〔19〕中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1057060A

〔12〕发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91103556.7

[51] Int.Cl[5]

C08G 67/02

〔43〕 公开日 1991年12月18日

[22]申请日 91.5.29

[30]优先权

[32]90.6.1 [33]NL [31]9001255

[71]申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 约翰斯·A·范布罗霍万

韦伯兰·A·米德玛

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 任宗华

说明书页数: 7 附图页数:

[54]发明名称 一氧化碳与烯属不饱和化合物的聚合物的制备方法

[57]摘要

制备一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物聚合物的方法，其特征是在氢气以及一种或多种非质子传递的，沸点低于125℃的极性稀释剂(共聚物不溶于或基本不溶于该稀释剂中)的存在下，使单体与合适的催化剂接触。

权　利　要　求　书

1．一种制备一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的聚合物的方法，其特征在于，在高温高压下，在氢气以及一种或多种沸点低于125℃的非质子传递的极性稀释剂（聚合物不溶或基本不溶于该稀释剂）的存在下，使单体与一种CO／烯烃共聚合催化剂接触。

2．根据权利要求1的方法，其特征在于甲基乙基酮或四氢呋喃用作非质子传递的极性稀释剂。

3．根据权利要求1或2的方法，其特征在于聚合在1至50巴的氢气分压下进行。

4．根据权利要求1－3中一项或多项权利要求的方法，其特征在于催化剂是一种组合物，含有Ⅷ族金属，和一个至少含有两个含P－，N－和／或S－的齿状配位体，通过该齿状配位体，可以与Ⅷ族金属形成配合物。

5．根据权利要求4的方法，其特征在于以羧酸盐，例如乙酸盐的形式将Ⅷ族金属掺入到催化剂组合物中。

6．根据权利要求4或5的方法，其特征在于催化剂组合物含有钯作为Ⅷ族金属，以及通式为$(R^1)_2P-R-P(R^1)_2$的磷二齿配位体作为齿状配位体，其中R^1代表任选的极性配位基的烃基，R代表二价有机桥连基，在桥上至少含有两个碳原子，磷二齿配位体的用量是0．5－2mol／克原子的Ⅷ族金属。

7．根据权利要求4－6中一项或多项权利要求的方法，其特征在于催化剂组合物另外含有PKa小于4的酸阴离子，酸阴离子的用量是1－100mol／克原子的Ⅷ族金属。

8．根据权利要求1－7中一项或多项权利要求的方法，其特征在于，如乙烯或乙烯与另一种烯属不饱和烃，例如丙烯的混合物，作为烯属不饱和化合物。

9．根据权利要求4－8中一项或多项权利要求的方法，其特征在于，聚合在25－150℃的温度下及2－150巴的压力下进行，烯属不饱和化合物对一氧化碳的摩尔比以10：1至1：10为宜，对每摩尔要聚合的烯属不饱和化合物，所用的催化剂组合物含有10^{-7}－10^{-8}克原子的Ⅷ族金属。

说　　明　　书

一氧化碳与烯属不饱和化合物的聚合物的制备方法

本发明涉及一种制备一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的聚合物的方法。

众所周知，一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的线性共聚物，在该聚合物中，一方面来源于一氧化碳的单元和另一方面来源于烯属不饱和化合物的单元基本上是以交替的方式排列的。这种聚合物是在一种或多种沸点低于125℃，聚合物不溶或基本不溶的质子传递极性稀释剂存在下，使单体在高温高压下与一种CO／烯烃共聚合催化剂接触制得的。例如，一种合适的催化剂组合物包括一种Ⅷ族金属化合物和一个至少含有两个P－，N－和／或S－的齿状配位体，其结果使齿状配位体能与Ⅷ族金属发生配合。

关于聚合所用的质子传递（Protic）极性稀释剂，优选的是低级脂肪醇，例如甲醇，因为观察到在这类稀释剂中，上述的催化剂组合物导致最高的反应速率。沸点低于125℃的非质子传递液体，例如丙酮和四氢呋喃，总是被认为不适于此目的，因为在这些液体中反应速率较低。

甲醇这样的质子传递（Protic）溶剂用作稀释剂，并非总是合乎要求的，于是，本申请进一步研究了有关非质子稀释剂用于上述聚合反应的可能性。现已发现，当在H_2存在下进行聚合时，在沸点低于125℃的非质子传递极性液体中的催化剂组合物的活性可大大增加。考虑到已建立的现有的聚合物制备的早期研究，这个发现是令人惊奇的，即当在用作稀释剂的甲醇中进行聚合时，氢气的存在对反应速率没

有影响。

因此，本专利申请涉及一种制备一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的聚合物的方法，其特征在于，在高温高压下，在氢气以及一种或多种沸点低于125℃的非质子传递极性稀释剂（在该稀释剂中聚合物不溶或几乎不溶）的存在下，使单体与一种CO／烯烃共聚合催化剂接触。

在本发明的方法中，可以用作稀释剂的，沸点在125℃以下的非质子传递极性液体的例子是，脂肪族酮，例如丙酮和甲基乙基酮，脂肪族羧酸酯，例如乙酸甲酯，乙酸乙酯和丙酸甲酯，以及环酯类，例如四氢呋喃和二噁烷。当采用甲基乙基酮或四氢呋喃作为非质子传递极性液体时，得到了非常有利的结果。

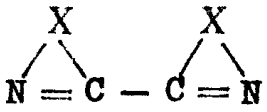
本发明的方法是在氢气存在下进行的。该方法最好是在氢气分压为1至50巴之间进行，特别优选的是在3至25巴之间进行。

涉及的CO／烯属共聚合催化剂，可以是任何一种催化剂或催化剂组合物，它对一氧化碳与烯属不饱和化合物发生共聚作用生成线性交替聚合物是有效的。非常合适的催化剂是一种催化剂组合物，它含有Ⅷ族金属和一种至少含有两个P－，N－和／或S－的齿状配位体，通过该齿状配位体，可以与Ⅷ族金属形成配合物。

在本专利申请中，Ⅷ族金属可理解为贵金属Ru，Rh，Pd，Os，Ir，和Pt，以及铁族金属Fe，Co，和Ni。在本发明的方法中所用的催化剂组合物中，Ⅷ族金属优选自Pd，Ni，和Co。特别优选Pd作为该Ⅷ族金属。优选地，以羧酸盐，特别是乙酸盐的形式将Ⅷ族金属掺入到催化剂组合物中。

当在催化剂组合物中使用氮的齿状配位体时，优选二齿配位体，

通式如下：



其中X代表一个有机桥连基，在该桥上含有3或4个原子，其中至少两个是碳原子，例如2，2'—二吡啶，和1，10—菲咯啉。当在催化剂组合物中使用硫的二齿配位体时，优选的是通式为$R^1S-R-SR^1$的二齿配位体，这里的R^1是任选的极性取代的烃基，R是二价有机桥连基，在桥上至少含有两个碳原子，例如1,2—二〔乙硫基〕乙烷，和顺式—1，2—二〔苯甲硫基〕乙烷。优选的是在催化剂组合物中，含有磷齿状配位基，特别是通式为$(R^1)_2P-R-P(R^1)_2$的二齿配位体，其中R和R^1具有前面所给定的定义。进一步优先选用的是这样的含磷齿状配位基，其中R'代表一个芳香基在与该芳基相连的磷原子的邻位上，至少含有一个烷氧取代基。一种非常适合于本发明目的的化合物是1，3—二〔二(2—甲氧苯基)膦基〕丙烷。如果在催化剂组合物中使用含氮或硫二齿配位体，其用量优选的是0.5—100mol／克原子的Ⅷ族金属。特别优选的是1—50mol／克原子的Ⅷ族金属。如果用含磷二齿配位体，用量为，优选的是0.5—2mol／克原子的Ⅷ族金属，特别优选的是0.75—1.5mol／克原子的Ⅷ族金属，除了Ⅷ族金属和齿状配位基，本发明方法所用的催化剂组合物包括一种PKa小于4的酸的阴离子，特别是一种PKa小于2的酸阴离子。这种PKa小于2的合适的酸的例子是磺酸，例如对一甲苯磺酸，以及卤代羧酸，例如三氟乙酸。PKa小于4的酸阴离子可以以

酸和／或盐，例如铜盐或镍盐的形式掺入到催化剂组合物中。催化剂组合物中阴离子的用量，优选的是1－100mol／克原子的Ⅷ族金属，特别优选的是2－50mol／克原子的Ⅷ族金属。除了作为单独的组份加入之外，PKa小于4的酸阴离子也可以存在于催化剂组合物中，例如，因为采用了三氟乙酸钯或对一甲苯磺酸钯作为Ⅷ族金属化合物。

为了提高催化剂组合物的活性，可以外加1，4－苯醌。为此目的，1，4－苯醌和1，4－萘醌非常适宜。1，4－苯醌的用量，优选的是5－5，000mol／克原子的Ⅷ族金属，特别优选的是10－1，000mol／克原子的Ⅷ族金属。

相应于本发明的烯属不饱和化合物可以与一氧化碳聚合，仅仅由碳，氢原子组成的化合物、以及除了碳、氢原子之外，还含有一个或多个杂原子的化合物也是可用的。本发明的方法优选地应用于制备一氧化碳与一种或多种烯属不饱和烃的聚合物。合适的烃单体的例子是，乙烯，丙烯，丁烯－1，己烯－1，辛烯－1，苯乙烯，环戊烯，降冰片烯，和二环戊二烯。本发明的方法特别适合于制备一氧化碳与乙烯的共聚物，以及适合于制备一氧化碳与乙烯和另外的烯属不饱和烃，特别是丙烯的三元共聚物。

本发明方法中所用的催化剂组合物的用量，可以在很宽的范围内变化。对于每摩尔要聚合的烯属不饱和化合物，催化剂组合物的用量优选的是含有10^{-7}－10^{-3} mol的Ⅷ族金属，特别优选的是含有10^{-6}－10^{-4} mol的Ⅷ族金属。

聚合物制备最好是在25－150℃的温度和2－150巴的压力下进行，特别优选的是在30－130℃和5－100巴的压力下

进行。烯属不饱和化合物相对于一氧化碳的摩尔比，优选的是10：1—1：10，特别优选的是5：1—1：5。

现在将借助下列实施例来说明本发明：

实施例1

一种一氧化碳／乙烯共聚物制备如下。在一个带有搅拌装置的，容量为1.25l的高压釜中，加入600ml甲基乙基酮。当釜中的物料升温至90℃时，加压通入11巴的一氧化碳和38巴的乙烯。

接着向高压釜中加入催化剂组合物溶液，其组成为：

5ml的丙酮

10mmol的乙酸钯

200mmol的三氟乙酸，以及

10.5mmol的1，3—二〔二(2—甲氧苯基)膦基〕—丙烷。

通过注入1：1的一氧化碳／乙烯混合物来维持高压釜中的压力。在18小时后，通过冷至室温，使聚合终止并卸压。过滤共聚物，用甲基乙基酮洗涤并干燥。得到65克共聚物。反应速率是0.4Kg共聚物／g钯小时。

实施例2

基本上用与实施例1相同的方法制备一种一氧化碳／乙烯共聚物，但是有下述差别：

a)通入34巴，而不是38巴乙烯到高压釜中，另外还有5巴氢气。

b)所用的催化剂组合物溶液的组成为：

2 m l 的丙酮

5 m m o l 的乙酸钯

1 0 0 m m o l 的三氟乙酸，以及

5 . 2 5 m m o l 的1，3 —二〔二（2 —甲氧苯基）膦基〕一丙烷，以及

c ）反应时间是7小时而不是1 8小时。产量为9 8 . 7 g 共聚物。反应速率是2 . 8Kg共聚物／g 钯 . 小时。

实施例3

基本上用与实施例1相同的方法制备一种一氧化碳／乙烯共聚物，但是有下述差别：

a ）在高压釜中加入 6 0 0 m l 四氢呋喃，而不是甲基乙基酮。

b ）反应时间是2 0 小时，而不是1 8 小时，以及

c ）共聚物用四氢呋喃，而不是用甲基乙基酮洗涤。

产量是4 0 g 共聚物。反应速率是0 . 2Kg共聚物／g 钯 . 小时。

实施例4

基本上用与实施例2相同的方法制备一种一氧化碳／乙烯共聚物，但是有下述差别：

a ）将 6 0 0 m l 四氢呋喃，而不是甲基乙基 酮加入到高压釜中，

b ）反应时间是1 0 小时，而不是 7小时，以及

c ）共聚物用四氢呋喃，而不是用甲基乙基酮洗涤。

产量是1 0 0 g 共聚物。反应速率是2Kg共聚物／（g 钯 . 小时）。

在实施例 1 — 4 中，实施例 2 和 4 符合本发明。在这些实施例中，聚合反应是在氢气和一种沸点低于 1 2 5 ℃的非质子传递极性液体存在下完成的，实施例 1 和 3 超出了本发明的范围，但也包括在本专利申请中用于比较。在这些实施例中，尽管进行该聚合反应采用了非质子传递极性液体，但是不存在氢气。分别比较实施例 2 和 4 与实施例 1 和 3 所获得的结果，即可清楚地看出，在氢气存在下进行本发明的聚合反应时的反应速率受到有利影响。在氢气存在下进行聚合，所获得的反应速率比不存在氢气时高 7 至 1 0 倍。

借助于核磁共振分析，已经发现实施例 1 — 4 所制备的一氧化碳／乙烯共聚物，是由线性链所组成的，其中一方面来源于一氧化碳的单元和另一方面来源于乙烯的单元是交替存在的。