 本发明所述的催化剂具有良好的催化乙烯与高级 α -烯烃的共聚合反应的能力,共聚活性高。

具体实施方式

[0057] 以下结合实施例对本发明进行详细描述,但需要理解的是,所述实施例仅用于对本发明进行示例性的描述,而并不能对本发明的保护范围构成任何限制。所有包含在本发明的发明宗旨范围内的合理的变换和组合均落入本发明的保护范围。

[0058] 本发明中所使用的分析表征仪器如下:

[0059] 核磁共振仪:Bruker DMX 300(300MHz),四甲基硅(TMS)为内标。

[0060] 实施例1

[0061] 本实施例配合物如结构式(II)所示,其中 R^4 、 R^8 为甲基, R^3 、 R^7 、 R^9 为氢,X为Br。

[0062] 1) 配体的制备:

[0063] 11,12-(9,10-二氢-9,10-乙撑蒽)二(缩2-甲基萘胺):

[0064] 9,10-二氢-9,10-乙撑蒽-11,12-二酮(1.14g, 4.8mmol)和2-甲基萘胺(1.63g, 10.4mmol),0.5g对甲苯磺酸为催化剂,在100mL甲苯中回流1天,过滤后除去溶剂,剩余物用二氯甲烷溶解,过碱性氧化铝柱子,用石油醚/乙酸乙酯(20:1)淋洗,分离得到产物,除去溶剂得到黄色固体,产率为46%。 ^1H NMR(CDCl_3 , δ , ppm):2.46(s, 6H), 4.86(s, 2H), 7.05-7.36(m, 14H), 7.62-7.72(m, 6H)。

[0065] 2) 配合物1的制备:溴化[11,12-(9,10-二氢-9,10-乙撑蒽)二(缩2-甲基萘胺)]合镍(II):将10mL(DME) NiBr_2 (277mg, 0.9mmol)的二氯甲烷溶液滴加到10mL 11,12-(9,10-二氢-9,10-乙撑蒽)二(缩2-甲基萘胺)配体(461mg, 0.9mmol)的二氯甲烷溶液中,室温搅拌6小时,析出沉淀,过滤用乙醚洗涤后干燥得到深红色粉末固体,产率为90%。元素分析($\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Ni}$):C, 62.42;H, 3.86;N, 3.83;实验值(%):C, 62.56;H, 4.03;N, 4.16。

[0066] 3) 10atm 乙烯聚合:将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6hrs,趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。加入 7.3mg($10\mu\text{mol}$) 配合物 1 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500ml 的己烷,再加入 6.5ml 甲基铝氧烷 (MMAO) (1.53mol/l 的甲苯溶液),使 $Al/Ni = 1000$ 。在 50℃下,保持 10atm 的乙烯压力,剧烈搅拌反应 30min。用 5% 盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯,聚合活性为 $8.62 \times 10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

[0067] 实施例 2

[0068] 10atm 乙烯聚合:将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6hrs,趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。加入 6.6mg($10\mu\text{mol}$) 配合物 1 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500ml 的己烷,再加入 6.5ml 甲基铝氧烷 (MMAO) (1.53mol/l 的甲苯溶液),使 $Al/Ni = 1000$ 。在 90℃下,保持 10atm 的乙烯压力,剧烈搅拌反应 30min。用 5% 盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯,聚合活性为 $6.28 \times 10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

[0069] 实施例 3

[0070] 本实施例配合物如结构式 (II) 所示,其中 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 为甲基, R^9 为氢, X 为 Br。

[0071] 1) 配体的制备:11, 12-(9, 10-二氢-9, 10-乙撑蒽)二(缩 2, 4-二甲基萘胺): 9, 10-二氢-9, 10-乙撑蒽-11, 12-二酮 (1.82g, 7.8mmol) 和 2, 4-二甲基萘胺 (2.98g, 17.4mmol), 0.5g 对甲苯磺酸为催化剂,在 100mL 甲苯中回流 1 天,过滤后除去溶剂,剩余物用二氯甲烷溶解,过碱性氧化铝柱子,用石油醚/乙酸乙酯 (20:1) 淋洗,分离得到产物,除去溶剂得到黄色固体,产率为 42%。 ^1H NMR(CDCl_3 , δ , ppm): 2.45(s, 6H), 2.67(s, 6H), 4.86(s, 2H), 7.05-7.34(m, 14H), 7.60-7.71(m, 4H)。

[0072] 2) 配合物 2 的制备:溴化 [11, 12-(9, 10-二氢-9, 10-乙撑蒽)二(缩 2, 4-二甲基萘胺)] 合镍 (II):将 10ml (DME) NiBr_2 (155mg, 0.5mmol) 的二氯甲烷溶液滴加到 10ml 11, 12-(9, 10-二氢-9, 10-乙撑蒽)二(缩 2, 4-二甲基萘胺)配体 (270mg, 0.5mmol) 的二氯甲烷溶液中,室温搅拌 6 小时,析出沉淀,过滤用乙醚洗涤后干燥得到深红色粉末固体,产率为 87%。元素分析 ($\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Ni}$):C, 63.28;H, 4.25;N, 3.69;实验值(%):C, 63.42;H, 4.56;N, 3.92。

[0073] 3. 10atm 乙烯聚合:将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6hrs,趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。加入 7.6mg($10\mu\text{mol}$) 配合物 2 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500ml 的己烷,再加入 6.5ml 甲基铝氧烷 (MMAO) (1.53mol/l 的甲苯溶液),使 $Al/Ni = 1000$ 。在 90℃下,保持 10atm 的乙烯压力,剧烈搅拌反应 30min。用 5% 盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯,聚合活性为 $4.72 \times 10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

[0074] 实施例 4

[0075] 本实施例配合物如结构式 (II) 所示,其中 R^4 、 R^8 为二苯甲基, R^3 、 R^7 、 R^9 为氢, X 为 Br。

[0076] 1) 配体的制备:11, 12-(9, 10-二氢-9, 10-乙撑蒽)二(缩 2-二苯甲基萘胺): 9, 10-二氢-9, 10-乙撑蒽-11, 12-二酮 (1.82g, 7.8mmol) 和 2-二苯甲基萘胺 (5.38g, 17.4mmol), 0.5g 对甲苯磺酸为催化剂,在 100mL 甲苯中回流 1 天,过滤后除去溶剂,剩余物用二氯甲烷溶解,过碱性氧化铝柱子,用石油醚/乙酸乙酯 (20:1) 淋洗,分离得到产物,除去溶剂得到黄色固体,产率为 30%。 ^1H NMR(CDCl_3 , δ , ppm): 4.88(s, 2H), 5.32(s, 2H), 7.05-7.35(m, 34H), 7.60-7.70(m, 6H)。

[0077] 2) 配合物 4 的制备: 溴化 [11, 12-(9, 10-二氢-9, 10-乙撑蒽)二(缩 2-二苯甲基萘胺)] 合镍(II): 将 10ml (DME)NiBr₂ (155mg, 0.5mmol) 的二氯甲烷溶液滴加到 10ml 11, 12-(9, 10-二氢-9, 10-乙撑蒽)二(缩 2-二苯甲基萘胺)配体 (408mg, 0.5mmol) 的二氯甲烷溶液中, 室温搅拌 6 小时, 析出沉淀, 过滤用乙醚洗涤后干燥得到深红色粉末固体, 产率为 87%。元素分析 (C₆₂H₄₄Br₂N₂Ni): C, 71.91; H, 4.28; N, 2.71; 实验值 (%): C, 71.46; H, 4.63; N, 2.52。

[0078] 3) 10atm 乙烯聚合: 将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6hrs, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。加入 10.4mg (10 μmol) 配合物 4 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500ml 的己烷, 再加入 6.5ml 甲基铝氧烷 (MMAO) (1.53mol/l 的甲苯溶液), 使 Al/Ni = 1000。在 90℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 5% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 聚合活性为 $3.27 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

[0079] 实施例 5

[0080] 本实施例配合物如结构式 (III) 所示, 其中 R¹¹ 为苯基, R¹⁰ 为甲基, X 为 Br。

[0081] 1) 配体的制备: 11, 12-(9, 10-二氢-9, 10-乙撑蒽)二(缩 2, 6-二(二苯甲基)-4-甲基苯胺): 9, 10-二氢-9, 10-乙撑蒽-11, 12-二酮 (2.10g, 9.0mmol) 和 2, 6-二(二苯甲基)-4-甲基苯胺 (8.66g, 19.7mmol), 0.5g 对甲苯磺酸为催化剂, 在 100mL 甲苯中回流 1 天, 过滤后除去溶剂, 剩余物用二氯甲烷溶解, 过碱性氧化铝柱子, 用石油醚/乙酸乙酯 (20:1) 淋洗, 分离得到产物, 除去溶剂得到黄色固体, 产率为 36%。¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 2.15 (s, 6H), 4.95 (s, 2H), 5.34 (s, 4H), 6.70 (s, 4H), 6.97 (d, J = 6.9Hz, 8H), 7.06 (d, J = 7.4Hz, 8H), 7.12-7.35 (m, 32H)。

[0082] 2) 配合物 9 的制备: 溴化 [11, 12-(9, 10-二氢-9, 10-乙撑蒽)二(缩 2, 6-二异丙基苯胺)] 合镍(II): 将 10ml (DME)NiBr₂ (506mg, 1.6mmol) 的二氯甲烷溶液滴加到 10ml 11, 12-(9, 10-二氢-9, 10-乙撑蒽)二(缩 2, 6-二(二苯甲基)-4-甲基苯胺)配体 (1723mg, 1.6mmol) 的二氯甲烷溶液中, 室温搅拌 6 小时, 析出沉淀, 过滤用乙醚洗涤后干燥得到深红色粉末固体, 产率为 88%。元素分析 (C₈₂H₆₄Br₂N₂Ni): C, 76.00; H, 4.98; N, 2.16; 实验值 (%): C, 76.27; H, 5.24; N, 2.52。

[0083] 3) 10atm 乙烯聚合: 将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6hrs, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。加入 12.96mg (10 μmol) 配合物 9 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500ml 的己烷, 再加入 6.5ml 甲基铝氧烷 (MMAO) (1.53mol/l 的甲苯溶液), 使 Al/Ni = 1000。在 90℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min。用 5% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 聚合活性为 $5.21 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

[0084] 实施例 6

[0085] 本实施例配合物如结构式 (II) 所示, 其中 R⁴、R⁸ 为甲基, R³、R⁷、R⁹ 为氢, X 为 Cl。

[0086] 1) 配合物 11 的制备: 氯化 [11, 12-(9, 10-二氢-9, 10-乙撑蒽)二(缩 2-甲基萘胺)] 合镍(II): 将 10ml (DME)NiCl₂ (352mg, 1.6mmol) 的二氯甲烷溶液滴加到 10ml 11, 12-(9, 10-二氢-9, 10-乙撑蒽)二(缩 2-甲基萘胺)配体 (820mg, 1.6mmol) 的二氯甲烷溶液中, 室温搅拌 6 小时, 析出沉淀, 过滤用乙醚洗涤后干燥得到橙红色粉末固体, 产率为 87%。元素分析 (C₃₈H₂₈Cl₂N₂Ni): C, 71.06; H, 4.39; N, 4.36; 实验值 (%): C, 71.32; H, 4.88; N, 4.24。

[0087] 2) 10atm 乙烯聚合:将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6hrs,趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。加入 6.4mg ($10 \mu\text{mol}$) 配合物 11 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500ml 的己烷,再加入 6.5ml 甲基铝氧烷 (MMAO) (1.53mol/l 的甲苯溶液),使 $Al/Ni = 1000$ 。在 80℃下,保持 10atm 的乙烯压力,剧烈搅拌反应 30min。用 5% 盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯,聚合活性为 $5.20 \times 10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

[0088] 实施例 7

[0089] 本实施例配合物如结构式 (II) 所示,其中 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 为甲基, R^9 为氢,X 为 Cl。

[0090] 1) 配合物 12 的制备:氯化 [11, 12-(9, 10-二氢-9, 10-乙撑蒽)二(缩 2, 4-二甲基萘胺)] 合镍 (II) (1):将 10ml (DME) $NiCl_2$ (352mg, 1.6mmol) 的二氯甲烷溶液滴加到 10ml 11, 12-(9, 10-二氢-9, 10-乙撑蒽)二(缩 2, 4-二甲基萘胺)配体 (864mg, 1.6mmol) 的二氯甲烷溶液中,室温搅拌 6 小时,析出沉淀,过滤用乙醚洗涤后干燥得到橙红色粉末固体,产率为 90%。元素分析 ($C_{40}H_{32}Cl_2N_2Ni$):C, 71.67;H, 4.81;N, 4.18;实验值(%):C, 71.87;H, 5.02;N, 3.88。

[0091] 2) 10atm 乙烯聚合:将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6hrs,趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。加入 6.7mg ($10 \mu\text{mol}$) 配合物 12 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500ml 的己烷,再加入 6.5ml 甲基铝氧烷 (MMAO) (1.53mol/l 的甲苯溶液),使 $Al/Ni = 1000$ 。在 80℃下,保持 10atm 的乙烯压力,剧烈搅拌反应 30min。用 5% 盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯,聚合活性为 $3.22 \times 10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

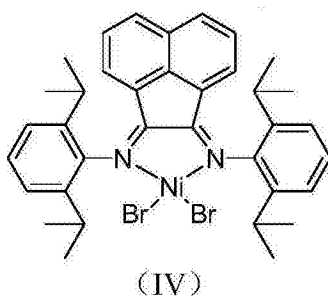
[0092] 实施例 8

[0093] 10atm 乙烯聚合:将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6hrs,趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。加入 7.3mg ($10 \mu\text{mol}$) 配合物 1 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500ml 的己烷,再加入 6.5ml 甲基铝氧烷 (MMAO) (1.53mol/l 的甲苯溶液),使 $Al/Ni = 1000$, 10ml 己烯。在 80℃下,保持 10atm 的乙烯压力,剧烈搅拌反应 30min。用 5% 盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯,聚合活性为 $5.27 \times 10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

[0094] 对比例 1

[0095] 10atm 乙烯:将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6hrs,趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。加入 7.2mg ($10 \mu\text{mol}$) 对比催化剂 A (其结构如式 (IV)) 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500ml 的己烷,再加入 6.5ml 甲基铝氧烷 (MMAO) (1.53mol/l 的甲苯溶液),使 $Al/Ni = 1000$, 10ml 己烯。在 90℃下,保持 10atm 的乙烯压力,剧烈搅拌反应 30min。用 5% 盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯,聚合活性为 $0.08 \times 10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

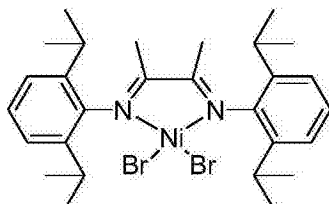
[0096]



[0097] 对比例 2

[0098] 10atm 乙烯：将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃ 连续干燥 6hrs，趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。加入 6.2mg ($10 \mu\text{mol}$) 对比催化剂 B (其结构如式 (V)) 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500ml 的己烷，再加入 6.5ml 甲基铝氧烷 (MMAO) (1.53mol/l 的甲苯溶液)，使 $Al/Ni = 1000$ ，10ml 己烯。在 90℃ 下，保持 10atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 30min。用 5% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯，聚合活性为 $0.02 \times 10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。

[0099]



式 (V)

[0100] 表 1

[0101]

实施 例	配合物	1-己 烯/ml	活性 /(10^6g/molcat.h)	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n
实施例 1	1	0	8.62	6.02	3.78
实施例 2	1	0	6.28	3.44	2.62
实施例 3	2	0	4.72	4.20	2.81
实施例 4	4	0	3.27	3.88	2.27
实施例 5	9	0	5.21	6.42	2.24
实施例 6	11	0	5.20	5.26	3.02
实施例 7	12	0	3.22	3.29	2.26
实施例 8	1	10	5.27	4.24	3.43
对比例 1	A	0	0.08	0.12	2.18
对比例 2	B	0	0.02	0.40	2.04

[0102] 由表 1 可以看出，相对于对比例 1 和 2 的配合物，使用本发明的金属配合物作为主催化剂使用时，在高温聚合条件下聚合活性要高很多，所得聚合物的分子量明显高于对比例所得聚合物。