



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92101066.4

[45]授权公告日 1997年12月24日

[11] 授权公告号 CN 1036785C

[22]申请日 92.2.24 [24]颁证日 97.9.27

[21]申请号 92101066.4

[30]优先权

[32]91.2.26 [33]NL[31]9100341

[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 E·德伦特 J·J·凯斯皮尔

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标  
事务所

代理人 李 瑛

审查员 郑树槐

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 催化剂组合物及其在制备聚合物方法中的应用

[57]摘要

新的基于下列的催化剂组合物:

- a) 一种Ⅷ族金属化合物,
- b) 一种通式为  $MF_n$  的路易斯酸, 其中 M 代表一种能与氟形成路易斯酸的元素, F 代表氟, n 值为 3 或 5, 和
- c) 一种至少含有两个含磷—, 氮—, 或硫—配位基的配位体, 通过配位基配位能与Ⅷ族金属配合。

它们适合用于制备一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的聚合物。

# 权 利 要 求 书

---

1. 催化剂组合物，其特征在于它们基于：

a) 一种 VIII 族金属化合物，

b) 一种通式为  $MF_n$  的路易斯酸，其中  $M$  代表一种能与氟形成路易斯酸的元素， $F$  代表氟， $n$  值为 3 或 5，和

c) 一种至少含有两个含磷—，氮—或硫—配位基的配位基配体，通过配位基，配体能与 VIII 族金属配合。

2. 权利要求 1 的催化剂组合物，其特征在于它们含有三氟化硼、三氟化铝或五氟化锑作为组分 b)。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于每克原子 VIII 族金属，组合物含有 0.5—200 摩尔组分 b)。

4. 权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于它们含有一种通式为  $(R^1)_2P-R-P(R^1)_2$  的化合物作为组分 c)，其中  $R^1$  代表可选择地极性取代的烃基， $R$  代表一个桥上至少含有两个碳原子的二价有机桥基。

5. 权利要求 4 的组合物，其特征是每克原子 VIII 族金属，组合物含有 0.5—2 摩尔组分 c)。

6. 用于制备聚合物的方法，其特征为在升高的温度和压力下将单体与按权利要求 1—5 中任一项的催化剂组合物混合来制备一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的聚合物。

7. 权利要求 6 的方法，其特征是聚合以液相聚合在一种非聚

合性液体稀释剂中将单体与催化剂组合物溶液混合来完成，在该稀释剂中聚合物是不溶的。

8. 权利要求6的方法，其特征是聚合以气相聚合基本上在不存在液体非聚合性稀释剂下单体与催化剂组合物混合来完成的。

9. 权利要求6—8中任一项的方法，其特征为每摩尔要聚合的烯属不饱和化合物使用含有 $10^{-7}$ — $10^{-3}$ 克原子VIII族金属的量的催化剂组合物，并在温度为25—150°C，压力为0.2—15MPa和烯属不饱和化合物与一氧化碳摩尔比为10:1到1:10下完成聚合。

# 说 明 书

---

## 催化剂组合物及其在制备聚合物方法中的应用

本发明涉及新的催化剂组合物,它适用于制备一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的聚合物。

已知一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的线性聚合物,在该聚合物中一边的一氧化碳单元和另一边的烯属不饱和化合物单元基本上是以交替的次序存在的,可在升高温度和压力下将单体与基于下列组成的催化剂组合物混合而进行制备:

- a) 一种Ⅷ族金属化合物
  - b) 一种有机强酸如对甲苯磺酸或甲磺酸, 和
  - c) 一种至少含有两个含磷-, 氮-, 或硫-的配位基的配位体,
- 通过所含的配位基配位体能与Ⅷ族金属形成配合物。

更进一步,人们从 EP-A-246683 中知道如果用氟化锡或氟化锆代替催化剂中的组分 b) 也能制得该聚合物。这样的强酸弱碱盐是电子受体,因此是“路易斯”酸。尽管交替线性聚合物可用含有一种前述的路易斯酸作组分 b) 的催化剂制得,但与催化剂中含有一种有机强酸作组分 b) 的催化剂相比它们的聚合活性显著降低

了。

对该主题的继续研究已惊人地证明通过向以组分 a) 和 c) 为基础的催化剂中加入作为组分 b) 的通式为  $MF_n$  的路易斯酸, 可以获得具有高聚合活性的催化剂, 其中  $M$  代表一种能与氟形成路易斯酸的元素,  $F$  代表氟,  $n$  值为 3 或 5。基于组分 a) 和 c) 且含有通式为  $MF_n$  的路易斯酸作为组分 b) 的组合物是全新的。

因此本专利申请涉及基于下列的新的催化剂组合物:

a) 一种 VIII 族金属化合物,

b) 一种通式为  $MF_n$  的路易斯酸, 其中  $M$  代表一种能与氟形成路易斯酸的元素,  $F$  代表氟,  $n$  值为 3 或 5, 和

c) 一种至少含有两个含磷-, 氮-, 或硫-的配位基的配位体, 通过所含的配位基配位体能与 VIII 族金属形成配合物。

本专利申请还涉及这些催化剂组合物在制备一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物所形成的聚合物中的应用。

在本专利申请中 VIII 族金属可被认为是贵金属钌, 铑, 钯, 铱, 铱和铂, 以及铁组金属铁, 钴和镍。在本发明的方法中, 催化剂中含有从钯, 镍和钴中选出的 VIII 族金属是较可取的。特别是钯是 VIII 族金属中最好的。在催化剂中加入的 VIII 族金属较可取的是以具有少于 5 个碳原子的羧酸盐的形式加入, 特别是以乙酸盐的形式加入。

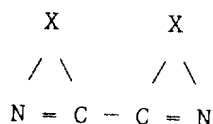
本发明的组合物应含有作为组分 b) 的一种通式为  $MF_n$  的路易斯酸。适宜的路易斯酸的例子是三氟化硼, 五氟化锑, 五氟化

磷,三氟化铝,三氟化镓,五氟化砷,五氟化钽,五氟化铌和三氟化铟。使用三氟化硼、三氟化铝和五氟化锑是较可取的。组分 b) 较可取的存在量是每克原子 VIII 族金属 0.5 到 200 摩尔,特别是 1.0 到 100 摩尔。

本发明的组合物除含有组分 a) 和 b) 外还应含有作为组分 c) 的一种至少含有两个具有磷-, 氮- 和 硫- 配位基的配位体, 通过配位基配位体可与 VIII 族金属配合。尽管含有多于两个配位基的配位基配体如四配位基配体 1,8-二[二-(2-甲氧基苯基)膦基-2,7-二-[二-(2-甲氧基苯基)膦基甲基]辛烷是适宜的, 二配位基配体是更可取的。

如果使用可通过其中所存在的两个含硫配位基与 VIII 族金属配合的二配位基配体, 则较可取的组分 c) 通式为  $R^1-R-SR^1$ , 在此  $R^1$  代表一个可选择的极性取代的烃基而  $R$  代表一个二价的有机桥基, 桥上至少含有两个碳原子。这样化合物的例子是 1,2-二(乙硫基)乙烷, 顺-1,2-二(苄硫基)乙烯和 1,2-二(苄硫基)丙烷。

如果使用可通过其中所存在的两个含氮配位基与 VIII 族金属配合的二配位基配体, 则较可取的组分 c) 通式为



在此  $X$  代表桥上含有 3 个或 4 个原子的一个有机桥基, 其中至少有两个是碳原子。这样化合物的例子是 2,2'-联吡啶和 1,10-菲

咯啉。

较可取地,使用可通过其中所存在的两个含磷配位基与Ⅷ族金属配合的二配位基配体作为催化剂中的组分c)。如果这样的二配位基配体被用作组分c),通式为 $(R^1)_2P-R-P(R^1)_2$ 的化合物是较好的,在此R和 $R^1$ 具有前面指出的意义。在那种情况下,特别优选的是 $R^1$ 代表一个在相对于磷原子邻位连有烷氧基作为取代基的芳基而R在桥上含有三个原子的化合物,这样化合物的例子是1,3-二〔二(2-甲氧基苯基)磷基〕丙烷。

如果使用可通过其中所存在的两个含硫—或含氮—配位基与Ⅷ族金属配合的二配位基配体作为组分c),其用量较可取的是每克原子Ⅷ族金属0.5—100,特别是1—50摩尔。如果使用可通过其中所存在的两个含磷配位基与Ⅷ族金属配合的二配位基配体,较可取的用量是每克原子Ⅷ族金属0.5—2,特别是0.75—1.5摩尔。

为增强该组合物的活性,一种有机氧化剂可作为组分d)而加入。1,4-醌如1,4-苯醌和1,4-萘醌和芳香硝基化合物如硝基苯是很适宜的。所用的有机氧化剂的用量较可取地是每克原子Ⅷ族金属5—5000,特别是10—1000摩尔。

目前该线性交替聚合物主要通过液相聚合法来进行制备,单体与催化剂的溶液在液体非聚合性稀释剂中接触,在该稀释剂中聚合物是不溶解的。在聚合过程中聚合物在稀释剂中以悬浮状获得,在达到所需的聚合度后,通常以冷却反应混合物和降低压力来终止聚

合。用过滤或离心法将聚合物从悬浮液中分离出来。用于下面聚合的纯净稀释剂可用如蒸馏的方法从剩余的液体中重新获得,在聚合中所使用的稀释剂较可取的是含有至少部分地质子性液体,非常合适的稀释剂是低级脂肪醇,特别是甲醇。

在本申请人对新催化剂的研究中发现这些催化剂在以气相聚合方式实现聚合时也是很适用的。其特征在于单体可在不存在非聚合性液体稀释剂时与催化剂接触。为了以工业规模制备聚合物,与液相聚合相比气相聚合是更可取的,因为使用气相聚合时上面提到的过滤或离心分离步骤,以及蒸馏步骤可被省略掉。如果以工业规模应用,这样的分离和纯化步骤需要很大的费用。

为了改进催化剂的行为,气相聚合较可取的是在存有少量醇和/或氢时进行。作为醇低级脂肪醇是特别适宜的,使用甲醇是特别可取的,这种醇的量是如此的少以致于在聚合条件下基本上是以气相存在的。

关于在气相聚合过程中,将催化剂引入将要聚合的单体混合物的方式,可有多种可能性。首先,可将催化剂本身,即没有载体材料引入聚合反应器中,可任选地,事先将催化剂溶于或悬浮于液体稀释剂,然后在溶液或悬浮液被引入反应器(例如以喷雾方式)后,可基本上除去稀释剂。较可取的是用醇,特别是甲醇作稀释剂。如果使用醇,则这样将它除去后在催化剂中将留有少量的醇。气相聚合较可取地是使用附载于载体材料上的催化剂来实现。催化剂附载

于载体材料上可很适宜地通过将载体材料与在液体稀释剂中的催化剂溶液或悬浮液混合，然后除去稀释剂来完成。作为稀释剂，较可取地是使用醇，特别是甲醇，如果用醇作为稀释剂，则这样将它除去后在载体上的催化剂中将留有少量的醇。作为载体材料，较可取地是选择多孔性载体材料。作为催化剂的载体材料无机或有机载体材料都是适宜的。合适的载体材料的例子是二氧化硅，氧化铝、滑石、活性炭、纤维素，葡萄糖、和葡聚糖凝胶。如聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯这样的聚合物也可用作载体材料。使用附载于载体材料上的催化剂来实现气相聚合时，可得到其中所制得的聚合物与所用的载体材料一起出现的产物。取决于所用载体材料的性质和用量，可以制得具有很宽性质和应用范围的产物。如果需要的话，在聚合结束后用一种载体材料在其中是溶解的而制得的聚合物是不溶的溶剂处理产物可从产物中全部或部分地除去载体材料。

在本发明的气相聚合中，较可取地是用一种结构和组成与要制得的聚合物基本相应的聚合物作为催化剂的载体材料。用液相聚合和气相聚合制得的聚合物均适于此目的。

作为按照本发明可与一氧化碳聚合的烯属不饱和化合物适宜的是只含有碳和氢的化合物，也可是除含碳和氢外还含有一个或多个杂原子的化合物。按照本发明的方法适用于制备一氧化碳与一种或多种烯属不饱和烃类的聚合物。合适的烃类单体的例子是乙烯，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。按照本发明的方法特别适于用来制备一氧化碳与乙烯的共聚物及一氧化碳与乙烯和一种 $\alpha$ -烯烃,特别是丙烯的三元共聚物。

按照本发明的方法催化剂的用量可在一个较宽的范围内变化。每摩尔要聚合的烯属不饱和化合物,较可取的催化剂的用量是含有 $10^{-7}$ 到 $10^{-3}$ ,特别是 $10^{-6}$ 到 $10^{-4}$ 克原子VIII族金属。

实现聚合的较可取的温度是 $25-150^{\circ}\text{C}$ ,压力是 $0.2-15\text{MPa}$ ,特别是温度为 $30-130^{\circ}\text{C}$ ,压力为 $0.5-10\text{MPa}$ 。烯属不饱和化合物与一氧化碳的摩尔比较可取地是 $10:1$ 到 $1:10$ ,特别是 $5:1$ 到 $1:5$ 。按照本发明聚合物的制备即可以分批的也可以连续的方式来实现。

现参照下列实施例说明本发明。

#### 实施例1

如下可制得一种一氧化碳/乙烯的共聚物。将含有

- 1.5毫升甲醇,
- 0.5毫升四氢呋喃,
- 0.0095毫摩尔乙酸钨
- 0.028毫摩尔三氟化硼-乙醚配合物,和
- 0.0104毫摩尔1,3-二[二(2-甲氧基苯基)膦基]丙烷

的催化剂溶液吸附于8克线性交替一氧化碳/乙烯共聚物上即制得催化剂。这样制得的催化剂被引入一个搅拌着的体积为300毫升的高压釜中。当高压釜中的空气被氮气置换后,高压釜中的物料被升

温到 85°C, 压入 1:1 的一氧化碳/乙烯混合物直到压力达到 5MPa。最后, 压入氢气直到压力达到 5.5MPa。在聚合过程中通过压入 1:1 一氧化碳/乙烯混合物来维持压力为 5.5MPa。在 10 小时后通过冷却反应混合物至室温和释放压力来终止聚合。

得到 89.4 克共聚物, 聚合反应速率是 7.9 千克共聚物/(克钨  
· 小时)

### 实施例 2

以与实施例 1 基本相同的方法制得一种一氧化碳/乙烯共聚物, 但有下列不同:

- a) 催化剂溶液含有 0.024 毫摩尔五氟化铈, 而不是三氟化硼—乙醚配合物, 和
- b) 反应时间是 4 小时, 而不是 10 小时。

得到 32.6 克共聚物, 聚合反应速率是 6.1 千克共聚物/(克钨  
· 小时)

### 实施例 3

以与实施例 1 基本相同的方法制得一种一氧化碳/乙烯共聚物, 但有下列不同:

- a) 催化剂溶液含有 0.028 毫摩尔三氟化铝, 而不是三氟化硼—乙醚配合物, 和
- b) 反应时间是 44 小时, 而不是 10 小时。

得到 20.4 克共聚物, 聚合反应速率是 2.8 千克共聚物/(克钨

·小时)。

#### 实施例 4

以与实施例 1 基本相同的方法制得一种一氧化碳/乙烯共聚物,但有下列不同:

a) 催化剂溶液含有 0.19 毫摩尔三氟化硼-乙醚配合物,而不是 0.

028 毫摩尔,和

b) 反应时间是 4.2 小时,而不是 10 小时。

得到 20.3 克共聚物,聚合反应速率是 2.9 千克共聚物/(克钨·小时)。

#### 实施例 5

如下制备一种一氧化碳/乙烯共聚物。向一搅拌着的体积为 250 毫升的高压釜中引入含有

50 毫升甲醇,

0.1 毫摩尔三氟化硼-乙醚配合物,和

0.15 毫摩尔 1,3-二(二苯基膦基)丙烷

的催化剂溶液。高压釜中的空气被氮气置换后,压入 3MPa 乙烯,然后压入 3MPa 一氧化碳。最后使高压釜中的物料升温至 60°C。1 小时后通过将反应混合物冷却至室温和释放压力来终止聚合反应。过滤形成的聚合物,用甲醇洗涤后干燥。

得到 10 克共聚物,聚合反应速率为 1 千克共聚物/(克钨·小时)。

### 实施例 6

按与实施例 1 基本相同的方法制得一氧化碳/乙烯共聚物,但具有下列不同:

a) 催化剂溶液含有 0.028 毫摩尔甲磺酸,而不是三氟化硼-乙醚配合物,和

b) 反应时间为 5 小时,而不是 10 小时。

得到 15.6 克共聚物。聚合反应速率为 1.5 千克共聚物/(克钨·小时)。

### 实施例 7

按与实施例 1 基本相同的方法制得一氧化碳/乙烯共聚物,但具有下列不同:

a) 催化剂溶液含有 0.19 毫摩尔对甲苯磺酸,而不是三氟化硼-乙醚配合物,和

b) 反应时间是 4.8 小时,而不是 10 小时。

得到 10.9 克共聚物,聚合反应速率是 0.6 千克共聚物/(克钨·小时)。

### 实施例 8

按与实施例 1 基本相同的方法制得一氧化碳/乙烯共聚物,但具有下列不同:

a) 催化剂溶液含有 0.024 毫摩尔甲磺酸,而不是三氟化硼-乙醚配合物,和

b) 反应时间为 4.6 小时, 而不是 10 小时。

得到 16.8 克共聚物。聚合反应速率为 1.9 千克共聚物/(克钽·小时)。

#### 实施例 9

按与实施例 1 基本相同的方法制得一氧化碳/乙烯共聚物, 但具有下列不同:

a) 催化剂溶液含有 0.19 毫摩尔对甲苯磺酸, 而不是三氟化硼—乙醚配合物, 和

b) 反应时间是 4.6 小时, 而不是 10 小时。

得到 8.3 克共聚物, 聚合反应速率是 0.1 千克共聚物/(克钽·小时)。

#### 实施例 10

基本上是重复实施例 5, 但具有下列不同:

a) 催化剂溶液中含有 2 毫摩尔三氯化铝, 而不是三氟化硼—乙醚配合物,

b) 反应温度为 80°C, 而不是 60°C, 和

c) 反应时间为 5 小时, 而不是 1 小时。

只形成痕量的聚合物。

#### 实施例 11

按与实施例 5 基本相同的方法制得一氧化碳/乙烯共聚物, 但具有下列不同:

a) 催化剂溶液中含有 2 毫摩尔二氯化锡, 而不是三氟化硼-乙醚配合物,

b) 反应温度为 80°C, 而不是 60°C, 和

c) 反应时间为 5 小时, 而不是 1 小时。

得到 5.5 克共聚物, 聚合反应速率为 110 克共聚物/(克钨·小时)。

#### 实施例 12

按下列步骤制得一氧化碳/乙烯共聚物。向搅拌着的体积为 300 毫升的高压釜中引入含有

50 毫升甲醇,

0.1 毫摩尔乙酸钨,

0.2 毫摩尔甲磺酸, 和

0.15 毫摩尔 1,3-二[二(2-甲氧基苯基)膦基]丙烷的催化剂溶液。高压釜中的空气被氮气置换后, 将釜中的物料升温至 89°C, 压

入 1:1 一氧化碳/乙烯混合物直至达到压力为 5.5MPa。在聚合过程中通过压入 1:1 一氧化碳/乙烯混合物来维持压力为 5.5MPa, 2 小时后通过将反应混合物冷却至室温和释放压力来终止聚合。将聚合物过滤, 用甲醇洗涤后干燥。

得到 22.3 克共聚物, 聚合反应速率为 10.5 千克共聚物/(克钨·小时)。

#### 实施例 13

按与实施例 1 基本相同的方法制得一氧化碳/乙烯共聚物,但具有下列不同:

a) 催化剂溶液含有 0.19 毫摩尔对甲苯磺酸,而不是甲磺酸,和

b) 反应温度是 88°C,而不是 89°C 时。

得到 19.5 克共聚物,聚合反应速率是 9.7 千克共聚物/(克钇·小时)。

实施例 1—13 中,按照本发明的实施例是 1—5。在这些实施例中,所用的催化剂按本发明含有通式为  $MF_n$  的路易斯酸作为组分 b), 实施例 1—4 涉及气相聚合,在实施例 5 中应用了液相聚合。实施例 6—13 是本发明范围以外的,包括在本专利申请中是为了便于比较。实施例 6—9 涉及使用含有强有机酸作组分 b) 的催化剂的气相聚合,在实施例 10—13 中应用了液相聚合,在实施例 10 和 11 中使用了一种不满足于  $MF_n$  定义的路易斯酸作组分 b) 的催化剂,实施例 12 和 13 是用含有强有机酸作组分 b) 的催化剂来实现的。

将实施例 1—4 的结果与实施例 6—9 的结果进行比较证明在气相法制备聚合物中用按本发明的一种路易斯酸代替催化剂中的有机强酸可发生聚合反应速率的增加。

实施例 10 证明路易斯酸三氯化铝不合作为催化剂中的组分 b) 用于液相的聚合物制备中。实施例 11 说明在液相聚合中含有路易斯酸二氯化锡作为组分 b) 的催化剂显示了低的聚合反应速率。

将实施例 5 与实施例 12 和 13 的结果进行比较证明如果在液

相聚合中用本发明的路易斯酸代替催化剂中的有机强酸,可基本上维持高的聚合反应速率。与此相关,应当指出实施例 12 和 13 分别在 89 和 88°C 及恒定的压力下进行,而实施例 5 的反应温度仅为 60°C 并且实验是在逐渐降低的压力下进行的。

通过 *NMR* 分析确定按照实施例 1—9 和实施例 11—13 所制得的聚合物是直链聚集起来的,其中一氧化碳单元和乙烯单元是以交替方式存在的。