



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 87108013.3

[51]Int.Cl⁵

C08G 67/02

[45]授权公告日 1994年2月2日

[24]颁证日 93.11.21

[21]申请号 87108013.3

[22]申请日 87.11.25

[30]优先权

[32]86.11.27[33]NL[31]8603015

[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 伊特·得伦特

[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 王杰 张元忠

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 新型聚合物的制备方法

[57]摘要

一氧化碳与至少两种烯属不饱和有机化合物制成的新型聚合物,其特征在於:

a,它们是通过一氧化碳与一种或多种烯属不饱和和烃(A)和一种或多种含有直接与羰氧基连接的可聚合 >C=C< 基的羧酸酯(B)进行聚合而制得,

b,它们具有线型结构,

c,它们由通式为 $-\text{CO}-\text{(A')}-$ 的单元和通式为 $-\text{CO}-\text{(B')}-$ 的单元所组成,式中A'和B'分别代表来自所用的A单体和B单体的单体单元,和

d,聚合物中每一 $-\text{CO}-\text{(B')}-$ 单元含有10—400个 $-\text{CO}-\text{(A')}-$ 单元。

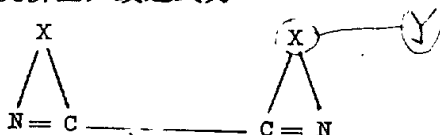
权利要求书

1. 通过使一氧化碳与一种或多种 α -烯属不饱和化合物在基于下列组分的催化剂组合物存在下发生聚合反应来制备一氧化碳与一种或多种 α -烯属不饱和化合物的聚合物的方法:

a) 钨化合物

b) pKa 值低于 6 的酸阴离子, 和

c) 一种通式为 $R_6R_7P-R-PR_8R_9$ 的磷二齿配位体, 其中 R_6-R_9 为相似或不相似的可被或不可被极性基团取代的烃基, 而 R 为含至少两个桥碳原子的二价有机桥基, 或通式为



的氮二齿配位体, 式中 X 和 Y 代表桥上含 3—4 个原子, 其中至少有两个是碳原子的相似或不相似的桥基,

其特征在于所述的一种或多种 α -烯属不饱和化合物含有一种或多种通式为 $(CH_2=CR_1)-(CH_2)_n-G$ 化合物 (D), 其中 n 为小于 10 的整数, G 为单价极性基团, 它选自 $-OR_2$, $-COR_2$, $-COOR_2$, $-OCOR_2$, $-CON(R_2)(R_4)$, $-N(R_2)COR_4$, $-OPO(R_3)(OR_2)$, $-PO(OR_2)(OR_4)$, $-CN$ 与卤原子以及视具体情况而存在的一种或多种化合物 A $(CH_2=CR_1)-R_2$, 其中 R_1 , R_2 和 R_4 代表氢原子和 / 或单价烃基, R_3 代表烃基, 如此制得的聚合物具有线性结构, 可由通式为 $-CO-(D')-$ 并且可视具体情况由通式为 $-CO-(A')-$ 的单体链节所构成, 其中 A' 和 D' 分别代表起源于单体 A 和 D 的单体链节。

2. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于极性基团 G 选自 $-OH$, $-COOH$, $-COOCH_3$, $-OCOCH_3$ 和 $-Cl$ 。

3. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于化合物 D 选自 10-十一碳烯醇, 10-十一碳烯酸, 10-十一碳烯酸甲酯, 醋酸烯丙酯和 6-氯己烯-1。

4. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于化合物 A 为乙烯。

$-R^2$ 的其中 R_1 和 R_2 是氢原子和 / 或烃基的聚合物, 包含用作官能团的羰基。所以, 它们通常被视为聚酮。通过化学反应这些羰基至少可部分地转化为许多其它官能团。这种化学改性会导致聚合物的性质发生变化, 从而使改性的聚合物适用于原聚合物不很适用或完全不适用的场合。完成聚合物改性所需的化学反应的实例有: 在氨存在下通过催化加氢使原聚合物转化为聚胺, 通过催化加氢使其转化为多元醇, 通过与酚缩合使其转化为多酚以及在硫化氢存在下通过催化加氢使其转化为多硫醇。

在一氧化碳与通式 $(CH_2=CR_1)-R_2$ (为简便起见视其为 A) 的化合物所形成的聚合物中, 高分子量的线型交替聚合物是由通式为

$-CO-(A')-$ 的链节所构成, 其中 A' 代表起源于单位 A 的单位链节, 它们构成了特殊的一类。这种聚合物可通过采用基于下述组分的催化剂组合物制备:

a) 一种钨化合物

b) 一种其 pKa 值低于 6 的酸阴离子, 以及

c) 一种磷二齿配位体或一种氮二齿配位体, 二齿配位体满足一定的结构要求。

近来的研究结果表明, 将除了一氧化碳和一种或多种单体 A 外, 还有少量的一种或多种单体 B 的制备聚合物的单体混合物导入这些聚合物中, 可使其得到化学改性, 其中单体 B 由下列通式代表的化合物构成:

$(CH_2=CR_1)OCOR_3$, $(CH_2=CR_1)COOR_3$, $(CH_2=CR_1)OR_3$, $(CH_2=CR_1)N(R_2)COR_4$, $(CH_2=CR_1)CON(R_2)(R_4)$, $(CH_2=CR_1)OPO(R_3)(OR_5)$ 以及 $(CH_2=CR_1)PO(OR_3)(OR_5)$, 其中 R_1 和 R_2 的定义如上所述, 而 R_3 和 R_5 为烃基而 R_4 为氢原子或烃基。

使用上述催化剂组合物和单体混合物, 则在制得的聚合物中具有通式为 $-CO-(A')-$ 和 $-CO-(B')-$ 的链节, 其 B' 代表起源于单体 B 的单体链节。

根据所用的单体 B 的性质, 在所制得的聚合物中除含有原有的羰基外, 还含有羰氧基, 醚、酰胺或磷酸酯基。在上述化学改性过程中, 存在于聚合物中的羰基至少部分地转化为其它官能团, 也就是说, 这种化学改性发生在聚合之后, 与此不同的是, 使用作为共聚单体的 B 型单体便可认为化学

一氧化碳与一种或多种通式为 $(CH_2=CR_1)$

改性进行于聚合反应之中，与羰基相同，通过聚合后的化学反应，羰氧基，醚，酰胺和磷酸酯基可至少部分地转化为许多其它的官能团。

当使用上述钨/二齿配位体催化剂组合物时，只会有少量的单体 B 结合在聚合物中，并且/或其反应速率相当低。借助于这些催化剂组合物制备一氧化碳与单体 B 的共聚物，这一尝试至今尚未成功。同样，通过使一氧化碳与单体 A 及一种与单体 B 相同且具有直接与基团 $(\text{CH}_2=\text{CR}_1)$ 相连接的极性基团的极性单体（如氯乙烯或丙烯腈）相聚合，来制备含有上述基团以外的其它极性基团的三元共聚物，也尚未成功。

进一步的研究结果表明，在使用上述钨/二齿配位体催化剂组合物来聚合一氧化碳与极性单体的过程中，极性单体内极性基团占据的相对于 $(\text{CH}_2=\text{CR}_1)$ 基团的位置是十分重要的。业已发现，在制备一氧化碳与单体 A 及一种极性单体的三元共聚物过程中，所使用的极性单体在基团 $(\text{CH}_2=\text{CR}_1)$ 与极性基团之间有一个二价桥烃基，这种情况与使用其中的极性基团连接在基团 $(\text{CH}_2=\text{CR}_1)$ 上的极性单体 B 相比，具有较高的反应速率和/或制取极性单体含量较高的聚合物。人们进一步发现，对于制备一氧化碳与单体 A 及一种具有单价极性基团（该基团通过二价桥烃基与 $(\text{CH}_2=\text{CR}_1)$ 基团相连接）的极性单体的聚合物来说，不仅含有羰氧基，醚，酰胺及磷酸酯基（它们作为极性基团存在于单体 B 中）的极性单体是适用的，而且在一般情况下，具有至少包含一个氧，氮，磷和/或卤素原子的单价极性基团的单体同样适用。简便起见，可将具有基团 $(\text{CH}_2=\text{CR}_1)$ 基团（该基团通过一个二价桥烃基连接在一个含有至少一个氧，氮，磷和/或卤素原子的单价极性基团上），于下文中称作 D。最后，人们还发现，与使用单体 B 所不同的是，单体 D 可用来与一氧化碳制备由通式为 $-\text{CO}- (\text{D}') -$ 链节所构成的线型共聚物，其中 D' 代表起源于单体 D 的单元链节。如果除了一氧化碳及一种或多种单体 D 外，用来制备聚合物的单体混合物还包括一种或多种单体 A 的话，便可获得由通式为 $-\text{CO}- (\text{D}') -$ 的链节及通式为 $-\text{CO}- (\text{A}') -$ 的链节构成的线型聚合物。与存在于单体 B 制得的聚合物中的极性基团相同，存在于由单体 D 制得的聚合物

中的极性基团经过聚合反应后的化学反应便可转化为各种其它官能团。

本发明提供一氧化碳与一种或多种 α -烯属不饱和化合物的新型聚合物，其特征在于：

a) 通过含有一种通式为 $(\text{CH}_2=\text{CR}_1)$ 基团的一种或多种化合物 (D) 的聚合来制备，其中 $(\text{CH}_2=\text{CR}_1)$ 基团借助于一个二价桥烃基与一个至少含有一个氧、氮、磷和/或卤素原子的单价极性基团相连接，或视具体情况决定是否与一种或多种通式为 $(\text{CH}_2=\text{CR}_1)-\text{R}_2$ 的化合物 (A) 相联接，式中 R_1 和 R_2 代表氢原子和/或单价烃基。

b) 具有线性结构，

c) 由通式为 $-\text{CO}- (\text{D}') -$ ，或可由通式为 $-\text{CO}- (\text{A}') -$ 的链节所构成，其中 A' 和 D' 分别代表起源于单体 A 和 D 的单元链节。

用于制备本发明聚合物的适用的单体 D 含有作为二价桥烃基的基团 $-(\text{CH}_2)_n-$ ，其所含碳原子数以少于 15，尤其是以少于 10 为佳。适宜的存在于单体 D 中的单价极性基团的实例有 $-\text{OR}_2$ ， $-\text{COR}_2$ ， COOR_2 ， $-\text{OCOR}_2$ ， $-\text{CON}(\text{R}_2)$ (R_4)， $-\text{N}(\text{R}_2)\text{COR}_4$ ， $-\text{OPO}(\text{R}_3)(\text{OR}_2)$ ， $-\text{PO}(\text{OR}_2)(\text{OR}_4)$ ， $-\text{CN}$ 和卤素。使用单体 D，尤其是使用以下列基团之一作为单价极性基团的单体 D，可产生良好的结果，这些基团是 $-\text{OH}$ ， $-\text{COOH}$ ， $-\text{COOCH}_3$ ， $-\text{OCOCH}_3$ 和 $-\text{Cl}$ 。

用于制备聚合物的起始混合物最好是除了一氧化碳外只含有一种单体 D。也可以使用单体 A 制备聚合物，此时，所使用的起始单体混合物最好是除了一氧化碳及一种单体 D 外只含有一种单体 A。除了一种或多种单体 D 以及视具体情况而存在的一种或多种单体 A 以外，如果需要，单体混合物中还可含有一种或多种其它单体，如单体 B。所用的单体 A 以含碳原子数少于 10 为佳。这种单体 A 的实例有乙烯，丙烯，丁烯-1，戊烯-1，己烯-1，辛烯-1，苯乙烯，对甲基苯乙烯，对乙基苯乙烯。作为单位 A，以使用乙烯为佳。

其中极性基团为 $-\text{OR}_2$ 的单体 D 的实例有 10-十一碳烯醇和甲基-(10-十一碳烯基)醚。

其中极性基团为 $-\text{COR}_2$ 的单体 D 的实例为 4-戊酸醇和甲基-(4-丁烯基)酮。

极性基团为 $-\text{COOR}_2$ 的单体 D 的实例为 10-

十一碳烯酸及其甲酯。

极性基团为 $-\text{OCOR}_2$ 的单体 D 的实例为乙酸烯丙酯和(10-十一碳烯基)乙酸酯。

极性基团为 $-\text{CON}(\text{R}_2)(\text{R}_4)$ 的单体 D 的实例为 4-戊烯酸的 N, N-二甲基酰胺。

极性基团为 $-\text{N}(\text{R}_2)\text{COR}_4$ 的单体 D 的实例为 N-(3-丁烯基)乙酰胺和 N-甲基, N-(3-丁烯基)乙酰胺。

极性基团为 $-\text{OPO}(\text{R}_3)(\text{OR}_2)$ 或 $-\text{PO}(\text{OR}_2)(\text{OR}_4)$ 的实例有甲基磷酸的甲酯、烯丙酯和 3-丁烯基磷酸的二甲酯。

极性基团为 $-\text{CN}$ 的单体 D 的实例为 6-氰基己烯-1 和 9-氰基壬烯-1。

极性基团为卤素原子的单体 D 的实例为 5-氯戊烯-1 和 6-氯己烯-1。

根据本发明制备的新型聚合物为一氧化碳与选自 10-十一碳烯醇和 10-十一碳烯酸甲酯的单体 D 形成的共聚物、和一氧化碳和乙烯与选自下列一种单体所形成的三元共聚物。这些物质有 10-十一碳烯酸, 乙酸烯丙酯, 10-十一碳烯酸甲酯, 10-内癸基醇和 6-氯己烯-1。

如上所述, 根据所使用的单体 D 的特性, 本发明的聚合物具有可通过化学改性而至少部分地转变为其它官能团的官能团。

在聚合物制备过程中, 若所用单体 D 中的极性基团为 $-\text{OR}$, 则会使得聚合物中的官能团为醇或醚基。加热具有醚基的聚合物会导致分离出醇, 从而在聚合物侧链上形成 $\text{C}=\text{C}$ 基。

若所用单体 D 中的极性基团为 $-\text{COR}_2$, 则聚合物的官能团为醛或酮基。通过还原反应, 醛基和酮基可以转化为醇基, 通过氧化反应可将醛基转化为羧酸基团。

在聚合物制备过程中, 如果所用的单体 D 的极性基团为 $-\text{COOR}_2$, 则所得到的聚合物的官能团为羧酸基或羧酸酯基。通过使这种聚合物参加皂化的反应可将这些官能团转化为羧酸基。

在聚合物制备过程中, 如果所用的单体 D 的极性基团为 $-\text{CON}(\text{R}_2)(\text{R}_4)$ 或 $-\text{N}(\text{R}_2)\text{COR}_4$, 则所得到的聚合物的官能团为酰胺基。通过使采用单体 D (其中的极性基团为 $-\text{CON}(\text{R}_2)(\text{R}_4)$) 制备的聚合物进行水解, 可使酰胺转化为羧酸基团。通过, 使采用其极性基团为

$-\text{N}(\text{R}_2)\text{COR}_4$ 的单体 D 制备的聚合物进行水解可使酰胺基团转化为胺基。

采用其极性基团为 $-\text{OCOR}_2$ 的单体 D 可导致生成其官能团为羧酸酯基的聚合物, 通过使这些聚合物进行皂化反应可将这些基团转化为醇基。

使用其极性基团为 $-\text{OPO}(\text{R}_3)(\text{OR}_2)$ 的单体 D 可导致生成其官能团为磷酸酯基的聚合物。当使该聚合物进行水解反应时, 这些磷酸酯基便会转化为醇基。如果在聚合物制备过程中使用其极性基团为 $-\text{PO}(\text{OR}_2)(\text{OR}_4)$ 的单体 D, 则聚合物中官能团为磷酸基或磷酸酯基。通过使具有磷酸酯基的聚合物进行皂化反应, 可使这些基团转化为磷酸基。使用其极性基团为 $-\text{CN}$ 的单体 D 可导致生成其官能团为氰基的聚合物, 通过聚合物的水解可将这些氰基转化为酰胺基团, 而通过进一步的水解可使其转化为羧酸基团。如果在聚合物制备过程中使用其极性基团为卤素原子的单体 D, 则聚合物中的极性基团便是卤素原子。聚合物的水解可导致这些卤原子转化为醇基。自其官能团为卤原子的聚合物中分离出卤化氢可导致在聚合物侧链上产生 $\text{C}=\text{C}$ 基团。

上述物质的所有化学改性产物都包括在本发明的范围之内。

制备本发明的聚合物, 以使用上述含有磷或氮二齿配位体的催化剂组合物为佳。用作催化剂中组分 a) 的钡化合物以羧酸钡盐尤以醋酸钡为佳。

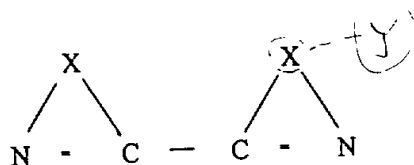
其 pKa 值低于 6 (于 18°C 水溶液中测定) 而其阴离子作为催化剂组分 b) 存在的酸的实例有无机酸如过氯酸, 硫酸, 磷酸和亚硝酸, 磺酸如 2-羧丙基-2-磺酸, 对-甲苯磺酸, 甲基磺酸和三氟甲基磺酸, 以及羧酸如三氟醋酸, 三氯醋酸, 二氯醋酸, 二氟醋酸, 酒石酸和 2, 5-二羧基苯甲酸。催化剂组合物以含 pKa 值低于 2 的酸阴离子, 尤其是以含有磺酸如对甲苯磺酸的阴离子或羧酸如三氟醋酸的阴离子作为组分 b) 为佳。催化剂组合物中的 b) 组分含量以每克原子钡中有 0.5 至 200 尤以 1.0 至 100 当量为佳。组分 b) 既可以酸的形式也可以盐的形式导入催化剂组合物中。适宜的盐类包括非贵重过渡金属盐类。当非贵重过渡金属盐类用作组分 b) 时, 以铜盐为佳。如果将组分 b) 以酸或非贵重过渡金属盐的形式用在催化剂组合物中, 则最好再加入一种醌作为组分 d) 从而增强催

化剂组合物的活性。1, 4-苯醌和 1, 4-萘醌非常适用于这一目的。也可视具体情况, 或是将组分 a) 与组分 b) 合并为一个化合物使用。这种化合物的实例有对甲苯磺酸钡。

用作催化剂组合物中组分 c) 的适宜的磷二齿配位体的通式为 $R_6R_7-P-R-P-R_8R_9$, 其中 R_6 , R_7 , R_8 和 R_9 代表可以或不可以被极性基团取代的相似或不相似的烃基, R 代表桥上至少含两个碳原子的二价有机桥基, 以其中 R_6-R_9 代表可以或不可以被极性基团取代的相似或不相似芳基的磷二齿配位体, 尤以其中至少一个芳基有至少一个处于磷邻位或对位的极性取代基的磷二齿配位体为佳。推荐使用的磷二齿配位体中的存在于基团 R_6-R_9 上的极性取代基还包括烷氧基, 尤以甲氧基为佳。推荐使用的还有其中 R_6-R_9 代表相似或不相似基团的, 其中二价有机桥基的桥上含 3 个碳原子的磷二齿配位体, 适宜的磷二齿配位体的实例为: 1, 3-双(二苯基-膦基)丙烷, 1, 3-双[二(4-甲基-苯基)膦基]丙烷, 1, 3-双[二(4-甲氧苯基)膦基]丙烷, 1, 3-双[二(2-甲氧苯基)膦基]丙烷, 1, 3-双[二(2, 4-二甲氧苯基)膦基]丙烷, 1, 3-双[二(2, 6-二甲氧苯基)膦基]丙烷, 1, 3-双[二(2, 4, 6-三甲氧苯基)膦基]丙烷。

催化剂组合物中的磷二齿配位体的用量以每摩尔钡化合物中 0.1-3, 尤以 0.75-2 摩尔为佳。

用作催化剂组合物中组分 c) 的适宜的氮二齿配位体的通式为



式中 X 和 Y 代表相似或不相似的桥基, 各自的桥上含有 3 至 4 个原子, 其中至少有两个是碳原子。在氮二齿配位体中, 桥基 X 和 Y 通过如式中所示的两个碳原子连接起来, 除了这条键以外, 桥基 X 和 Y 之间还有一个交接点, 如 1, 10-菲洛啉及其衍生物中的情形。如果除了碳原子外, 桥基 X 和 Y 的桥上还含有其它原子, 则以氮原子为佳。此外, 其中 X 和 Y 为相似的桥基的氮二齿配位体也是可取的。适宜的氮二齿配位体实例有 2, 2'-

二吡啶及其衍生物和 1, 10-菲洛啉及其衍生物。如果选用基于氮二齿配位体的催化剂组合物制备本发明的聚合物, 以选用 2, 2'-二吡啶或 1, 10-菲洛啉为佳。催化剂组合物中氮二齿配位体用量以每摩尔钡化合物中有 0.5-200, 尤以 1-50 摩尔为佳。

用来制备本发明聚合物的含二齿配位体的催化剂组合物的用量可在较宽的范围内变动, 就每摩尔待聚合的烯属不饱和化合物而言, 催化剂的用量以含 10^{-7} 至 10^{-3} , 尤以 10^{-6} 至 10^{-4} 克原子钡为佳。烯属不饱和有机化合物与一氧化碳的摩尔比以 10:1-1:5, 尤以 5:1-1:2 为佳。

采用含二齿配位体的催化剂制备本发明的聚合物的过程适宜在 20-200℃ 的温度和 1-200 巴的压力下进行, 尤以在 30-150℃ 的温度及 20-100 巴的压力下进行为佳。该聚合反应适宜在液体稀释剂中进行。最为适用的稀释液为低级醇如甲醇和乙醇。

借助下列实施例对本发明进行描述。

实施例 1

将组成如下的催化剂溶液加至一容积为 250ml 的搅拌高压釜内:

0.1mmol 醋酸钡, 50mmol 甲醇, 1mmol 对甲苯磺酸, 3mmol 12, 2'-二吡啶和 20mmol 1, 4-苯醌。

通过抽真空脱除釜内空气后, 导入 4 巴压力的氯乙烯, 再通过 30 巴压力的一氧化碳, 最后再导入 15 巴压力的乙烯。然后将釜内物料加热至 90℃。5 小时后, 将其冷却至室温并卸压从而终止聚合反应。滤出所生成的聚合物, 经过甲醇洗涤并于室温下进行真空干燥。

获得 2 克一氧化碳/乙烯共聚物。

实施例 2

于一容积为 250ml 的搅拌高压釜内加入催化剂溶液, 其中含有 30ml 甲醇, 0.1mmol 醋酸钡, 0.5mmol 对甲苯磺酸铜, 和 0.15mmol 1, 3-双(二苯基膦基)丙烷。

将 30ml 丙烯酸甲酯加至釜内后, 经过抽真空脱除空气, 并通入一氧化碳直至压力达 40 巴。然后将釜内物料加热至 90℃。5 小时后, 将其冷却至室温并卸压, 只获得少许聚合物。

实施例 3

一氧化碳/乙烯/丙烯酸甲酯的三元共聚物按下述步骤制备。于一容积为 250ml 的搅拌高压釜内加入催化剂溶液，其中含有 40ml 甲醇，0.1mmol 醋酸钡，2mmol 对甲苯磺酸铜，和 0.15mmol，3-双(二苯基膦基)丙烷。

将 20ml 丙烯酸甲酯加至釜内后，经过抽真空脱除空气，导入 25 巴压力的一氧化碳，然后加入 25 巴压力的乙烯。将釜内物料加热至 90℃。5 个小时之后，经过将其冷却至室温并卸压从而终止聚合反应。滤出聚合物，经过甲醇洗涤再于室温下进行真空干燥。

获得 8.2 克三元共聚物。

因此，聚合速率为 164 克三元共聚物/克钡/小时。

实施例 4

一氧化碳/乙烯/10-十一碳烯酸甲酯三元共聚物可按照大体上与实施例 3 相同的方法制备，所不同的是

a) 高压釜内装有 30ml 10-十一碳烯酸甲酯而不是 20ml 丙烯酸甲酯，以及

b) 反应时间为半小时而不是 5 小时。

这样可获得 7.1 克三元共聚物，聚合速率为 1420 克三元共聚物/克钡/小时。

实施例 5

可按大体上与实施例 1 相同的方法制备一氧化碳/乙烯/10-十一碳烯酸三元共聚物，所不同的是

a) 催化剂溶液含有 30ml 而不是 50ml 甲醇，此外还含有 30ml 四氢呋喃，

b) 釜内装有 20ml 10-十一碳烯酸而不是 4 巴压力的氯乙烯，以及

c) 反应时间为 1 小时而不是 5 小时。

这样可获得 5.7 克三元共聚物。

实施例 6

可按大体上与实施例 1 相同的方法制备一氧化碳/乙烯/醋酸烯丙酯三元共聚物，所不同的是

a) 催化剂溶液含有 40ml 而不是 50ml 甲醇，10mmol 而不是 20mmol，4-苯醌以及 2mmol 而不是 1mmol 对甲苯磺酸，

b) 釜内装有 20ml 醋酸烯丙酯而不是 4 巴压力的氯乙烯，以及

c) 反应温度为 65℃ 而不是 90℃。

结果获得 6.6 克三元共聚物。

实施例 7

采用大体上与实施例 1 相同的方法制备一氧化碳/乙烯/6-氯己烯-1 三元共聚物，所不同的是

a) 催化剂溶液中含有 10mmol 而不是 20mmol，4-苯醌，

b) 釜内装有 20ml 6-氯己烯-1 而不是 4 巴压力的氯乙烯。

结果得到 2.9 克三元共聚物。

实施例 8

采用大体上与实施例 3 相同的方法制备一氧化碳/乙烯/10-十一碳烯醇三元共聚物，所不同的是

a) 所选用的催化剂溶液含有 50ml 甲醇，0.5mmol 醋酸钡，2mmol 对甲苯磺酸铜，和 0.75mmol，3-双(二苯基膦基)丙烷，

b) 于釜内加入 30ml 10-十一碳烯醇而不是 20ml 丙烯酸甲酯，

c) 导入 30 巴而不是 25 巴压力的一氧化碳，然后导入 20 巴而不是 25 巴压力的乙烯，

d) 反应温度为 65℃ 而不是 90℃，以及

e) 反应时间为半小时而不是 5 小时。

结果获得 23 克三元共聚物。

实施例 9

采用大体上与实施例 2 相同的方法制备一氧化碳/10-十一碳烯酸甲酯共聚物，差别在于

a) 所选用的催化剂溶液含有 30ml 甲醇，0.5mmol 醋酸钡，0.5mmol 对甲苯磺酸铜，和 0.75mmol，3-双(二苯基膦基)丙烷，

b) 向釜内导入 30ml 10-十一碳烯酸甲酯而不是 30ml 丙烯酸甲酯，以及

c) 反应温度为 50℃ 而不是 90℃。

其结果是获得含 11 克共聚物的聚合物甲醇溶液

实施例 10

采用与实施例 2 大体相同的方法制备一氧化碳/10-十一碳烯醇共聚物，所不同的是

a) 所选用的催化剂溶液含有 50ml 甲醇，0.5mmol 醋酸钡，2mmol 对甲苯磺酸铜，和 0.75mmol，3-双(二苯基膦基)丙烷，

b) 向釜内导入 20ml 10-十一碳烯醇而不是 30ml 丙烯酸甲酯，以及

c) 反应温度为 70℃ 而不是 90℃。

得到含 8 克共聚物的聚合物甲醇溶液。

实施例 1—10 中的 4—10 为本发明的实施例。在这些实施例中，分别采用作为第二和第三单体的化合物 D 制备与一氧化碳形成的共聚物及与一氧化碳/乙烯形成的三元共聚物。实施例 1—3 不属于本发明的范围，它们包括在对比专利中。在实施例 1—3 中，所选用的单体混合物除含有一氧化碳和视具体情况决定取舍的乙烯作为第二或第三单体外，还含有这样一种化合物，其中的极性基团氯原子或基团 $-\text{COOCH}_3$ 直接连接在可聚合的基团 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 上。

借助于 ^{13}C 核磁共振谱分析结果表明，实施例 1, 9 和 10 制备的共聚物具有线型交替结构并且分别由通式 $-\text{CO}- (\text{C}_2\text{H}_4)-$ ， $-\text{CO}- (\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2)-$ ，和 $-\text{CO}- (\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O})-$ 的链节所构成。借助于 ^{13}C -NMR 分析结果进一步可知根据实施例 3—8 制备的三元共聚物也具有线型交替结构，这些共聚物分别由链节 $-\text{CO}- (\text{C}_2\text{H}_4)-$ 和链节 $-\text{CO}- (\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)-$ ， $-\text{CO}- (\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2)-$ ， $-\text{CO}- (\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2)-$ ， $-\text{CO}- (\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl})-$ ， $-\text{CO}- (\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)-$ 和 $-\text{CO}- (\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O})$ 所构成，所述链节随机地分布于三元共聚物中。

^{13}C -NMR 分析数据可用来测定每个 $-\text{CO}- (\text{B}')-$ 或 $-\text{CO}- (\text{D}')-$ 链节中链节 $-\text{CO}- (\text{C}_2\text{H}_4)-$ 的平均数值，如表所示。(表见文后)

下列内容可对实施例进行进一步描述。

实施例 1 和 6 对比结果说明若采用氯乙烯作为一氧化碳/乙烯单体混合物中的第三单体(非依据本发明所述),该极性单体不参加聚合反应,而使用 6-氯己烯-1 代替单体混合物中的氯乙烯(根据本发明所述)可生成一种聚合物,其中每 14 个 $-\text{CO}- (\text{C}_2\text{H}_4)-$ 链节中平均含有一个 $-\text{CO}- (\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl})$ 链节。

实施例 2 和 9 比较结果说明，若原料混合物中含有一氧化碳和丙烯酸甲酯（非本发明所述内容），则无聚合物产生，而采用 10-十一碳烯酸甲酯代替单体混合物中的丙烯酸甲酯（根据本发明所述）可生成一种线型交替共聚物。

实施例 3 和 4 比较结果表明，若原料混合物中含有一氧化碳/乙烯丙烯酸甲酯（非本发明所述内容），则可在一定聚合速率下获取具有一定极性单

体摩尔含量的线型交替三元共聚和，而采用 10-十一碳烯酸甲酯代替单体混合物中的丙烯酸甲酯（根据本发明所述）可获得具有差不多相似极性单体摩尔含量的线型交替三元共聚物，不过其聚合速率却是相当高。

表

实施例制备 的三元共聚物	每个-CO-(B')-或-CO-(D')-链节 中-CO-(C ₂ H ₄)-链节的平均数
3	23
4	22
5	48
6	14
7	18
8	20