



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91102180.9

[51]Int.Cl⁶

C08G 67 / 02

[45]授权公告日 1996 年 2 月 7 日

[24]颁证日 95.10.22

[21]申请号 91102180.9

[22]申请日 91.4.4

[30]优先权

[32]90.4.6 [33]NL[31]9000812

[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 巴伦德·马斯坦罗克

利那多斯·皮特罗斯

菲利普·简·马利·莫里克·德斯米

[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 杜京英

权利要求书 0.5 页 说明书 6.5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚酯聚合物的制备方法

[57]摘要

聚酯聚合物是以连续方式通过一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物在一种聚合物不溶的稀释剂的存在下进行聚合而制备的。为连续法而进行的启动操作是通过把单体和稀释剂的加料液流加到已装有悬浮于稀释剂中的一种固定物质的反应器中而进行的。

权利要求书

1.制备聚酮聚合物的方法，其特征在于：

a) 一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的线型聚合物，在这种聚合物中，来自一氧化碳的单元和来自烯属不饱和化合物的单元基本上以交替顺序排列，其制法为：使各单体在一种对聚合物不溶或基本不溶的稀释剂和一适用的催化剂的存在下，在升高的温度和压力下互相接触，

b) 制备是连续进行的，

c) 在选定稳定期的温度和压力下，通过向装有多种单体和稀释剂的反应器中加入进料液流的方法进行起始过程。

d) 在启动期之始在反应器中加有悬浮于稀释剂中的一种固体物质。

2.按照权利要求1的方法，其特征在于：该固体物质是在启动之始即悬浮于反应器的稀释剂中的一种由一氧化碳和一种或多种烯属不饱和化合物形成的交替聚合物。

3.按照权利要求1的方法，其特征在于：在启动之始反应器中悬浮液的浓度达到至少为12.5%。

4.按照权利要求1的方法，其特征在于：在启动期的全过程中，催化剂的加料速度基本保持在适于稳定期选定的恒定值。

5.按照权利要求1的方法，其特征在于：在启动期之始应用了比适于稳定期选定的值为高的催化剂加料速度，而这一速度在启动期间渐减，直至启动期之末基本上达到适合于稳定期的选定值。

6.按照权利要求2的方法，其特征在于：启动期所需的聚合物悬浮液的制备和聚合物的连续制备都在同一反应器中进行，其中需要的聚合物悬浮液的制备是间歇式进行的，一直进行到达启动期所需的悬浮液浓度。

7.按照权利要求6的方法，其特征在于：批量间歇式的聚合物制备和连续式的聚合物制备是在基本相同的温度和压力下进行的，并使用相同的催化剂。

8.按照权利要求7的方法，其特征在于：在开始间歇式聚合物制备时，所用的催化剂浓度比连续式聚合物制备时的为低，在间歇式聚合物制备的过程中，催化剂的浓度被升高到用于连续式聚合物

制备的值。

9.按照权利要求6-8中任一项的方法，其特征在于：在各单体与催化剂接触之前，稀释剂中悬浮有少量的固体物质，如此，在开始间歇式聚合物制备时，反应器中的悬浮液浓度至多为5%；

10.按照权利要求1的方法，其特征在于：催化剂包括一种Ⅷ族金属和一种配位基配位体，后者含有至少两个选自含磷、含氮和含硫的配位基团，如此配位基配位体可以与Ⅷ族金属配合，并可随意含有一种 PK_a 小于4的酸的阴离子。

11.按照权利要求1的方法，其特征在于：方法是在两个或多个串连的反应器中进行的。

本发明涉及一种制备聚酮聚合物，即一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的聚合物的制备方法。

一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的线形聚合物，其中聚合单元之一来自一氧化碳、另一单元来自烯属不饱和化合物、二者基本上呈交替排列，其制法如下：这两种单体在一种对所生成的聚合物不溶或基本不溶的稀释剂中、使用一种适合于聚合目的的催化剂、在高温及高压下相互进行接触。这种聚合物的制备在原则上可以两种形式进行，即间歇式或连续式。

用间歇法制备这种聚合物的过程如下：将催化剂装入一装有稀释剂和单体的反应器中，并事先调到所需的温度和压力。在聚合反应进行过程中，压力下降，稀释剂中的聚合物浓度增加，悬浮液的粘度上升，持续聚合反应直致悬浮液的粘度达到如粘度再高就会发生放热困难的程度。原则上，在间歇式聚合物制备方法中唯一保持为常数的参数是温度。一种改型的间歇式聚合物制备方法是半间歇式制备法，即在聚合期间，除温度保持恒定外，压力也通过向反应器中添加两种单体而保持恒定。

在连续式聚合物制备方法中，如稀释剂、两种单体和催化剂连续加到装有两种单体和一定容量的稀释剂并事先调到所需温度和压力的反应器中，并从其中连续放出聚合物悬浮液。在连续制备聚合物过程中，反应器中的温度、压力和液体体积基本上保持恒定，在悬浮液中的聚合物浓度达到要求值的启动期后即达到一稳定态；此时，除其他特征外，

其一个标志就是从反应器中放出的悬浮液具有基本上恒定的聚合物含量，其中聚合物具有基本上恒定的性质。

以工业规模制备这种聚合物时，连续法远优于间歇法或半间歇法，其理由如下：首先，连续法能使聚合物的产量较高，因为它不象间歇法那样，生产会因不断地向反应器进料和出料而中断。与间歇生产相反，由于连续操作的特点在于各项反应参数基本上保持恒定，因而连续法易于管理，更适于自动化。最后，由于连续法产生出的聚合物在性质上较少波动，因而较间歇生产的产品具有更恒定的质量。

这种聚合物最重要的性质之一是松密度。它对聚合物的制备以及在聚合物的处理、储存、运输和加工中都起着重要的作用。就聚合物制备而言，大体上最大许可的悬浮液浓度，以 $(\text{Kg 聚合物} / \text{Kg 悬浮液}) \times 100$ 表示，大约是松密度（单位 Kg / m^3 ）的十分之一。这就是说，在制备松密度为 $100 \text{Kg} / \text{m}^3$ 的聚合物时，最大悬浮液浓度约为 10%，而制备松密度为 $500 \text{Kg} / \text{m}^3$ 的聚合物时，最大悬浮液浓度约为 50%。就是说，松密度加大 5 倍就可能在相同的反应器容积中制备出 5 倍量的聚合物。至于聚合物的处理例如过滤、洗涤、干燥，其粘附的液体量大部分决定于聚合物的松密度。因此发现，例如，每千克松密度为 $100 \text{Kg} / \text{m}^3$ 的聚合物粘附约 5Kg 的稀释液或洗涤液，而对于松密度为 $500 \text{Kg} / \text{m}^3$ 的聚合物，其相应的量仅为约 0.25Kg。从洗涤聚合物必须使用的液体量以及随后干燥聚合物时还必须把液体除掉的观点来衡量，这一发现自然是很重要的。就运输和储存而言，其规律是聚合物的松密度越高，其流动性越受欢迎，并且所占空间越小。就聚合物的加工成型而言，常常是低松密度的聚合物在加工设备中出问题。低松密度的聚合物常需压紧，例如通过挤压程序，以便使其适合于在为此目的的设备中进行进一步加工。聚合物的松密度越高，就越少需要这一材料的预处理，其本身即适用于进一步加工。

由上述可知，对于一种聚合物的制备，注意点主要在于应用一种连续方法并通过这一方法获得一高的松密度的聚合物。

如上所述，在本文聚合物的连续制备中，其稳定期之前有一段启动期。与稳定期相反，在启动期

中其悬浮液的聚合物含量和制成聚合物的松密度都上升。

本申请人曾就启动期间应施加的条件进行了广泛地研究，以求在稳定期中获得最高可能的悬浮液浓度，以及在稳定期中所制备的聚合物有最高可能的松密度。最初，试图达到这一目的所采取的路线是，向装有单体和稀释剂的反应器中，在适于稳定期的温度和压力下加入各进料液流（单体、催化剂和稀释剂），其催化剂和稀释剂的进料速度与稳定期所选定的各速度（分别为 K 和 V ）相对应。这种启动过程的结果是令人失望的。虽然在相当长的启动期之后也能达到一种稳定态，其特征是此时从反应器出料的悬浮液中聚合物含量为一恒值，其中聚合物的松密度也为一恒值，但悬浮液浓度和松密度两者均低。试图通过应用远高于以前的催化剂加料速度来改进稳定态却仍旧不成功。虽然这样做能达到较高的悬浮液浓度，但制得的聚合物的松密度是很低的。而且，这样进行的实验在早期某一时刻必须中断，因为在稳定期还未达到之前悬浮液的粘度已高到不能搅拌的程度。

在本课题的继续研究过程中，最近发现一种启动过程可以导致一种稳定态，其特征是制成的聚合物既有高悬浮液浓度又有高的松密度。该启动过程是这样进行的：向装有单体和稀释剂的反应器中，在适于稳定期的温度和压力下加入原料液流。如果在稳定期中催化剂的加料速度值为 K 、稀释剂的加料速度值为 V ，那么在启动期开始时采用的催化剂加料速度应小于 K 和 / 或稀释剂加料速度应大于 V ，并且在启动期中催化剂的加料速度应加快和 / 或稀释剂的加料速度应减慢，如此在启动期末时它们的值分别为 K 和 V 。

上述过程的缺点在于需要很长时间才能达到稳定态。在继续研究之后，现已发现一种启动过程能导致一种稳定态，特征为制成的聚合物既有高悬浮液浓度又有高的松密度，而所需的时间则大为缩短。与上面已提到的一样，此启动过程为：向装有单体和稀释剂的反应器中，并在预调至适于稳定态的温度和压力下加入原料液流，，而且在启动期开始时就存在一种固体物质悬浮于稀释剂中。

因此本专利申请涉及一种制备聚合物的方法，其中 a) 一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的线形聚合物，其中来源于一氧化碳的单元和来源

替次序排列，其制法如下：使各单体在一适当的催化剂存在下，在高温和高压下互相接触，b) 连续制备，c) 启动过程是通过向预调至适于稳定期的温度和压力的装有单体和稀释剂的反应器中加入原料液流而进行的，d) 在启动期之始反应器中存在一悬浮于稀释剂的固体物质。

在本发明的方法中，在启动期之始反应器中应有一悬浮于稀释剂中的固体物质，有机物和无机物皆可用于此目的。优选使用一种聚合物，特别是一种一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的交替聚合物。例如，在一种一氧化碳/乙烯/丙烯的三元共交替共聚合制备中，一种存在有一氧化碳/乙烯交替共聚物的悬浮液就非常适合使用。更优选的是一种悬浮液中的聚合物不但是交替共聚的，而且在组成上基本相当于要制备的那种聚合物。为此理由，依照本发明的制备一氧化碳/乙烯/丙烯的三元交替共聚物的方法，最好使用一种悬浮液其中的聚合物也是一氧化碳/乙烯/丙烯的三元交替共聚物。在启动期开始时反应器中悬浮液的浓度最好至少为 12.5%。

至于在启动期中催化剂的加料速度，经研究发现了两种不同的适用速度。一种是在启动期全程中催化剂的加料速度可保持基本恒定，另一种是在启动期之始用较快的催化剂加料速度而在随后的启动期中速度下降，如此在启动期之末这一速度基本上达到适合于稳定期的速度值。

如上所述，依照本发明在启动期之初在反应器中应存在的悬浮液最好是一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的交替聚合物的悬浮液，而且这一悬浮液的浓度最好至少为 12.5%。鉴于这样的悬浮液一般具有较高粘度，它们在运输上可能引起困难。如果这种悬浮液在单独的反应器中分批制备，然后再转运到一反应器中进行连续制备，则这一运输是必须的。当较大量的这种悬浮液必须被转运到连续反应器中，例如选用这种方式以工业规模制备所述此类聚合物时，运输上可能发生的问题就会较大。当制备启动期所需要的聚合物悬浮液及连续式的聚合物制备都在同一反应器中进行时，上述问题即可避免。所要的聚合物悬浮液也可通过间歇法制备，此聚合反应要连续进行到直至悬浮液浓度达到启动期需要的程度。间歇法制备聚合物悬浮液所使用的催化剂最好与随后在聚合物连续制备时使用的

催化剂相同。而且，在间歇制备聚合物悬浮液中所用的温度和压力最好和随后在聚合物连续制备时所用的温度和压力基本相同。如果在间歇制备聚合物悬浮液中使用的催化剂和聚合物连续制备时使用的催化剂相同，就可使用的催化剂浓度现已研究出三种可行的浓度变化：首先，在间歇制备聚合物悬浮液时的催化剂浓度可用较其后在聚合物连续制备时为低的催化剂浓度。也可在两种程序中使用基本上相同的催化剂浓度。最后，在间歇制备聚合物悬浮液的过程中可使催化剂浓度适当变化，即在间歇聚合之始所用的催化剂浓度较连续聚合的为低，而在间歇聚合的过程中催化剂的浓度上升至为聚合物连续制备时的浓度。为间歇制备聚合物悬浮液，最好在单体与催化剂接触之前有少量的固体物悬浮在稀释剂中，关于适用于此目的固体物质的性质，参照了前面提到过的在启动期开始时那些可用来悬浮在稀释剂中的固体物质。象在其中提到的那样，在组分上基本相当于所要间歇制备的聚合物，是特别受欢迎的交替共聚物，这也适用于此处情况。如果在间歇法制备聚合物悬浮液中使用悬浮在稀释剂中的固体物质，在间歇制备法开始时存在于反应器中的悬浮液的浓度最好至少为 5%。

在本发明方法中，使用了以前曾提过的能催化由一氧化碳与一种或多种烯烃不饱和化合物生成线性交替聚合物的一种催化剂。适合于此目的的催化剂尤其是那些包含一种Ⅷ族金属的催化剂。本专利申请中，Ⅷ族金属指的是贵金属铑、铑、钯、银、铱和铂，以及铁族金属铁、钴和镍。其中优选的催化剂含有钯、镍或钴作为Ⅷ族金属。特别优选的是钯作为Ⅷ族金属。如果用于本发明方法的各催化剂含有一种Ⅷ族金属，它们最好以一种羧酸的盐特别是醋酸盐的形式加在催化剂中。除一种Ⅷ族金属外，催化剂最好包括一种配位基配位体，其中至少有两个选自含磷、含氮和含硫的配位基，这样配位基配位体可以和Ⅷ族金属形成配合物。虽然含有多于两个配位基团的配位基配位体也可用于这一目的，例如四配位基 1, 8-双[双(2-甲氧基苯基)膦基]-2, 7-双[双(2-甲氧基苯基)膦基甲基]辛烷，但仍以有两个配位基的配位体为优选。当使用氮二配位基配位体时，以通式为

$$\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$$
 的化合物为优选，其中 X 代表

含有 3 或 4 个原子（其中至少 2 个为碳原子）为桥的有机桥基，例如 2, 2'-二吡啶和 1, 10-菲咯啉。当使用硫二配位基配位体时，以用通式为 $R^1-S-R-SR^1$ 的化合物为优选，其中 R^1 代表一任意的极性取代的烃基， R 为二价的有机桥基，其中的桥至少有 2 个碳原子，例如 1, 2-双（乙基硫）乙烷和顺式-1, 2-双（卡基硫）乙烷。优选使用的是通式为 $(R^1)_2P-R-P(R^1)_2$ 的磷二配位基配位体，其中 R 和 R^1 的含意同上。这类磷二配位基配位体中更为优选的是，其中 R^1 代表芳（族）烃基，其上与磷原子键连的邻位至少有一个烷氧基取代基。非常适合此目的的一个化合物是 1, 3-双[双（2-甲氧基苯基）膦基]丙烷。如果在催化剂中使用的是氮或硫二配位基配位体，其用量以每摩尔Ⅷ族金属用 0.5-100 摩尔为宜，尤以用 1-50 摩尔更佳。当使用磷二配位基配位体时，其用量以 0.5-2 摩尔/摩尔Ⅷ族金属为好，更好的用量为 0.75-1.5 摩尔/摩尔Ⅷ族金属。催化剂中除Ⅷ族金属和磷、氮或硫二配位基配位体之外，最好还包括一 PK_a 小于 4 的酸阴离子，特别是 PK_a 小于 2 的酸阴离子。既可通过经分裂给出所要阴离子的化合物的形式，也可通过经反应后给出所要阴离子的化合物混合物形式，将阴离子加入催化剂中。 PK_a 小于 4 的无机酸和有机酸都可供使用。适用的无机酸的例子是硫酸和过氯酸。适用的有机酸的例子是磺酸类例如对甲苯磺酸，和卤羧酸类如三氟乙酸。阴离子可以羧酸或其衍生物的形式，例如以烷基或芳基酯、酰胺、酰亚胺、酸酐、原酸酯、内酯、内酰胺、或亚烷基二羧酸盐的形式包括在催化剂中。催化剂中阴离子的含量以每摩尔Ⅷ族金属用 1-100 摩尔为好、特别以 2-50 摩尔为好。因为例如三氟乙酸钡或对甲苯磺酸钡可用为Ⅷ族金属化合物，催化剂中还可含有一 PK_a 小于 4 的酸（不单独成分使用）。为了增加含Ⅷ族金属的催化剂的活性，可在其中另加 1, 4-醌。为此目的，1, 4-苯醌和 1, 4-萘醌都很适用。1, 4-醌的用量以每摩尔Ⅷ族金属计以 5-5, 000 摩尔为好，特别是 10-1, 000 摩尔为好。

以本发明的方法可以与一氧化碳聚合的烯属不饱和化合物可以是只含碳和氢的化合物，也可以是除碳和氢之外还含有一种或多种杂原子的化合物。本发明的方法特别适用于一氧化碳与一种或多种烯

烃不饱和化合物的聚合物的制备。适用的烯单体的子有乙烯、丙烯、丁烯-1、己烯-1、辛烯-1、苯乙烯、环戊烯、降冰片烯、和二聚环戊二烯。本发明的方法尤其特别适用于制备一氧化碳与乙烯的共聚物和一氧化碳与乙烯及 α -烯烃（特别是丙烯）的三元共聚物。

用于本发明方法的催化剂组分的用量可在很宽的限度内变化。一种催化剂组分的优选用量为对每摩尔需进行聚合的烯烃不饱和化合物而言，其所含Ⅷ族金属为 10^{-7} - 10^{-3} 、特别是 10^{-6} - 10^{-1} 摩尔。

在本发明的方法中各单体与催化剂的接触是在聚合物不溶或基本上不溶的稀释剂中进行的。非常适合于这一目的是低级脂肪醇特别是甲醇。

本发明的方法最好是在两个或三个串联的反应器中进行的。如果使用串联的反应器，最好使用不多于三个反应器。

本发明的方法是在温度为 25-150℃ 和压力为 0.2-15MPa 下进行的，特别是在温度为 30-130℃ 和压力为 0.5-10MPa 下进行的。烯烃不饱和化合物对一氧化碳的摩尔比优选为 10:1-1:10，特别是 5:1-1:5。

现以连续式制备一氧化碳/乙烯共聚物和一氧化碳/乙烯/丙烯三元共聚物的 6 个实施例来阐明本发明。各例是在容量为 150 升的反应器中进行的。催化剂组分分布在两个溶液内：溶液 1 包括每升丙酮中有 1000 毫克醋酸钡、2491 毫克 1, 3-双[双（2-甲氧基苯基）膦基]丙烷和 1067 毫克三氟乙酸。溶液 2 包括每升丙酮 3000 毫克三氟乙酸。

除非另加说明，反应器中的悬浮物质为 70 千克。

实施例 1

开始时反应器中装有各单体和聚合物的悬浮液，并且在开始时就选定了适合于稳定期的各加料速度。

将 53 千克甲醇和 20 千克一氧化碳/乙烯交替共聚物（松密度为 380Kg/m^3 ）装入反应器中。

反应器压力：4.5MPa

反应器温度：77℃

气相组分：23 摩尔%一氧化碳

54 摩尔%乙烯

23 摩尔%丙烯

反应器中的悬浮液质量为 80Kg

在反应零点时调定了下列各速度:

甲醇: 5 千克 / 小时

溶液 1: 37 毫升 / 小时

溶液 2: 25 毫升 / 小时

在反应 14 小时时, 从反应器放出的悬浮液的聚合物含量为 15.5%, 其中含有的聚合物的松密度为 $190\text{Kg}/\text{m}^3$ 。

在反应 28 小时时, 其悬浮液浓度为 18.5%, 其松密度为 $240\text{Kg}/\text{m}^3$ 。

在反应 45 小时时, 其悬浮液浓度为 22%, 其松密度为 $300\text{Kg}/\text{m}^3$ 。反应 80 小时时测定的悬浮液浓度和松密度同此。

实施例 2

开始时反应器中装有各单体和聚合物的悬浮液, 催化剂的加料速度开始高, 随后降至适于稳定期的选定速度值。

将 53Kg 甲醇和 20Kg 一氧化碳 / 乙烯共聚物 (松密度为 $380\text{Kg}/\text{m}^3$) 装入反应器。

反应器压力: 4.5MPa

反应器温度: 77℃

气相组分: 23 摩尔% 一氧化碳

54 摩尔% 乙烯

23 摩尔% 丙烯

反应器中的悬浮液质量为 80Kg

在反应零时时调定了下列各速度:

甲醇: 5 千克 / 小时

溶液 1: 100 毫升 / 小时

溶液 2: 68 毫升 / 小时

在反应 5 小时时, 从反应器放出的悬浮液的聚合物含量为 24%, 其中所含聚合物的松密度为 $350\text{Kg}/\text{m}^3$ 。

在反应 5 小时时, 溶液 1 和 2 的加料速度降低了, 溶液 2 下降到 25 毫升 / 小时。

在反应 10 小时时, 悬浮液浓度为 22%, 松密度为 $300\text{Kg}/\text{m}^3$ 。反应 45 小时时测定的悬浮液浓度和松密度同此。

实施例 3

反应从装入反应器中的各单体和聚合物的悬浮液开始, 最初的催化剂加料速度高, 随后的速度下降到适合于稳定期的选定值。

反应器中的聚合物悬浮液是在启动期开始之前

在同一反应器中间歇法制备的, 使用的催化剂浓度比后来连续制备聚合物的稳定期时选定的浓度为低。当聚合物的制备从间歇部分转换到连续部分时, 就应用了高的催化剂加料速度, 其后速度下降到适合于稳定期的选定值。

将 50 千克甲醇和 1 千克的一氧化碳 / 乙烯 / 丙烯三元交替共聚物装入反应器。

反应器压力: 4.5MPa

反应器温度: 78℃

气相组分: 29 摩尔% 一氧化碳

42 摩尔% 乙烯

29 摩尔% 丙烯

在反应零时时, 将 211 毫升溶液 1 和 282 毫升溶液 2 装入反应器: 在聚合进行期间, 通过压入 1:1 一氧化碳 / 乙烯的混合物保持压力在 4.5MPa。聚合物的间歇制备进行 22 小时。

在反应 18 小时时, 悬浮液中的聚合物含量达到 21%, 其中聚合物的松密度为 $360\text{Kg}/\text{m}^3$ 。

在反应 22 小时时, 在方法上转换到连续式聚合物制备。

在反应 22 小时时, 各加料速度调定如下:

甲醇: 3.5 千克 / 小时

溶液 1: 100 毫升 / 小时

溶液 2: 68 毫升 / 小时

在反应 25 小时时, 悬浮液浓度为 23%, 松密度为 $350\text{Kg}/\text{m}^3$ 。在反应 25 小时时, 溶液 1 和 2 的加料速度降到溶液 1 为 26 毫升 / 小时和溶液 2 为 17 毫升 / 小时。

在反应 40 小时时, 悬浮液的浓度为 23%, 松密度为 $260\text{Kg}/\text{m}^3$, 在反应 80 小时时测定悬浮液浓度和松密度值同此。

实施例 4

反应从装在反应器中的各单体和聚合物的悬浮液开始, 催化剂的加料速度在开始时就调定在适于稳定期的选定值。反应器中的聚合物悬浮液在启动期之前已经在同一反应器中间歇法制备好, 使用的催化剂浓度和速度和连续式聚合物制备时选定的浓度相同。

将 50 千克甲醇和 0.5 千克的一氧化碳 / 乙烯 / 丙烯三元交替共聚物装入反应器。

反应器压力: 4.5MPa

反应器温度: 75℃

气相组分: 29 摩尔%一氧化碳

42 摩尔%乙烯

29 摩尔%丙烯

在反应零时时, 将 369 毫升溶液 1 和 244 毫升溶液 2 装入反应器。在聚合过程中通过压入 1:1 一氧化碳/乙烯混合物保持压力在 4.5MPa。间歇法制备聚合物进行 14 小时, 在反应 10 小时时, 悬浮液中聚合物含量达到 13%, 其中聚合物的松密度为 $300\text{Kg}/\text{m}^3$ 。

在反应 14 小时时, 制备过程转变为连续法制备聚合物。

在反应 14 小时时, 调定了下列加料速度:

甲醇: 3.5 千克/小时

溶液 1: 26 毫升/小时

溶液 2: 17 毫升/小时

在反应 30 小时时, 悬浮液浓度为 21%, 松密度为 $240\text{Kg}/\text{m}^3$ 。

在反应 40 小时时, 悬浮液浓度为 23%, 松密度为 $260\text{Kg}/\text{m}^3$, 在反应 80 小时时, 测定的悬浮液浓度和松密度值同此。

实施例 5

反应从反应器中的各单体和聚合物的悬浮液开始, 在开始时就调定了催化剂加料速度到适于稳定期选定的值。反应器中的聚合物悬浮液在启动期之前已经在同一反应器中间歇法制备好, 使用的催化剂浓度和连续式聚合物制备时选定的浓度相同。在聚合物制备从间歇式部分转换到连续式部分时, 改变了气相组分。

将 55 千克甲醇和 1.0 千克的一氧化碳/乙烯/丙烯三元交替共聚物装入反应器。

反应器压力: 4.5MPa

反应器温度: 93°C

气相组分: 67 摩尔%一氧化碳

33 摩尔%乙烯

在反应零时时, 将 93 毫升溶液 1 和 124 毫升溶液 2 装入反应器。在聚合过程中, 压力通过压入 1:1 一氧化碳/乙烯混合物保持大 4.5MPa, 间歇法制备聚合物进行 22 小时。在反应 18 小时时, 悬浮液的聚合物含量达到 18.5%, 其中含有的聚合物的松密度为 $230\text{Kg}/\text{m}^3$ 。

在反应 22 小时时, 反应过程转换到连续式聚合物制备。在反应 22 小时时调定了下列加料速

度:

甲醇: 3.5 千克/小时

溶液 1: 6 毫升/小时

溶液 2: 4 毫升/小时

而且, 从反应 22 小时时气相组分在 4 小时内改变到 33 摩尔%一氧化碳和 67 摩尔%乙烯。

在反应 26 小时时, 悬浮液浓度为 21%, 松密度为 $250\text{Kg}/\text{m}^3$ 。在反应 80 小时时测定的悬浮液浓度和松密度值与此相同。

实施例 6

反应从反应器中的各单体和聚合物的悬浮液开始, 在开始时就调定了催化剂加料速度适于稳定期选定的值, 反应器中的聚合物悬浮液在启动期之前已经在同一反应器中批量是制备好, 同时催化剂的浓度上升到连续式制备选定的值。

将 48 千克甲醇和 1.0 千克的一氧化碳/乙烯/丙烯三元交替共聚物装入反应器。

反应压力: 4.5MPa

反应温度: 78°C

气相组分: 24 摩尔%一氧化碳

54 摩尔%乙烯

20 摩尔%丙烯

在反应零时时, 将 127 毫升溶液 1 和 169 毫升溶液 2 装入反应器。在反应过程中压力通过压入 1:1 一氧化碳/乙烯混合物保持在 4.5MPa。

在反应 11 小时时, 悬浮液的聚合物含量达到 9.5%, 其中聚合物的松密度为 $170\text{Kg}/\text{m}^3$ 。

在反应 15 小时时, 将 151 毫升溶液 1 和 203 毫升溶液 2 装入反应器。在反应 18 小时时, 悬浮液的聚合物含量达到 19%, 其中聚合物的松密度为 $250\text{Kg}/\text{m}^3$ 。

在反应 22 小时时, 反应过程转换到连续式聚合物制备。

在反应 22 小时时, 调定了下列加料速度:

甲醇: 3.5 千克/小时

溶液 1: 20 毫升/小时

溶液 2: 14 毫升/小时

在反应 30 小时时, 悬浮液浓度为 24%, 松密度为 $280\text{Kg}/\text{m}^3$ 。

在反应 40 小时时, 悬浮液浓度为 25%, 松密度为 $280\text{Kg}/\text{m}^3$, 在反应 80 小时时测定的悬浮液浓度和松密度值与此相同。

例 1-6 都符合本发明，在这些例子中，一氧化碳/乙烯共聚物和一氧化碳/乙烯/丙烯三元共聚物都是连续式制备的，在制备之始的启动操作中反应中已放有聚合物的悬浮液。如此，在连续法的稳定期中其悬浮液浓度为 20-25% 时，可以制得松密度为 $250-300\text{Kg/m}^3$ 的聚合物。

^{13}C -NMR 分析证实，按例 5 制备的一氧化碳/乙烯共聚物和按例 1-4 和 6 制备的一氧化碳/乙烯/丙烯三元共聚物都是由线形链构成，其中由一氧化碳单元为一方和乙烯或丙烯和丙烯为另一方互相交替排列而构成，在三元共聚物链中，乙烯单元和丙烯单元以无序分布形式出现。