



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91103026.3

[51] Int.Cl⁵

B01J 31/28

[43] 公开日 1991 年 11 月 27 日

[22] 申请日 91.5.8

[30] 优先权

[32] 90.5.10 [33] NL [31] 9001114

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 约翰尼斯·雅库布斯·基斯佩尔
阿历克山大·威廉姆·冯德·梅德
彼德勒斯·威廉姆斯·尼克拉斯
马丽亚·冯·利温[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 陈季壮

C07F 9/28 C08G 67/02

说明书页数: 14 附图页数:

[54] 发明名称 催化剂组合物和聚合方法六磷腈化物和六卤化合物

[57] 摘要

公开了一类新的催化剂组合物, 它含有一种Ⅷ族金属和一种通式 $(R^1R^2P)_6R^3$ 的六磷腈化物, 其中 R^1 和 R^2 代表相同或不同的可极性取代的烃基, R^3 是连接六个磷原子的六价有机桥基。这类催化剂组合物适用于制备一氧化碳和烯属不饱和化合物的共聚物。还公开了适用其制备的某些中间体新化合物。

1. 催化剂组合物, 其特征在于含有一种Ⅷ族金属和一种通式 $(R^1 R^2 P)_6$ 的六磷腈化物, 其中 R^1 和 R^2 代表相同或不同的可极性取代的烃基且 R^5 是六价有机连接基, 它将六个磷原子互连在一起并具有每两个磷原子之间至少存在两个碳原子的结构。

2. 按照权利要求 1 的催化剂组合物, 其特征在于含有钨作为Ⅷ族金属。

3. 按照权利要求 1 或 2 的催化剂组合物, 其特征在于另外含有一种 pK_a 低于 4 的酸阴离子, 其含量为每克原子Ⅷ族金属 1 — 100 摩尔。

4. 按照权利要求 1 — 3 的催化剂组合物, 其特征在于包含含量为每克原子Ⅷ族金属 0.1 — 1.0 摩尔的六磷腈化物。

5. 按照权利要求 1 — 4 的催化剂组合物, 其特征在于包含一种六磷腈化物, 其中 R^1 和 R^2 基是相同的芳基, 在相对于连接芳基的磷原子邻位上, 芳基至少含一个烷氧基取代基。

6. 按照权利要求 5 的催化剂组合物, 其特征在于含有其 R^1 和 R^2 基是 2-甲氧基苯基的六磷腈化物。

7. 按照权利要求 1 — 6 的催化剂组合物, 其特征在于含有其 R^5 连接基由苯环构成的六磷腈化物, 所述苯环在 1-、3-和 5-一位含有借助于标记* 的碳原子连接到苯环上的 $(-CH_2)_2$ $CH-O-CH_2-$ 基, 另外, 还可在 2-、4-和 6-一位上含有

甲基取代基。

8. 制备聚合物的方法，其特征在于一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的混合物在高温高压下与按照权利要求 1—7 中一项或多项所述的催化剂组合物接触，所述催化剂组合物溶解在聚合物不溶或几乎不溶的稀释剂中（如甲醇）。

9. 按照权利要求 8 的方法，其特征在于聚合条件为温度 25—150℃，压力 2—150 巴，烯属不饱和化合物与待聚合的混合物中一氧化碳的摩尔比 10:1—1:1，每摩尔待聚合的烯属不饱和化合物，催化剂组合物的用量中应含有 10—10 克原子Ⅷ族金属。

10. 通式 $[(R^6)_2P]_6 R^5$ 的六磷膦化物，其中 R^6 代表在相对于连接芳基的磷原子邻位上至少含有一个烷氧基取代基的芳基，其中 R^5 是连接六个磷原子的有机连接基且由苯环构成，所述苯环在 1—、3—和 5—位上含有借助于标记* 碳原子连接到苯环上的 $(-CH_2)_2 CH-O-\overset{*}{C}H_2-$ 基作为取代基，苯环也可在 2—、4—和 6—位上含有甲基作为取代基。

11. 按照权利要求 10 的六磷膦化物，其特征在于选自 1, 3, 5—三〔(1, 3—二(二(2—甲氧基苯基)膦基)—2—丙氧基)甲基〕苯和 1, 3, 5—三〔(1, 3—二(二(2—甲氧基苯基)膦基)—2—丙氧基)甲基〕—2, 4, 6—三甲基苯。

12. 适用于制备按照权利要求 10 所述的六磷膦化物的六卤化合物，其特征不在于选自 1, 3, 5—三〔(1, 3—二溴—2

一丙氧基)甲基)苯和1, 3, 5-三((1, 3-二溴-2-丙氧基)甲基)-2, 4, 6-三甲基苯。

1 3 . 制备按照权利要求 1 2 所述的六卤化合物的方法, 其特征在于使表溴醇分别与1, 3, 5-三(溴甲基)苯或与1, 3, 5-三(溴甲基)-2, 4, 6-三甲基苯反应。

1 4 . 制备按照权利要求 1 0 所述的六磷磷化物的方法, 其特征在于使通式为 $MP(R^6)_2$ (其中M代表碱金属)的碱金属二芳基磷化物与一种由苯环构成的六卤化合物反应, 所述苯环在1- , 3-和5-位上含有取代基 $(CH_2X)_2$ $CH-O-CH_2$ -基(其中X代表卤素), 而且苯环可在2- , 4-和6-位上含有甲基作为取代基。

1 5 . 按照权利要求 1 4 的方法, 其特征在于制备六磷磷化物所需的碱金属二芳基磷化物是通过在液氨中使碱金属M与通式 $(R^6)_3P$ 的三磷磷化物反应得到的。

1 6 . 按照权利要求 1 4 的方法, 其特征在于制备六磷磷化物所需的六卤化合物是按照权利要求 1 3 的方法得到的。

催化剂组合物和聚合方法
六磷磷化物和六卤化合物

本发明涉及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的新型催化剂组合物。

已经知道，通过在高温和高压下使单体与催化剂组合物的稀释剂溶液（在该溶剂中聚合物不溶或实际上不溶）接触，可制备一氧化碳与一种或多种烯属不饱和化合物的线型聚合物。在这类聚合物中，一方面由一氧化碳得到的单元、另一方面由烯属不饱和化合物得到的单元基本上以交替顺序排列。这种催化剂组合物含有一种Ⅷ族金属和一种通式 $(R' R^2 P)_2 R^3$ 或 $(R' R^2 P)_4 R^4$ 的二-或四磷磷化物，其中 R' 和 R^2 代表相同或不同的可极性取代的烃基； R^3 是一个二价有机连接基，它使两个磷原子连接起来并具有在两个磷原子之间至少存在两个碳原子的结构； R^4 是一个四价有机连接基，它使两个磷原子连接起来并具有每两个磷原子之间至少存在两个碳原子的结构。

在聚合过程中，聚合物是以稀释剂中的悬浮液形式得到的。迄今为止，主要是以分批方式制备这类聚合物，即把催化剂组合物加到含稀释剂和单体的反应器（处于所需温度和压力）中分批制备聚合物。随着聚合反应的进行，压力下降，聚合物于稀释剂中的浓度提高且悬浮液的粘度加大。通常，聚合进行到悬浮液达到很高的粗

度值以至再持续该聚合反应便得很困难（特别是要排热）为止。需要的话，在聚合过程中将单体加到反应器中，保持温度和压力的稳定，可分批制备聚合物。通常，通过将反应混合物冷却到室温和卸压可中止聚合反应。然后，从反应器中排出聚合物悬浮液，并用稀释剂冲洗反应器。

制备上述聚合物的一个问题是反应器产生污垢。在聚合过程中，一些形成的聚合物沉积到液面下的反应器部件上，例如反应器壁、挡板、搅拌轴、搅拌叶片、冷却和加热线圈和浸渍管等。在聚合物悬浮液排出反应器之后，这些聚合物沉积物留在反应器中，用稀释剂洗涤反应器的方法除不掉。在某些情况下，反应器沾污可能非常严重，在极端情况下，沾垢可占约 50%，这意味着只有约 50% 的制得的聚合物以悬浮液的形式离开反应器，而约 50% 以沉积物的形式留在反应器部件上。这种现象构成了以工业规模应用聚合物反应的一大障碍。

本申请人在这方面的调查过程中近来发现，在单体与催化剂溶液接触之前，将一种下式用量 a 的固体物质悬浮在稀释剂可抑制反应器沾污： $a \geq 100 \times b \times c$ ，其中 a 是每升稀释剂固体物质的克数， b 是固体物质平均粒径的米数， c 是固体物质堆积密度数（ kg/m^3 ）。

在本申请人对这一主题的持续研究的过程中，现已发现另一种能有效抑制反应器沾污的措施，该措施既可单独施用，也可与上述在稀释剂中悬浮固体物质有关的方法结合施用。现已发现的措施主要是在含通式 $(R^1 R^2 P)_2 R^3$ 的二磷腈化物或通式

($R^1 R^2 P$)₄ R^4 的四磷腈化物的催化剂组合物中，用通式 ($R^1 R^2 P$)₆ R^5 的六磷腈化物代替二磷腈化物或四磷腈化物，该六磷腈化物中 R^1 和 R^2 定义如上， R^5 是一个六价有机连接基，它使六个磷原子互连起来并具有每两个磷原子之间存在至少两个磷原子的结构。

含有一种Ⅷ族金属和一种通式 ($R^1 R^2 P$)₆ R^5 的六磷腈化物的催化剂组合物是新的。

所以，本专利申请涉及一种新型催化剂组合物，它含有一种Ⅷ族金属和一种通式 ($R^1 R^2 P$)₆ R^5 的六磷腈化物，其中 R^1 和 R^2 代表相同或不同的可极性取代的烃基， R^5 是一个六价有机连接基，它将六个碳原子互连起来并具有能使每两个磷原子之间至少存在两个碳原子的结构。

此外，本专利申请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的组合物中的用途。

除此之外，适用于本发明催化剂的大量的通式 ($R^1 R^2 P$)₆ R^5 六磷腈化物是新型化合物。所以，本专利申请还涉及这些新的化合物及其制备。在制备新型六磷腈化物中得到的付产物六卤化物也是新的化合物。最后，本专利申请涉及这些新的六卤化物及其制备。

在本专利申请中，Ⅷ族金属理解为贵金属钌、铑、钯、铱、铱和铂，以及铁族金属铁、钴和镍。在本发明催化剂组合物中，Ⅷ族金属最好选自钯、镍、和钴。钯为Ⅷ族最佳金属。Ⅷ族金属最好以羧酸盐的形式（特别是乙酸盐的形式）加到催化剂组合物中。除

了Ⅷ族金属和六磷腈化物之外，本发明催化剂组合物最好还含有一种 pK_a 低于 4 的酸阴离子，特别是 pK_a 低于 2 的酸阴离子。

pK_a 低于 2 的酸的例子是无机酸，例如硫酸和高氯酸；磺酸，例如甲磺酸、三氟甲磺酸和对甲苯磺酸；和卤羧酸，例如三氯乙酸，三氟乙酸和二氟乙酸。优选磺酸（如对甲苯磺酸）和卤羧酸（如三氯乙酸）。可将阴离子以分离出所需阴离子的化合物形式或以通过反应能形成所需阴离子的化合物的混合物形式加到催化剂中。一般来说，阴离子是以酸的形式加到催化剂组合物中。需要的话，也可将阴离子以相应酸的主族金属盐或非贵族过渡金属盐的形式加到催化剂组合物中。如果选择一种羧酸的阴离子，则可将其以酸的形式或其衍生物的形式（如烷基或芳基酯，酰胺，酰亚胺，酸酐，原酸酯，内酯，内酰胺或二羧酸亚烷基酯）加到催化剂组合物中。在催化剂组合物中，阴离子的优选含量为 1—100、特别是 2—50 摩尔/克原子Ⅷ族金属。除了可用作单独组分之外， pK_a 小于 4 的酸阴离子也可存在于催化剂中，因为三氟乙酸钡或对甲苯磺酸钡等等已用作Ⅷ族金属化合物。

除了Ⅷ族金属、六磷腈化物和选加的 pK_a 小于 4 的酸阴离子之外，本发明的催化剂组合物还可含有一种有机氧化剂。合适的有机氧化剂的例子是 1, 2-和 1, 4-醌类、脂族亚硝酸酯（如亚硝酸丁酯）和芳族硝基化合物（如硝基苯和 2, 4-二硝基甲苯）。优选 1, 4-苯醌和 1, 4-萘醌。所用的有机氧化剂的量为每克原子Ⅷ族金属 5—5,000、特别是 10—1,000 摩尔。

在本发明的催化剂组合物中，六磷腈化物的优选含量为每克原

子Ⅷ族金属 0.1—1.0、特别是 0.2—0.5 摩尔。在六磷
 磷化物中， R^1 和 R^2 基最好是相同的芳基，这类芳基在相对于芳
 基所连的磷原子的邻位上至少含有一个烷氧基取代基。这种烷氧基
 取代了的芳基以下在本专利申请中称作 R^6 基。 R^6 基的例子是 2
 —甲氧基苯基，2，4—二甲氧基苯基，2，6—二甲氧基苯基和
 2，4，6—三甲氧基苯基。优选其 R^6 基是 2—甲氧基苯基的六
 磷磷化物，其 R^5 连接基由 1，3—和 5—位上有取代基
 $(-CH_2)_2 CH-O-\overset{*}{C}H_2-(2-(\text{亚甲氧基})\text{三亚甲}$
 基) 的苯环构成的六磷磷化物也是优选的，其中所述取代基是利用
 标记* 的(亚甲氧基)碳原子连接到苯环上，且苯环可选含甲基作
 为 2—，4—和 6—位取代基。

其中连接基 R^5 具有上述定义的通式 $((R^6)_2 P)_6$ 。 R^5
 的六磷磷化物是新的。本专利申请也涉及这些新化合物及其制备。
 通过使通式 $MP(R^6)_2$ 的碱金属二芳基磷化物(其中 M 代表碱
 金属如钠)与一种由 1—，3—和 5—位含取代基 $(CH_2X)_2$
 $CH-O-CH_2-$ (其中 X 代表卤素如氯或溴)且(需要的话)
 在 2—，4—和 6—位含甲基取代基的苯环构成的六卤化合物反
 应，可以制备这些化合物。合成新的六磷磷化物所需的碱金属二芳
 基磷化物可通过在液氨中碱金属 M 跟通式 $(R^6)_3 P$ 三磷磷化物
 反应而得到。合成新的六磷磷化物所需的卤化化合物的制备可先从苯
 开始，通过用例如 N—溴琥珀酰亚胺卤化，将这种化合物转变成
 1，3，5—三(卤甲基)苯，然后使该化合物与表卤醇(如表溴
 醇)反应。所得 1，3，5—三((1，3—二卤—2—丙氧基)

甲基)苯是新的。本专利申请也涉及这类新的化合物及其制备。制备新的六磷磷化物所需的卤素化合物也可通过用例如仲甲醛和氢溴酸卤化米,然后使由此得到的1,3,5-三(卤甲基)-2,4,6-三甲基苯与表卤醇(如表溴醇)反应而制取。所得1,3,5-三((1,3,一二卤-2-丙氧基)甲基)-2,4,6-三甲基苯是新的。本专利申请也涉及这类新的化合物及其制备。

关于本发明新的化合物,可提到以下化合物:

a) 1,3,5-三((1,3-二溴-2-丙氧基)甲基)苯,其制备方法是使1,3,5-三(溴甲基)苯与表溴醇反应,

b) 1,3,5-三((1,3-二溴-2-丙氧基)甲基)-2,4,6-三甲基苯,其制备方法是使1,3,5-三(溴甲基)-2,4,6-三甲基苯与表溴醇反应,

c) 1,3,5-三((1,3-二(二(2-甲氧基苯基)磷基)-2-丙氧基)甲基)苯,其制备方法是在液氨中使钠跟三(2-甲氧基苯基)磷反应得到的二(2-甲氧基苯基)磷化钠与新的六卤化合物(a)反应,以及

d) 1,3,5-三((1,3-二(二(2-甲氧基苯基)磷基)-2-丙氧基)甲基)-2,4,6-三甲基苯,其制备方法是使上述c)得到的二(2-甲氧基苯基)磷化钠与上述b)得到的新的六卤化合物反应。

本发明催化剂组合物的聚合反应,是通过高温高压下使单体与催化剂组合物于稀释剂的溶液接触而进行的,在该稀释剂中聚合物不溶或几乎不溶。甲醇之类的低级醇非常适用作稀释剂,由于采用

本发明催化剂组合物，烯属不饱和化合物可与一氧化碳进行聚合，所以仅由碳和氢构成的化合物以及除了碳和氢之外还含有一种或多种杂原子的化合物是适用的。本发明的催化剂组合物最好用于制备一氧化碳与一种或多种烯属不饱和烃的聚合物。合适的烃单体的例子是乙烯，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。本发明的催化剂组合物特别适用于制备一氧化碳与乙烯的共聚物，和制备一氧化碳与乙烯和 α -烯烃（特别是丙烯）的三元共聚物。

制备聚合物用的催化剂组合物的量可在很宽的范围内变化。对于每摩尔待聚合的烯属不饱和化合物，催化剂组合物的用量中最好含有 10^{-7} — 10^{-3} 、特别是 10^{-6} — 10^{-4} 克原子Ⅷ族金属。

最好在 $25 - 150^{\circ}\text{C}$ 和 $2 - 150$ 巴、特别是 $30 - 130^{\circ}\text{C}$ 和 $5 - 100$ 巴的条件下制备聚合物。在待聚合的混合物中，烯属不饱和化合物与一氧化碳的摩尔比最好为 $10 : 1 - 1 : 10$ ，特别是 $5 : 1 - 1 : 5$ 。

现在参考以下实施例进一步说明本发明。

实施例 1

按以下方法制备1, 3, 5-三(溴甲基)苯。在回流条件下，将 0.5 mol 苯、 1.6 mol N-溴琥珀酰亚胺、 50 mg 过氧化二苯甲酰和 1.31 四氯甲烷的混合物沸腾，同时进行搅拌和用一个 375 瓦摄影灯照射。冷却和过滤之后，将反应混合

物依次用碳酸氢钠水溶液洗涤，再用水洗两遍，硫酸镁干燥并浓缩成400 ml。然后加入沸程为60—85℃的石油醚，并将混合物贮存在0℃。滤出形成的晶体，并用三氯甲烷和石油醚的混合物重结晶而纯化。1, 3, 5—三(溴甲基)苯的产量：40克(23%)。

实施例2

按以下方法制备1, 3, 5—三(溴甲基)—2, 4, 6—三甲基苯。往12.0克(0.10 mol)苯、10.0克(0.33 mol)仲甲醛和50 ml 99.7%冰醋酸的混合物中迅速加入70 ml 31%氢溴酸的醋酸溶液。将混合物在1小时内加热到90℃并在此温度下保温8小时。冷却混合物之后，滤出固体物质并用戊烷洗涤。1, 3, 5—三(溴甲基)—2, 4, 6—三甲基苯的产量为36.3克(91%)。在后续制备中使用母液，产率可提高到约100%。

实施例3

按以下方法制备1, 3, 5—三((1, 3—二溴—2—丙氧基)甲基)苯。将24.6克(0.18 mol)表溴醇、20.22克(0.0567 mol)按实施例1制得的1, 3, 5—三(溴甲基)苯和20 mg 二氯化汞的混合物于160℃加热9小时。加入3.4克(0.024 mol)表溴醇之后，将混合物于160℃再搅拌4小时。减压蒸掉过量的表溴醇。1, 3, 5

—三〔(1,3-二溴-2-丙氧基)甲基〕苯的产量为37克(85%)。

实施例4

按以下方法制备1,3,5-三〔(1,3-二溴-2-丙氧基)甲基〕-2,4,6-三甲基苯。将9.27克表溴醇、7.5克按实施例2制得的1,3,5-三(溴甲基)-2,4,6-三甲基苯和10毫克二氯化汞的混合物于160℃加热12小时。冷却反应混合物并用戊烷洗涤。1,3,5-三〔(1,3-二溴-2-丙氧基)甲基〕-2,4,6-三甲基苯的产量为13.2克(100%)。

实施例5

按以下方法制备1,3,5-三〔(1,3-二(2-甲氧基苯基)膦基)-2-丙氧基)甲基〕苯(所有步骤均在氩气下进行)。往125ml保持在-78℃的干燥的氨中加0.4克(17.5mmol)钠、3.1克(8.75mmol)三(2-甲氧基苯基)膦和12.5ml钠干燥的四氢呋喃。于-78℃搅拌6小时之后,加入0.467克(8.75mmol)氯化铵。30分钟之后,加入按实施例3制备的、溶于50ml四氢呋喃中的4.3mmol 1,3,5-三〔(1,3-二溴-2-丙氧基)甲基〕苯。氨水蒸发之后,按以下方法(纯化步骤1)纯化反应混合物。减压除掉溶剂。剩下的固体物质溶于50ml二氯甲

烷中，并用50 ml 5%氯化铵水溶液洗涤。然后，除掉溶剂并加入50 ml 四氢呋喃。溶液经过滤，浓缩成10 ml，并加入50 ml 甲醇以使六磷磷化物沉淀。1, 3, 5-三〔(1, 3-二(二(2-甲氧基苯基)磷基)-2-丙氧基)甲基]苯的产量为1.2克(48%)。

需要的话，也可按照以下方法(纯化步骤2)纯化反应混合物。将50 ml 乙醚加到反应混合物中，并以3300 rpm离心分离悬浮液5分钟。溶液浓缩之后加入甲醇，以使六磷磷化物沉淀。

实施例6

基本上按实施例5中制备1, 3, 5-三〔(1, 3-二(二(2-甲氧基苯基)磷基)-2-丙氧基)甲基]苯的同样方式制备1, 3, 5-三〔(1, 3-二(二(2-甲氧基苯基)磷基)-2-丙氧基)甲基]-2, 4, 6-三甲基苯，只是用按照实施例4制得的1, 3, 5-三〔(1, 3-二溴-2-丙氧基)甲基]-2, 4, 6-三甲基苯代替1, 3, 5-三〔(1, 3-二溴-2-丙氧基)甲基]苯。1, 3, 5-三〔(1, 3-二(二(2-甲氧基苯基)磷基)-2-丙氧基)甲基]-2, 4, 6-三甲基苯的产率为95%。

实施例7

按以下方法制备一氧化碳/乙烯/丙烯三元共聚物。往容积为

300 ml 的搅拌的压热器中加入含以下成分的催化剂溶液：

135 ml 甲醇，

4 ml 丙酮，

0.009 mmol 乙酸钯，

0.19 mmol 三氟乙酸，和

0.01 mmol 1,3-二〔二(2-甲氧基苯基)膦基〕丙烷。

通过用一氧化碳将压热器加压到50巴，然后卸压，再重复这些步骤两次以上，除掉压热器内的空气。在压热器升温到82℃之后，加入25巴一氧化碳，然后加入10巴丙烯，最后加入15巴乙烯。在聚合过程中，通过施加1:1的一氧化碳/乙烯混合物，使压热器内压力维持在52巴。8.2小时后，通过冷却到室温并卸压，使聚合中止。

所得聚合物悬浮液含12.3克三元共聚物。12.4克三元共聚物留在压热器中，从而在此例中反应器污垢为

$$12.4$$

$$\frac{\quad}{12.3 + 12.4} \times 100 = 50\%$$

$$12.3 + 12.4$$

反应速率为3.1 kg 三元共聚物/(克钯·小时)。

实施例8

按实施例7基本相同的方法制备一氧化碳/乙烯/丙烯三元共聚物，但不同的是：

a) 催化剂溶液含 0.01 mmol $1, 3$ -二(二(2-甲氧基苯基)膦基)-2-丙氧基)甲基)苯, 而不是 $1, 3$ -二(二(2-甲氧基苯基)膦基)丙烷。

b) 反应温度为 77°C , 而不是 82°C , 以及

c) 反应时间为 3.5 小时, 而不是 8.2 小时。

所得聚合物溶液含 10.0 克三元共聚物。 7.9 克三元共聚物留在压热器中, 从而在此例中反应器污垢为 44% 。反应速率为 5.3 kg 三元共聚物/(克钯·小时)。

实施例 9

按实施例 7 基本相同的方式制备一氧化碳/乙烯/丙烯三元共聚物, 不同的是:

a) 催化剂溶液含 0.005 mmol $1, 4$ -二(二(2-甲氧基苯基)膦基)-2-丙氧基)甲基)苯, 而不是 $1, 3$ -二(二(2-甲氧基苯基)膦基)丙烷,

b) 反应温度为 80°C , 而不是 82°C , 以及

c) 反应时间为 2.7 小时, 而不是 8.2 小时。

所得聚合物悬浮液含有 12.8 克三元共聚物。 6.1 克三元共聚物留在压热器中, 从而在此例中反应器污垢为 32% 。反应速率为 7.3 kg 三元共聚物/(克钯·小时)。

实施例 10

按实施例 7 基本相同的方式制备一氧化碳/乙烯/丙烯三元共

聚物，不同的是：

a) 催化剂溶液含按照实施例5制得的0.003 mmol 1, 3, 5-三〔(1, 3-二(二(2-甲氧基苯基)膦基)-2-丙氧基)甲基〕苯，而不是1, 3-二〔二(2-甲氧基苯基)膦基〕丙烷，

b) 反应温度为80℃，而不是82℃，以及

c) 反应时间为2.7小时，而不是8.2小时。

所得聚合物悬浮液含8.7克三元共聚物。0.3克三元共聚物留在压热器中，从而在此例中反应器污垢为3%。反应速率为3.5 kg 三元共聚物/(克钨·小时)。

实施例11

按实施例7基本相同的方式制备一氧化碳/乙烯/丙烯三元共聚物，不同的是：

a) 催化剂溶液含按照实施例6制得的1, 3, 5-三〔(1, 3-二(二(2-甲氧基苯基)膦基)-2-丙氧基)甲基]-2, 4, 6-三甲基苯，而不是1, 3-二〔二(2-甲氧基苯基)膦基〕丙烷，

b) 反应温度为85℃，而不是82℃，以及

c) 反应时间为5.1小时，而不是8.2小时。

所得聚合物悬浮液含13.7克三元共聚物。1.5克三元共聚物留在压热器中，从而在此例中反应器污垢为10%。反应速率为3.1 kg 三元共聚物/(克钨·小时)。

在实施例 1—11 中，实施例 3—6、10 和 11 是本发明的。实施例 3—4 涉及制备新的六卤化合物，用于制备按照实施例 5 和 6 的新的六磷腈化物。实施例和 11 涉及用本发明的新的催化剂组合物制备一氧化碳/乙烯/丙烯三元共聚物。实施例 1，2 和 7—9 落在本发明的范围之外。实施例 1 和 2 涉及制备三卤化物，后者用于制备按照实施例 3 和 4 的新的六卤化合物。实施例 7—9 涉及用含有二—或四磷腈化物的催化剂组合物制备一氧化碳/乙烯/丙烯三元共聚物。

^{13}C -NMR 分析证实，按照实施例 7—11 制得的一氧化碳/乙烯/丙烯三元共聚物由直链构成，其中一方面由乙烯和丙烯得到的单元、另一方面由一氧化碳得到的单元交替分布排列。在聚合物链中有来自乙烯和丙烯的单元的无规分布。

通过比较实施例 7—9 的结果和实施例 10 和 11 的结果发现，如果用通式 $(\text{R}^1 \text{R}^2 \text{P})_6 \text{R}^5$ 的六磷腈化物代替通式 $(\text{R}^1 \text{R}^2 \text{P})_4 \text{R}^4$ 的四磷腈化物或通式 $(\text{R}^1 \text{R}^2 \text{P})_2 \text{R}^3$ 的二磷腈化物，则可对催化剂组合物的行为产生有利影响（反应器污垢由 32—50% 下降到 3—10%）。