



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92104117.9

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

C08G 67/02

[43] 公开日 1993年3月3日

[22] 申请日 92.5.29

[30] 优先权

[32]91.5.31 [33]NL [31]9100940

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 E·德伦特

[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: 14 附图页数:

[54] 发明名称 适用于制备一氧化碳和烯属不饱和化合物的聚合物的催化剂组合物和方法

[57] 摘要

含有一种Ⅷ族金属和一种通式为 $(R^2)_2-P-R-P(R^2)_2$ 的磷二齿配位体的催化剂组合物, 通式中 $R^2$ 分别为乙基和/或1-丙基, R代表连接两个磷原子的一个两价有机桥基, 桥基含2—4个原子, 其中至少两个是碳原子, 以及一氧化碳和一种或多种烯属不饱和化合物的线形交替聚合物的一种制备方法, 它采用使单体同该催化剂组合物接触来制备。

<21> ^

## 权 利 要 求 书

---

1. 含有一种 VIII 族金属和一种通式为  $(R^2)_2-P-R-P$   $(R^2)_2$  的磷二齿配位体的催化剂组合物, 通式中  $R^2$  分别为乙基和/或 1-丙基,  $R$  代表连接两个磷原子的一个两价有机桥基, 桥基含 2-4 个原子, 其中至少两个是碳原子。

2. 根据权利要求 1 的催化剂组合物, 其特征在于它们含有 VIII 族金属中的钇。

3. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂组合物, 其特征在于磷二齿配位体的  $R^2$  基是乙基。

4. 根据权利要求 1-3 中一项或多项的催化剂组合物, 其特征在于它们含有其中桥基含 3 或 4 个原子的一种磷二齿配位体。

5. 根据权利要求 4 的催化剂组合物, 其特征在于它们含有 1,3-双(二乙基磷基)丙烷或 1,4-双(二乙基磷基)丁烷的磷二齿配位体。

6. 权利要求 1-5 中一项或多项的催化剂组合物, 其特征在于, 它们还含有  $PKa < 4$  的一种酸的阴离子。

7. 根据权利要求 6 的催化剂组合物, 其特征在于, 它们所含的磷二齿配位体量为 0.75-1.5 摩尔/克原子 VIII 族金属,  $PKa < 4$  的一种酸的阴离子含量为 2-50 摩尔/克原子 VIII 族金属。

8. 根据权利要求 1—7 中一项或多项的催化剂组合物,其特征  
在于,它们还含有一种 1,4-醌诸如 1,4-苯醌或 1,4-萘醌,其  
用量为 10—1000 摩尔/克原子 VIII 族金属。

9. 聚合物的制备方法,其特征在于,一氧化碳和一种或多种烯  
属不饱和化合物的线形交替聚合物是采用使单体同权利要求 1—  
8 中一项或多项的催化剂组合物接触来制备。

10. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,烯属不饱和化合物  
是采用一种或多种任选的 3-,4-和/或 5-烷基取代的环戊烯。

11. 根据权利要求 10 的方法,其特征在于,它是用以制备一氧  
化碳和环戊烯的共聚物的方法。

12. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,烯属不饱和单体是  
采用一种或多种  $\alpha$ -烯烃,诸如乙烯或 1-辛烯。

13. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,烯属不饱和化合物  
是采用一种或多种二环化合物,这些化合物含有一个环己烷环,环  
上的碳原子 1 和 4 彼此通过一个氧原子或碳原子相连,碳原子 5  
和 6 彼此通过一个双键相连,碳原子 2 和/或 3 可带有一个取代  
基,其例子如降冰片烯或降冰片烯-2,3-二羧酸酐。

14. 根据权利要求 9—13 中一项或多项的方法,其特征在于,  
采用使单体同催化剂组合物的低级脂肪醇(诸如甲醇)溶液接触的  
方法来实施聚合反应,进行该反应的温度为 30—130°C,压力为 5  
—100 巴,烯属不饱和化合物同一氧化碳的摩尔比为 5:1—1:5,

所用催化剂组合物的量为每摩尔要聚合的烯属不饱和化合物含  
 $10^{-6}$ — $10^{-4}$  克原子 VIII 族金属。

适用于制备一氧化碳和烯属不饱和化  
合物的聚合物的催化剂组合物和方法

本发明涉及适合于制备一氧化碳和一种或多种烯属不饱和化合物的聚合物的催化剂组合物和方法。

一氧化碳和一种或多种  $\alpha$ -烯烃的线形交替共聚物,即其中起源于一氧化碳的单元和起源于  $\alpha$ -烯烃的单元基本上以交替次序存在的线形聚合物,可以通过使单体同一种催化剂组合物接触的方法来制取,该组合物含有一种 VIII 族金属和一种通式为  $(R^1)_2P-R-P(R^1)_2$  的磷二齿配位体,通式中  $R^1$  代表芳族烷基,  $R$  为连接两个磷原子的一个两价有机桥基,桥基含 2-4 个原子,其中至少有两个是碳原子。上述催化剂组合物已证实十分适合于制备一氧化碳和一种  $\alpha$ -烯烃(诸如乙烯或丙烯)的线形交替共聚物以及一氧化碳和两种  $\alpha$ -烯烃(诸如乙烯和丙烯)的线形三元共聚物。该组合物在这种聚合反应中显示出高的聚合速率。

为了找出上述催化剂组合物对制备一氧化碳和环戊烯和/或一种或多种在 3-, 4-和/或 5-位上带有烷基取代基的环戊烯的线形

交替共聚物适用到什么程度，申请人最近已作了研究，结果发现，上述催化剂组合物本身不能用作该项用途，采用这种催化剂组合物，不能或几乎不能实现聚合。不过，发现通过用通式为 $(C_4H_9)_2P-R-P(C_4H_9)_2$ 的磷二齿配位体代替通式为 $(R^1)_2P-R-P(R^1)_2$ 的磷二齿配位体的方法，它们则可适合于制备一氧化碳和一种或多种任选的3-，4-和/或5-烷基取代的环戊烯的线形交替聚合物。但是，这些催化剂组合物的缺点是，它们仅具有较低的聚合活性。试图用一种通式为 $(CH_3)_2P-R-P(CH_3)_2$ 的紧密相关的磷二齿配位体代替催化剂组合物中通式为 $(C_4H_9)_2P-R-P(C_4H_9)_2$ 的磷二齿配位体以改进聚合活性，但没有取得成功，采用该催化剂组合物基本上不能获得聚合。

对该课题继续深入的研究如今已意外地发现，当催化剂组合物中采用通式为 $(R^2)_2P-R-P(R^2)_2$ 的化合物作磷二齿配位体，其中 $R^2$ 为乙基和/或1-丙基时，以该配位体和VIII族金属为主要成分的催化剂组合物在制备一氧化碳和一种或多种任选的3-，4-和/或5-烷基取代的环戊烯的线形交替聚合物中便能显示出高的活性，研究中还发现，在制备一氧化碳和一种或多种 $\alpha$ -烯烃的线形交替聚合物中，所用的含VIII族金属和通式为 $(C_4H_9)_2P-R-P(C_4H_9)_2$ 的磷二齿配位体的催化剂组合物里，若将后面那种配位体化合物用通式为 $(R^2)_2P-R-P(R^2)_2$ 的化合物代替，那么在制备一氧化碳和一种或多种任选的3-，4-和/或5-烷基取代的环戊烯

的线形交替聚合物中所观察到的活性的提高也能够获得。研究中最后又发现,含 VIII 族金属和通式为  $(R^2)_2P-R-P(R^2)_2$  的磷二齿配位体的催化剂组合物,对制备一氧化碳和别的烯属不饱和化合物诸如烯属不饱和二环化合物的线形交替聚合物也是十分适用的,所述的二环化合物由一个环己烷环组成,该环中的碳原子 1 和 4 彼此通过一个氧原子或碳原子相连,碳原子 5 和 6 彼此通过一个双键相连,碳原子 2 和/或 3 可带有一个取代基。含有 VIII 族金属和通式为  $(R^2)_2P-R-P(R^2)_2$  的磷二齿配位体的催化剂组合物是新型的。

本说明书因此涉及含有 VIII 族金属和通式为  $(R^2)_2P-R-P(R^2)_2$  的磷二齿配位体的新型催化剂组合物,通式中  $R^2$  分别为乙基和/或 1-丙基, $R$  代表连接两个磷原子的一个二价有机桥基,桥基含 2-4 个原子,其中至少两个是碳原子。本说明书还涉及一种通过使单体同本发明的催化剂组合物接触以制备一氧化碳和一种或多种烯属不饱和化合物的线形交替聚合物的方法。

本说明书中, VIII 族金属指的是贵金属钌、铑、钯、铱、铂,以及铁族金属铁、钴和镍。本发明的催化剂组合物中, VIII 族金属优选从钯,镍和钴里选取。钯是特别优选的 VIII 族金属。这类金属优选以羧酸盐的形式,尤其是醋酸盐的形式引入催化剂组合物。

通式为  $(R^2)_2P-R-P(R^2)_2$  的磷二齿配位体中,  $R^2$  分别为乙基和/或 1-丙基,  $R$  代表连接两个磷原子的一个两价有机桥基,桥基含 2-4 个原子,其中至少两个是碳原子。  $R^2$  基优选为相同基团,更

优选均为乙基。合适的桥基  $R$  的例子是  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  基,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  基,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$  基,  $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$  基以及  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  基。对磷二齿配位体来说, 其中桥基含 3 或 4 个原子是优选的。尤其优选的是采用 1,3-双(二乙基磷基)丙烷或 1,4-双(二乙基磷基)丁烷作磷二齿配位体。催化剂组合物中磷二齿配位体的用量优选为 0.5—2 摩尔/克原子 VIII 族金属, 又以 0.75—1.5 摩尔为佳。

本发明的催化剂组合物除了 VIII 族金属和磷二齿配位体以外还含有  $\text{PKa} < 4$  尤其是  $\text{PKa} < 2$  的一种酸的阴离子。 $\text{PKa} < 2$  的酸的例子有无机酸, 磺酸和卤代羧酸。优选的是磺酸诸如对甲苯磺酸或三氟甲磺酸。 $\text{PKa} < 4$  的酸的阴离子能够以酸和/或盐的形式引入催化剂组合物, 作为盐来说, 高氯酸镍是很合适的。催化剂组合物中阴离子的优选含量为 1—100 摩尔/克原子 VIII 族金属, 又以 2—50 摩尔为佳。

本发明的催化剂组合物除了 VIII 族金属, 磷的二齿配位体以及任选的  $\text{PKa} < 4$  的一种酸的阴离子以外, 还宜含有一种有机氧化剂。其合适的例子是 1,2-和 1,4-醌, 脂肪族亚硝酸酯诸如亚硝酸丁酯, 以及芳香族硝基化合物诸如硝基苯和 2,4-二硝基甲苯。优选的有机氧化剂是 1,4-醌, 尤其是 1,4-苯醌和 1,4-萘醌。催化剂组合物中有机氧化剂的优选用量为 5—5000 摩尔/克原子 VIII 族金属, 又以 10—1000 摩尔为佳。

本发明的催化剂组合物一般适用于制备一氧化碳和一种或多种烯属不饱和化合物的线形交替聚合物。合适的烯属不饱和化合物是仅由碳和氢组成的化合物以及除碳和氢外还含一个或多个杂原子的化合物。本发明的催化剂组合物对制备一氧化碳和一种或多种任选的3-,4-,和/或5-烷基取代的环戊烯的线形交替聚合物是特别重要的。在制备聚合物中如果用的是烷基取代的环戊烯,其中所含的烷基不宜超过4个碳原子。适用的二烷基环戊烯的例子是3,5-二甲基环戊烯,采用烷基取代的环戊烯的话,环戊烯还优选只含一个烷基,诸如3-甲基环戊烯。另一个优选条件是,该催化剂组合物适合于制备一氧化碳同仅仅一种任选的烷基取代环戊烯的聚合物。尤其优选的是适合于制备一氧化碳同环戊烯的共聚物。

本发明的催化剂组合物还十分适合于制备一氧化碳和一种或多种 $\alpha$ -烯烃的聚合物。在制备一氧化碳和乙烯的共聚物以及一氧化碳和1-辛烯的共聚物中,采用本发明的催化剂组合物,达到了很理想的结果。

本发明的催化剂组合物最后还十分适合于制备一氧化碳和一种或多种烯属不饱和二环化合物的聚合物,该化合物由一个环己烷环组成,环上的碳原子1和4彼此通过一个氧原子或碳原子相连,碳原子5和6彼此通过一个双键相连,碳原子2和/或3可带有一个取代基。如果这些单体的碳原子1和4彼此通过一个氧原子相连,它们可称作1,4-桥氧-5-环己烯及衍生物,如果这些单体的碳原子1和

4彼此通过一个只带有两个氢原子的碳原子相连,它们则可称作降冰片烯和衍生物。需要的话,提供环己烷碳原子1和4之间键合的碳原子可带有一个或两个烃基,如果该碳原子带有两个甲基,这种单体可称作冰片烯和衍生物。单体的碳原子2和/或3可以带有一个取代基诸如烃基或含氧的基团。借助本发明的催化剂组合物适合同一氧化碳聚合的烯属不饱和二环化合物的例子是冰片烯,降冰片烯,3-甲基-降冰片烯-2-羧酸,降冰片烯-2,3-二羧酸,降冰片烯-2,3-二羧酸酐,2-(羟甲基)-降冰片烯,1,4-桥氧-5-环己烯,以及1,4-桥氧-5-环己烯-2,3-二羧酸酐。适用的二烯属不饱和二环化合物的一个例子是二环戊二烯。该化合物可以看作是降冰片烯的衍生物,其中环己烷环上的第二和第三碳原子均带有一个烃取代基,它们共同形成一个 $-CH=CH-CH_2-$ 基。在制备一氧化碳和降冰片烯的共聚物以及一氧化碳和降冰片烯-2,3-二羧酸酐的共聚物中采用本发明的催化剂组合物,得到极为满意的结果。

聚合物的制备宜通过使单体同催化剂组合物在稀释剂中的溶液相接触来实施,聚合物在该稀释剂中是不溶的或基本上不溶的。低级脂肪醇尤其是甲醇很适合作稀释剂,需要的话,也可在气相进行聚合反应。聚合物可以间歇制备或连续制备。

聚合物制备中催化剂组合物的用量可在很宽的范围内变化。每摩尔要聚合的烯属不饱和化合物所用的催化剂组合物宜含 $10^{-7}$ —

$10^{-3}$  克原子 VIII 族金属,又以含  $10^{-6}$ — $10^{-4}$  为佳。

聚合物的制备宜在 20—150°C 和 2—150 巴压力下进行,又以 30—130°C 和 5—100 巴为佳。烯属不饱和化合物同一氧化碳的摩尔比宜为 10:1—1:10,又以 5:1—1:5 为佳。

本发明参照以下的实施例加以说明。

### 实施例 1

按照以下方法制备 CO/环戊烯共聚物,在一台容量 250 毫升的带搅拌高压釜中装入 50 毫升四氢呋喃,20 毫升环戊烯,以及由以下物质组成的一种催化剂组合物:

2 毫升	甲醇
0.25 毫摩尔	醋酸钨
0.5 毫摩尔	高氯酸镍
0.3 毫摩尔	1,3-双(二正丁膦基)丙烷
10 毫摩尔	1,4-萘醌

在将一氧化碳加压到 40 巴后,使高压釜中的物料升温到 40°C。16 小时后通过冷却到室温和卸压的方法终止聚合。在搅拌下将反应混合物同甲醇混合。过滤出共聚物,用甲醇洗涤并干燥。得到 3.9 克共聚物。聚合速率为 10 克共聚物/(克钨;小时)。

### 实施例 2

按照实施例 1 基本上相同的方法制备 CO/环戊烯的共聚物,不同之处在于:

a) 催化剂组合物含 0.3 毫摩尔

1,3 一双(二乙基膦基)丙烷而不是

1,3 一双(二正丁基膦基)丙烷,

b) 反应时间为 6 小时而不是 16 小时。

制得 13.3 克共聚物。聚合速率为 90 克共聚物/(克钨, 小时)。

### 实施例 3

基本上重复实施例 2, 不同之处在于: 催化剂溶液含 0.3 毫摩尔

1,3 一双(二甲基膦基)丙烷而不是

1,3 一双(二乙基膦基)丙烷。

没有聚合物生成。

### 实施例 4

在一台容量为 250 毫升的带搅拌高压釜中装入 30 毫升环戊烯,  
30 毫升甲醇, 以及由以下物质组成的一种催化剂组合物:

0.1 毫摩尔

醋酸钨

0.1 毫摩尔

对甲苯磺酸

0.15 毫摩尔

1,3 一双(二苯基膦基)丙烷

40 毫摩尔

1,4 一苯醌

在将一氧化碳加压到 40 巴后, 使高压釜中的物料升温到 70°C。

5 小时后将反应混合物冷却到室温并卸压, 没有制得聚合物。

### 实施例 5

按以下方法制备 CO/1-辛烯共聚物, 在一台容量为 250 毫升的

带搅拌高压釜中装入 100 毫升四氢呋喃。40 毫升 1-辛烯, 以及由以下物质组成的一种催化剂溶液:

5 毫升	甲醇
0.1 毫摩尔	醋酸钨
0.5 毫摩尔	高氯酸镍
0.12 毫摩尔	1,3-双(二正丁基膦基)丙烷
5 毫摩尔	1,4-萘醌

在将一氧化碳加压到 40 巴后, 使高压釜中的物料升温到 40°C。15 小时后通过冷却到室温和卸压的方法终止聚合。在搅拌下将反应混合物同丙酮混合, 过滤出共聚物, 用丙酮洗涤并干燥。得到 25 克共聚物。聚合速率为 167 克共聚物/(克钨·小时)。

#### 实施例 6

基本上按照实施例 5 相同的方法制备 CO/1-辛烯共聚物, 不同之处在于:

- 催化剂溶液含 0.12 毫摩尔 1,3-双(二乙基膦基)丙烷而不是 1,3-双(二正丁基膦基)丙烷,
- 反应时间为 6 小时而不是 15 小时。

制得 37.5 克共聚物。聚合速率为 625 克共聚物/(克钨·小时)。

#### 实施例 7

按以下方法制备 CO/乙烯共聚物:

在一台容量为 250 毫升的带搅拌高压釜中装入由以下物质组成的一种催化剂溶液：

50 毫升

甲醇

0.25 毫摩尔

醋酸钨

0.5 毫摩尔

三氟甲磺酸

0.3 毫摩尔

1,3 一双(二正丁基膦基)丙烷

在将乙烯加压到 20 巴后,一氧化碳加压到 30 巴之后,使高压釜中的物料在室温下保持 10 小时,卸压以终止聚合,过滤出共聚物,用甲醇洗涤并干燥。制得 6.25 克共聚物。聚合速率为 25 克共聚物/(克钨·小时)。

#### 实施例 8

基本上按照实施例 7 相同的方法制备 CO/乙烯共聚物,不同之处在于:

a) 催化剂溶液含 0.3 毫摩尔

1,3 一双(二乙基膦基)丙烷而不是

1,3 一双(二正丁基膦基)丙烷,

b) 反应时间为 3 小时而不是 10 小时。

制得 15 克共聚物。聚合速率为 200 克共聚物/(克钨·小时)。

#### 实施例 9

按以下方法制备 CO/乙烯共聚物: 在一台容量为 250 毫升的带搅拌高压釜中装入由以下物质组成的一种催化剂溶液:

50 毫升

甲醇

0.1 毫摩尔

醋酸钨

1.0 毫摩尔

三氟甲磺酸

0.12 毫摩尔

1,3-双(二乙基膦基)丙烷

在将乙烯加压到 20 巴,一氧化碳加压到 30 巴之后,使高压釜中的物料升温到 50℃。5 小时后通过冷却到室温和卸压的方法终止聚合。过滤出共聚物,用甲醇洗涤并干燥。制得 13 克共聚物。聚合速率为 245 克共聚物/(克钨·小时)。

#### 实施例 10

按照实施例 9 基本上相同的方法制备 CO/乙烯共聚物,不同之处在于:催化剂溶液含 0.12 毫摩尔

1,4-双(二乙基膦基)丁烷而不是

1,4-双(二乙基膦基)丙烷。

制得 15 克共聚物。聚合速率为 283 克共聚物/(克钨·小时)。

#### 实施例 11

按照实施例 7 基本上相同的方法制备 CO/乙烯共聚物,不同之处在于:

a) 催化剂溶液含 0.3 毫摩尔

1,3-双(二苯基膦基)丙烷而不是

1,3-双(二正丁基膦基)丙烷,

b) 反应时间为 5 小时而不是 10 小时。

制得 4 克共聚物。聚合速率为 30 克共聚物/(克钨·小时)。

### 实施例 12

按照以下方法制备 CO/降冰片烯共聚物。在一台容量 250 毫升的带搅拌高压釜中装入由以下物质组成的一种催化剂溶液：

15 毫升	甲醇
45 毫升	四氢呋喃
0.25 毫摩尔	醋酸钨
0.5 毫摩尔	高氯酸镍
0.3 毫摩尔	1,3-双(二乙基膦基)丙烷
5 毫摩尔	1,4-萘醌

在高压釜中加入 20 毫升降冰片烯，并将一氧化碳加压到 40 巴之后，使高压釜中的物料升温到 60℃。10 小时后通过冷却至室温和卸压的方法终止聚合。过滤出生成的聚合物，用甲醇洗涤并干燥。制得 13 克共聚物。聚合速率为 52 克共聚物/(克钨·小时)。

### 实施例 13

按照以下方法制备 CO/降冰片烯-2,3-二羧酸酐共聚物。在一台容量为 250 毫升的带搅拌高压釜中装入由以下物质组成的一种催化剂溶液：

50 毫升	甲醇
0.25 毫摩尔	醋酸钨
1.0 毫摩尔	三氟醋酸

0.3 毫摩尔

1,3-双(二乙基磷基)丙烷

在高压釜中加入 10 克降冰片烯-2,3-二羧酸酐之后,压入 30 巴的一氧化碳和 15 巴的乙烯。然后使高压釜中的物料升温到 75℃。6 小时后通过冷却至室温和卸压的方法终止聚合。过滤出生成的共聚物,用甲醇洗涤并干燥。制得 10 克共聚物。聚合速率为 70 克共聚物/(克钼·小时)。

实施例 1—13 中,实施例 2,6,8,9,10,12,和 13 是按照本发明的例子。这些实施例采用的是本发明的催化剂组合物,该组合物含有 VIII 族金属和通式为  $(R^2)_2-P-R-P(R^2)_2$  的磷二齿配位体,实施例 1,3—5,7 和 11 不在本发明范围之内,已引入本说明书以供对照。

将含通式为  $(R^2)_2-P-R-P(R^2)_2$  的磷二齿配位体的本发明催化剂组合物同相应的但含通式为  $(C_4H_9)_2-P-R-P(C_4H_9)_2$  磷二齿配位体的催化剂组合物作对照,用这两类催化剂组合物使一氧化碳和以下单体聚合,从达到的聚合速率的比较可以清楚看出本发明催化剂组合物的优异性能。

环戊烯(实施例 2:90 克/(克小时)与实施例 1:

10 克/(克·小时)比较)。

1-辛烯(实施例 6:625 克/(克·小时)与实施例 5:

167 克/(克·小时)比较)。

乙烯(实施例 8:200 克/(克·小时)与实施例 7:

25 克/(克·小时)比较)。

实施例 12 和 13 证实,本发明的催化剂组合物也能很适合于制备一氧化碳和降冰片烯或其衍生物的共聚物。

从<sup>13</sup>C-NMR 分析确定,按照实施例 1,2 和 5-13 制得的共聚物具有线形结构,来自一氧化碳的单元和来自所用的烯属不饱和单体的单元在共聚物中以交替排列方式存在。在按照实施例 13 制得的共聚物中,一部分羧酸酐基团以甲酯基形式存在。