[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1033038C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91108485.1

[51]Int.Cl[6]
C08G 67/02

[45]授权公告日 1996 年 10 月 16 日

[24]颁证日 96.7.19
[21]申请号 91108485.1
[22]申请日 91.11.6
[30]优先权
[32]90.11.8 [33]NL[31]9002431
[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 J·A·M·范·布罗克霍夫
R·J·威伽邓
[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 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备聚合物的方法

[57]摘要

制备一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的线形聚合物的方法，其中在聚合物中来源于一氧化碳的单元和来源于烯属不饱和化合物的单元基本上以交替的顺序排列，该方法包括在一种液态的不聚合的至少含有一种或多种低级脂肪醇和水的稀释剂存在下，在高温高压下使单体与合适的催化剂溶液接触。这种含醇量低于 4000ppm（重量）的聚合物是新型化合物。

权 利 要 求 书

1. 制备聚合物的方法，其特征在于在一种液态不聚合的至少由一种或多种低级脂肪醇和水构成的稀释剂存在下使单体在高温高压下与包括 *VIII* 族金属的催化剂溶液接触，制备一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的线性聚合物，该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次序排列，但该法不包括在含有 0.9%(重量)甲苯、2.0%(重量)水和 97.1%(重量)甲醇的稀释剂存在下，在 5.6 兆帕和 85℃下制备 *CO*/乙烯/丙烯三元聚合物的方法。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于稀释剂含有甲醇作为低级脂肪醇。

3. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于稀释剂至少含有 2.5%(重量)的水。

4. 根据权利要求 3 的方法，其特征在于稀释剂含有的最大水量为 15%(重量)。

5. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于催化剂含有 *VIII* 族金属。

6. 根据权利要求 5 的方法，其特征在于催化剂除含有 *VIII* 族金属外，还含有一个能够通过存在于二齿配位体中的两个含磷—、氮—或硫的配位基与 *VIII* 族金属形成配合物的二齿配位体。

7. 根据权利要求 6 的方法，其特征在于每摩尔待聚合的烯属

不饱和化合物所用的含*VIII*族金属的催化剂含有10^{-7}—10^{-3}克原子*VIII*族金属。

8. 根据权利要求1—7任一项的方法，其特征在于，聚合反应25—150℃的温度，0.2—15兆帕的压力下进行，烯属不饱和化合物相对于一氧化碳的摩尔比为10：1至1：10。

说　　明　　书

制备聚合物的方法

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，和由此制得的聚合物。

众所周知，使单体在高温高压下与一种合适的催化剂〔或催化剂组合物〕溶液接触，在聚合物不溶或基本上不溶的一种液态的不聚合的稀释剂存在下，能够制备一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的线形聚合物，在这种聚合物中，〔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以交替的方式排列。

聚合反应通常是将催化剂溶液引入装有单体和稀释剂的反应器内，在需要的温度和压力下进行。在聚合期间，以一种悬浮于稀释剂中的悬浮体的形式得到聚合物。当达到所希望的聚合度时，通常借助将反应混合物冷却至室温的方法中止聚合反应并卸压。将聚合物从悬浮液中分出，洗涤并干燥。

关于聚合反应中所用的稀释剂，优先选择的是低级脂肪醇，如甲醇，因为已经发现，当将合适的催化剂组合物溶于这些低级脂肪醇中时能够获得最高的聚合速度。使用低级脂肪醇作为上述聚合反应的稀释剂的缺点是如此制得的聚合物含有４０００－１５，０００ｐｐｍ〔重量〕所用醇，所含醇量甚至通过长时间的和精心的干燥方法都不能从聚合物中除去。因为已经发现在大约２７０℃的温度下挤压聚合物后，上述醇含量几乎不变化，因此可以肯定这部分醇与聚合物形成

了化学键。

如果这种聚合物用作食品包装材料，高的醇含量是有问题的。因此希望降低这种高的醇含量。

在申请人对这个课题进行了广泛的研究。最初，试图通过在高温下用水或蒸汽处理聚合物来达到所希望的目的。虽然用这种方法能够降低聚合物中的醇含量，但这种方法造成了聚合物的性质变差，因此不得不放弃这些方法。

在本申请人对这个课题的连续不断地研究过程中，现在已惊奇地发现在使用一种或多种低级脂肪醇作为稀释剂制备上述交替聚合物时，通过向稀释剂中添加水能够制得含醇量较低的聚合物。

应该指出，欧洲专利申请 307027 的（对比）实施例 5 中描述的 CO／乙烯／丙烯三元聚合物的制备，是在含有 3 毫升水，1.5 毫升甲苯和 181.5 毫升甲醇，即 2.0 重量份水，0.9 重量份甲苯和 97.1 重量份甲醇的稀释剂存在下，5.6 兆帕和 85℃下进行的。这个实施例的实施说明在（一氧化碳）原料中存在水对聚合速度没有任何不利的影响，而其它杂质，例如羰基铁或多硫化物必须从中除去。既没有在欧洲专利申请 307027 中提到残留的甲醇含量，也没有在本申请人已知道的该领域任何其它的文献中提到剩余甲醇含量。可是，在上述先有专利申请中，不要求保护这个实施例的方法。

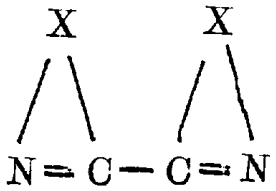
因此，本专利申请涉及一种制备聚合物的方法，该方法通过使单体在高温高压下与一种合适的催化剂溶液接触，在至少含有一种或多种低级脂肪醇和水的稀释剂存在下制备一种聚合物，其特征在于这种

聚合物是一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的线形聚合物，其聚合物中，来源于一氧化碳的单元和来源于烯属不饱和化合物的单元基本上以交替的顺序排列，但不包括在含0.9%（重量）甲苯、2.0%（重量）水和97.1%（重量）甲醇的稀释剂存在下于5.6兆帕和85℃下制备CO/乙烯/丙烯三元聚合物的情况。

正如上文所述，已经发现当用传统的方法制备本发明的聚合物时，即在含有低级脂肪醇的稀释剂存在下制备，所得聚合物显示出所用的醇的剩余含量为4000～15000ppm（重量）（0.4～1.5%重量）。因此，当用一种低级脂肪醇作为一种液态不聚合的稀释剂制备聚合物时，所得到的脂肪醇含量低的聚合物是新的聚合物。所以，本专利申请还涉及由一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物在至少含有一种或多种低级脂肪醇的稀释剂存在下共聚而得的线形聚合物，在这种聚合物中，来源于一氧化碳的单元和来源于烯属不饱和化合物的单元基本上以交替的顺序排列，其特征是在这种聚合物中含有不到4000ppm（重量）的所用的低级脂肪醇，尤其是含有低于100ppm（重量）的低级脂肪醇。

本发明的聚合反应最好是在含有甲醇作为低级脂肪醇的稀释剂存在下进行。上文所用的术语“低级脂肪醇”包括醇类，例如甲醇、乙醇，1—和2—丙醇，1—丁醇，2—丁醇和2—甲基—2—丙醇，和对应的二元醇，但是不包括不饱和醇例如乙烯醇、烯丙醇或2—丁烯醇，这些醇参与聚合反应的方式是不希望的。稀释剂中的水量至少为2.5%（重量）为宜。而且稀释剂最好是含水量不高于15%（重量）和尤以不高于10%（重量）为宜。

在本发明的方法中，以一氧化碳和一种或多种烯属不饱和化合物的混合物为原料，使用一种催化剂，能够催化上文提到的线形交替聚合物的生成。用于本发明的合适催化剂尤其是那些含有Ⅷ族金属的催化剂。在本专利申请中，Ⅷ族金属应理解为贵金属钌，铑，钯，锇，铱和铂，以及铁族金属铁，钴和镍。优先选择含有钯，镍或钴作为Ⅷ族金属的催化剂。特别优选的Ⅷ族金属是钯。如果用于本发明方法中的催化剂含有Ⅷ族金属，则其最好是以一种羧酸盐的形式包含在催化剂中，尤其是以乙酸盐的形式为宜。除Ⅷ族金属外，催化剂最好包括一种二齿配位体，这一配位体能通过其两个含磷、氮或硫的配位基团与Ⅷ族金属形成配合物。如果使用含氮二齿配位体，最好是选用如下通式的化合物



其中X表示一个在桥键中含有三个或四个原子的有机桥连基，其中至少有两个是碳原子，例如2，2'—联吡啶和1，10—菲咯啉。如果使用含硫二齿配位体，优选的化合物通式为R^1 S—R—S R^1，其中R^1表示一个任选的极性可取代烃基而R表示一个在桥键中至少含有两个碳原子的有机桥连基，例如1，2—二（乙硫基）乙烷和顺—1，2—二（苄硫基）乙烯。优选使用的含磷二齿配位体的通式为（R^1）$_2$ P—R—P（R^1）$_2$，其中R和

R^1 具有上面给定的含义。进一步优选使用的这种类型的含磷二齿配位体，其中R^1 表示一个芳族烃基，该芳族烃基至少含有一个位于与芳族烃基相连的磷原子的邻位的烷氧基取代基。用于本发明的一个非常合适的化合物是1，3—二〔二（2—甲氧苯基）膦基〕丙烷。如果在催化剂中使用含氮或硫的二齿配位体，所用的数量以每克原子Ⅷ族金属0.5～100摩尔为宜，尤以每克原子Ⅷ族金属1～50摩尔为宜。如果使用含磷二齿配位体，所用的量以每克原子Ⅷ族金属0.5～2摩尔为宜，尤其以每克原子Ⅷ族金属0.75～1.5摩尔为宜。除了Ⅷ族金属和含磷，氮或硫的二齿配位体外，催化剂最好包含PKa小于4的酸的阴离子，尤其以包含PKa小于2的酸的阴离子为宜。PKa小于2的合适酸的例子是磺酸例如对—甲苯磺酸和卤代羧酸例如三氟乙酸。可以酸的形式和／或以非贵过渡金属盐的形式（例如铬或铁盐）将PKa小于4的酸的阴离子引入催化剂中。存在于催化剂中的阴离子量以每克原子Ⅷ族金属1～100摩尔为宜，特别是每克原子Ⅷ族金属2—50摩尔最好。除了基于上述三种组分的催化剂外，即a），Ⅷ族金属化合物，b）PKa小于4的酸或它们的非贵过渡金属盐，和c）含有两个含磷—，氮—，或硫的配位基的二齿配位体；用于本发明的合适催化剂还可以是对应的通过将组分a）和b）结合起来而实现的基于两组分的催化剂，例如使用三氟乙酸钯或对—甲苯磺酸钯，或者将组分b）和c）结合，例如使用邻—（二苯基膦基）苯磺酸或3—（二苯基膦基）丙磺酸。为了增加含Ⅷ族金属的催化剂的活性，可以另外加入1，4—醌。对于这个目的，1，4

一苯醌和1，4一萘醌是非常合适的。所用的1，4一醌的量以每克原子Ⅷ族金属5～5000摩尔为宜，尤其以每克原子Ⅷ族金属10～1000摩尔为宜。

能够使用本发明的方法与一氧化碳聚合的烯属不饱和化合物可以是只含有碳和氢的化合物，以及除碳和氢以外还含有一个或多个杂原子的化合物。本发明的方法尤其适用于一氧化碳与一种或多种烯属不饱和烃的聚合物的制备。合适的烃单体的例子是乙烯、丙烯，丁烯一1，己烯一1，辛烯一1，苯乙烯，环戊烯，降冰片烯和二环戊二烯。本发明的方法尤其非常适合用于制备一氧化碳与乙烯的共聚物和制备一氧化碳与已烯和一个α一烯烃（尤其是丙烯）的三元共聚合物。

用于本发明的方法中的催化剂组合物的量可以在很宽的范围内变动。如果使用含Ⅷ族金属的催化剂，所用的催化剂量最好是每摩尔要聚合的烯属不饱和化合物含10^{-7}～10^{-3}克原子Ⅷ族金属，尤以10^{-6}～10^{-4}克原子Ⅷ族金属为宜。

本发明的方法优选在25～150℃的温度和0.2—15兆帕的压力下操作，尤其是以30～130℃的温度和0.5—10兆帕的压力为宜。烯属不饱和化合物相对于一氧化碘的摩尔比以10：1～1：10为宜，尤以5：1～1：5为宜。

借助于下列实施例更进一步地说明本发明。

实施例1

一氧化碳／乙烯／丙烯三元聚合物制备如下。将144克甲醇加入到一个容积为300毫升的带搅拌器的高压釜内。通过通入一

氧化碳加压至5兆帕的压力将高压釜内的空气驱出，然后卸压并再重复这种操作两次。在高压釜内物料升温至78℃后，加压通入1.9兆帕的丙烯，然后通入1.1兆帕乙烯和最后通入3兆帕一氧化碳。在这之后，将催化剂溶液加入高压釜内，其中包括：

2毫升丙酮，

0.01毫摩尔乙酸钯，

0.01毫摩尔1，3—二〔二（2—甲氧苯基）膦基〕丙烷，和

0.2毫摩尔三氟乙酸。

在聚合反应期间，通过加压通入1：1的一氧化碳／乙烯混合物来维持高压釜内压力。2小时后，通过将反应混合物冷却至室温来中止聚合反应并卸压。将三元聚合物滤出，用甲醇洗涤后在70℃干燥。得到13克含甲醇7000ppm（重量）的三元聚合物。聚合速度是6.1千克三元聚合物／（克钯小时）。

实施例2

用与实施例1基本相同的方法制备一氧化碳／乙烯／丙烯三元聚合物，但不同的是144克甲醇中有0.8克用水代替。

得到14克含甲醇3000ppm（重量）的三元聚合物。聚合速度是6.6千克三元聚合物／（克钯小时）。

实施例3

用与实施例1基本相同的方法制备一氧化碳／乙烯／丙烯三元聚合物，其不同之处为在144克甲醇中有2.9克用水代替。

得到16克含甲醇1100ppm（重量）的三元聚合物，聚

合速度是7。5千克三元聚合物／（克钯·小时）。

实施例4

用与实施例1基本相同的方法制备一氧化碳／乙烯／丙烯三元聚合物，但不同的是144克甲醇中有7。2克用水代替。

得到15克含甲醇100ppm（重量）的三元聚合物。聚合速度是7。1千克三元聚合物／（克钯。小时）。

实施例5

用与实施例1基本相同的方法制备一氧化碳／乙烯／丙烯三元聚合物，但其不同之处为144克甲醇中有14。4克用水代替。

得到14克甲醇含量＜50ppm（重量）的三元聚合物。聚合速度是6。6千克三元聚合物／（克钯·小时）。

将聚合物用水在120℃萃取20小时，并借助气液色谱分析水相来确定聚合物中的甲醇含量。为了证实用这种方式真正完成了甲醇的完全萃取，通过将聚合物溶于六氟—异丙醇中和用核磁共振（NMR）分析溶液同样确定按照实施例1制得的聚合物的甲醇含量。这种方法同样得出甲醇的含量为7000ppm（重量）。

在实施例1～5中，实施例2—5是根据本发明。在这些实施例中，聚合反应是在包含有添加过水的甲醇稀释剂存在下进行的。实施例1不在本发明的范围内而包括在用于对比的专利申请中。在这个实施例中不向甲醇中添加水。通过核磁共振分析证实按照实施例1～5制备的聚合物是由线形链构成的，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和丙烯的单元以交替的顺序排

列。在聚合物链中，来源于乙烯和丙烯的单元以随机的分布方式存在。