



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 026 868** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 08 F 210/00, C 08 G 67/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4895062/05, 04.04.1991

(30) Приоритет: 06.04.1990 NL 9000812

(46) Дата публикации: 20.01.1995

(56) Ссылки: EP N 213671, кл. C 08G 67/02, 1986.EP
N 305011, кл. C 08G 67/02, 1988.

(71) Заявитель:

Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В.
(NL)

(72) Изобретатель: Баренд Мастенбрук[NL],
Леонардус Петрус[NL], Филип Жан Мари Морис
Де Смед[BE]

(73) Патентообладатель:

Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В.
(NL)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИКЕТОНОВ

(57) Реферат:

Использование изобретения: получение линейных поликетонов - чередующихся сополимеров олефинов с моноокисью углерода. Сущность изобретения: проводят сополимеризацию олефинов с моноокисью углерода в среде разбавителя при повышенных температуре и давлении. Каталитическая система включает катализатор и кислоту с РК менее 2. Катализатор - комплекс соли монокарбоновой кислоты и палладия с фосфорсодержащим биценгатным лигандом. Начало пускового периода сополимеризации проводят в присутствии суспензии линейного

чередующегося сополимера этилена с моноокисью углерода в разбавителе с концентрацией предпочтительно, 13,0 - 27,4 мас.%. Скорость подачи катализатора в начале пускового периода поддерживают постоянной и равной скорости подачи катализатора в стационарном периоде либо более высокой, постепенно снижая ее до равной скорости подачи в стационарном периоде. Суспензию чередующегося сополимера этилена с моноокисью углерода подают в готовом виде или получают непосредственно в реакторе сополимеризации. 4 з.п. ф - лы.

RU
2 0 2 6 8 6 8
C 1

RU
2 0 2 6 8 6 8
C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 026 868** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 08 F 210/00, C 08 G 67/02**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4895062/05, 04.04.1991

(30) Priority: 06.04.1990 NL 9000812

(46) Date of publication: 20.01.1995

(71) Applicant:
Shell Interneshnl Riserch Maatskhappij B.V. (NL)

(72) Inventor: Barend Mastenbruk[NL],
Leonardus Petrus[NL], Filip Zhan Mari Moris
De Smed[BE]

(73) Proprietor:
Shell Interneshnl Riserch Maatskhappij B.V. (NL)

(54) **PROCESS FOR MANUFACTURING LINEAR POLYKETONES**

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing linear polyketones.
SUBSTANCE: process in which olefines are copolymerized with carbon monoxide in a diluent medium at elevated temperature and under high pressure. Catalytic compounds contain catalyst along with an acid having a reactivity coefficient under 2. The catalyst comprises a salt of monocarboxylic acid and palladium combined with a phosphor-containing bidentate ligand. The copolymerization is started in the presence of a linear alternating ethylene copolymer and carbon monoxide suspended in a diluent

with a preferable concentration ranging from 13.0 to 27.4 percent by weight. At the beginning of the starting period the catalyst is fed at a velocity which is kept at a stable level and is equal to the one specific to the stable period. The velocity can have higher values and gradually fall to become equal to the mentioned feed velocity of the stable period. The suspension is delivered as finished product. It can be also obtained in a copolymerization reactor. EFFECT: higher efficiency of process, shorter operating period. 4 cl

RU 2 0 2 6 8 6 8 C 1

RU 2 0 2 6 8 6 8 C 1

Изобретение относится к получению чередующихся сополимеров, олефинов с моноокисью углерода.

Известен способ получения линейных поликетонов сополимеризацией олефинов с моноокисью углерода в присутствии каталитической системы, включающей комплекс соли палладия с бидентатным лигандом.

Известный способ приводит к получению линейных чередующихся сополимеров, но отсутствует разработка осуществления процесса непрерывным методом.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является известный способ получения линейных поликетонов непрерывной сополимеризацией олефинов с моноокисью углерода в среде разбавителя при повышенных температуре и давлении в присутствии каталитической системы, включающей катализатор, представляющий собой комплекс соли монокарбоновой кислоты и палладия с фосфорсодержащим бидентатным лигандом и кислоту с рК менее 2.

При проведении процесса непрерывным способом в реактор, в котором находятся мономеры и некоторый объем разбавителя и в котором поддерживаются требуемая температура и давление, непрерывно добавляют разбавитель, мономеры и катализатор и из реактора непрерывно выводят суспензию полимера. При проведении процесса в непрерывном варианте поддерживаются на постоянном в основном уровне температуры давление и объем жидкости. Вслед за "пусковым периодом", в течение которого концентрация суспензии возрастает до требуемой величины, устанавливается стационарное состояние, которое характеризуется прежде всего постоянством концентрации полимера в выводимой из реактора суспензии, а также постоянством свойств получаемых полимеров.

Для изготовления полимеров в промышленном масштабе непрерывный процесс обладает огромными преимуществами, по сравнению с периодическим или полунепрерывным. Во-первых, непрерывный процесс обеспечивает более высокий выход полимера, поскольку нет необходимости, как при периодическом получении, в частом прерывании процесса для загрузки и разгрузки реактора. Отличительной особенностью непрерывного процесса, в противоположность периодическому, является значительная степень постоянства всех параметров реакции; вследствие этого непрерывный процесс легче поддается регулированию и автоматизации. Далее, полимеризация по непрерывному способу дает полимеры с меньшим разбросом свойств и следовательно, более постоянного качества по сравнению с продукцией периодического процесса.

Одной из наиболее важных характеристик полимера является насыпной вес. Эта характеристика важна и для получения, и для обработки, хранения, транспортировки и переработки полимеров. Что касается получения полимера, основным правилом здесь является следующее: максимально

допустимая концентрация суспензии, (кг полимера/кг суспензии) $\times 100$, составляет около 1/10 от насыпного веса, кг/м³. Это означает, что для получения полимера с насыпным весом 100 мг/м³ максимальная концентрация суспензии должна быть около 10%, тогда как для получения полимера с насыпным весом 500 кг/м³ концентрация суспензии не должна превышать примерно 50%. Это значит, что увеличение в 5 раз насыпного веса предполагает возможность получения примерно пятикратного количества полимера в том же реакционном объеме. Это касается обработки полимера, т. е. фильтрования, промывки и сушки, то насыпной вес полимера в большой степени определяет количество захватываемой жидкости. Так, найдено, что, например, полимер насыпного веса 100 кг/м³ связывает около 5 кг разбавителя или промывной жидкости, тогда как для полимера насыпного веса 500 кг/м³ это количество составляет всего около 0,25 кг. Это очень важно в отношении количества жидкости, необходимого для промывки полимера и которое необходимо удалить при его сушке. Что касается транспортировки и хранения, то здесь, чем выше насыпной вес полимера, тем лучше его характеристики текучести и тем меньше занимаемый им объем. Что касается переработки полимеров в определенную форму, то часть полимеров с низким насыпным весом затрудняет работу аппаратуры. Часто возникает необходимость компактирования полимеров с низким насыпным весом, например, посредством экструзии, чтобы можно было их далее обрабатывать с использованием обычного оборудования. Чем выше насыпной вес полимера, тем меньше необходимость в предварительной обработке материала, который в данном случае может быть использован непосредственно.

Как указывалось при получении рассматриваемых полимеров непрерывным способом, стационарному периоду предшествует пусковой период. В противоположность стационарному периоду, в течение пускового периода возрастают и содержание полимера в суспензии, и насыпной вес получаемого полимера.

Техническая задача изобретения состоит в разработке процесса, обеспечивающего короткий пусковой период и получение в стационарном периоде высокой концентрации суспензии и высокого объемного веса получаемого сополимера.

Указанный технический результат достигается тем, что в способе получения линейных поликетонов непрерывной сополимеризацией олефинов с моноокисью углерода в среде разбавителя при повышенных температуре и давлении в присутствии каталитической системы, включающей катализатор, представляющий собой комплекс соли монокарбоновой кислоты и палладия с бидентатным лигандом, и кислоту с рК менее 2, начало пускового периода процесса сополимеризации проводят в присутствии суспензии линейного чередующегося сополимера этилена с моноокисью углерода в разбавителе.

Предпочтительно осуществление процесса при концентрации суспензии в начале пускового периода сополимеризации

13,0-27,4 мас. %.

В начале пускового периода сополимеризации можно скорость подачи катализатора поддерживать постоянной и равной скорости подачи катализатора в стационарном периоде либо подавать катализатор с более высокой скоростью, постепенно снижая ее до равной скорости подачи катализатора в стационарном периоде.

Суспензию линейного чередующегося сополимера этилена с моноокисью углерода вводят в катализатор в готовом виде либо получают непосредственно в реакторе сополимеризацией этилена с моноокисью углерода.

Сущность изобретения заключается в следующем.

Посредством контакта мономеров с подходящим катализатором при повышенных температуре и давлении получают линейные полимеры монооксида углерода и одного или более ненасыщенных соединений с олефиновыми связями, причем в указанных полимерах имеет место чередующееся в значительной степени расположение звеньев монооксида углерода и ненасыщенного соединения (соединений) с олефиновыми связями.

Получение осуществляют непрерывно.

Процедуру запуска процесса осуществляют, подавая потоки веществ в реактор, в котором содержатся мономеры и в котором температура и давление поддерживаются на выбранном для стационарного периода уровне.

В начале пускового периода в реакторе присутствует суспензия твердого материала в разбавителе.

Ввиду того, что такие суспензии, как правило, отличаются высокой вязкостью, их транспортировка вызывает затруднения.

Необходимость в транспортировке возникает в тех случаях, когда суспензию получают периодическим процессом в отдельном реакторе и переносят затем в реактор, в котором проводят получение полимера уже по непрерывному способу. Проблемы транспортировки суспензии тем важнее, чем большие ее количества требуется перенести в реактор непрерывного процесса, что имеет место, например, при получении данных полимеров в промышленном масштабе.

Избежать связанных с транспортировкой осложнений можно за счет того, что приготовление суспензии, необходимой для пускового периода, и синтез полимера непрерывным способом осуществляются в одном и том же реакторе. Очень удобно проводить получение требуемой суспензии полимера периодическим способом, продолжая полимеризацию до тех пор, пока не будет достигнута требуемая для пускового периода концентрация суспензии. Предпочтительно использовать для периодического приготовления суспензии полимера тот же катализатор, который далее будет использован в процессе непрерывного получения полимера.

Предпочтительно далее процесс проводить при тех же в основном значениях температуры и давления, что и непрерывное получение полимера. Для периодического приготовления суспензии полимера можно использовать более низкую концентрацию

катализатора, по сравнению с непрерывным процессом. Можно также в обоих случаях вводить катализатор с одинаковой концентрацией. Можно также изменять концентрацию катализатора в процессе периодического приготовления суспензии полимера таким образом, что в начале периодического приготовления суспензии она ниже требуемой для непрерывной полимеризации величины, а по ходу периодической полимеризации возрастает до нее. Предпочтительным представляется при периодической полимеризации готовить суспензию небольшого количества твердого катализатора в разбавителе до контакта мономеров с катализатором.

Согласно изобретению, используют катализатор, способный к образованию линейных чередующихся полимеров из смеси монооксида углерода и одного или более ненасыщенных соединений с олефиновыми связями. К подходящим для данной цели катализаторам относятся, прежде всего, такие, в состав которых входит палладий. Он включается в состав катализатора в виде соли карбоновой кислоты, в частности в виде ацетата. Катализатор содержит дентатный лиганд с двумя фосфорсодержащими дентатными группами, посредством которых лиганд образует комплексное соединение с металлом.

Предпочтительно использовать фосфорсодержащие бидентатные лиганды общей формулы $(R^1)_2PRP(R^1)_2$, где R и R^1 принимают указанные ниже значения; R^1 - углеводородная группа, возможно с полярным заместителем; R - двухвалентная органическая мостиковая группа с двумя по крайней мере атомами углерода в мостике, например, 1,2-бис(этилтио)этан или цис-1,2-бис(бензилтио)этан. Предпочтение отдается фосфорсодержащим бидентатным лигандам, в которых представляет собой ароматическую углеводородную группу с одним по крайней мере алкоксизаместителем, расположенным в орто-положении относительно атома фосфора, к которому он присоединяется. Для этой цели очень подходит соединение

1,3-бис[бис(2-метоксифенил)фосфино]пропан. Фосфорный бидентатный лиганд вводят в количестве, предпочтительно, 0,5-2, в частности 0,75-4,5 моль на 1 моль палладия. Помимо палладия и фосфорсодержащего бидентатного лиганда, в состав катализатора входит анион кислоты, РК которой не превышает 2. Анион может быть введен в катализатор либо в виде соединения, от которого затем отщепляется требуемый анион, либо в виде смеси соединений, взаимодействие которых приводит к его образованию. Можно использовать и органические кислоты, РК которых не превышает 2. В качестве примеров минеральных кислот можно привести серную и хлорную кислоты. Из органических кислот можно использовать сульфоновые кислоты, такие как п-толуолсульфоновая кислота или галогенкарбоновые кислоты, например трифторуксусную кислоту. Анион может быть включен в состав катализатора в виде карбоновой кислоты или ее производного, например в виде алкил- или арилэфира, амида, имида ангидрида, ортоэфира лактона,

лактама либо алкилидендикарбоксилата. Количество аниона в катализаторе составляет 1-100, в частности 2-50 моль на 1 моль палладия. Для повышения активности в катализатор, в состав которого входит палладий, может быть дополнительно добавлен 1,4-хинон. Для этой цели очень подходит 1,4-дибензохинон и 1,4-нафтохинон. Предпочтительно использовать 1,4-хинон в количествах 5-5000 моль, в частности 10-1000 моль, на 1 моль металла VIII группы.

Олефины, которые могут, согласно изобретению, вступать в реакцию полимеризации с монооксидом углерода, могут состоять исключительно из углерода и водорода, а также включать кроме водорода и углерода, один или более гетероатомов. Способ по изобретению предпочтительно применим для получения полимеров монооксида углерода с одним или более олефиновым ненасыщенным углеводородом. В качестве примеров мономерных углеводородов можно привести пропен, бутен-1, гексен-1, октен-1, стирол, циклопентен, норборнилен и дициклопентадиен.

Количество катализатора может колебаться в широких пределах. Предпочтительно вводить каталитическую композицию в таком количестве, чтобы на 1 моль олефина приходилось от 10^{-7} до 10^{-3} моль, в частности от 10^{-6} до 10^{-4} моль, палладия.

Контакт мономеров с катализатором осуществляется в присутствии разбавителя, не растворяющего или практически не растворяющего полимер. Для этой цели очень подходят низшие алифатические спирты, в частности метанол.

Способ предпочтительно осуществляется в двух или более последовательно соединенных реакторах. При использовании последовательно связанных реакторов их количество в предпочтительном варианте не должно превышать трех.

Процесс полимеризации проводится при температуре 25-150°C и давлении 2-150 бар, в частности при 30-130°C и 5-100 бар. Молярное соотношение олефина и монооксида углерода составляет предпочтительно 10:1 - 1:10, в частности 5:1-1: 5. Эксперименты проводят в реакторе вместимостью 150 л. Компоненты катализатора вводят в виде двух растворов: раствор 1 содержит 1000 мг ацетата палладия на 1 л ацетона, 2491 мг 1,3-бис[бис(2-метоксифенил)-фосфино] пропана и 1067 мг трифторуксусной кислоты. В растворе 2 содержится 3000 мг трифторуксусной кислоты на 1 л ацетона.

За исключением специально указанных случаев, масса суспензии в реакторе составляет 70 кг.

Пример 1. Процесс начинают в реакторе, в котором содержатся мономеры и суспензия полимера, с самого начала устанавливают уровни подачи реагентов, выбранные для стационарного периода.

В реактор вводят 53 кг метанола и 20 кг чередующегося сополимера монооксид углерода/этан с насыпным весом 380 кг/м^3 . Давление в реакторе 45 бар. Температура реактора 77°C.

Состав газовой фазы, мол.%: Монооксид

углерода 23 Этен 54 Пропен 23

Масса суспензии в реакторе 80 кг.

На нулевой пробег эксперимента установлены следующие скорости подачи: Метанол 5 кг/ч Раствор 1: 37 мл/ч Раствор 2: 25 мл/ч

На 14 ч эксперимента содержание полимера в выводимой из реактора суспензии составляет 15,5%; насыпной вес полимера 190 кг/м^3 .

На 28 ч эксперимента концентрация суспензии 18,5%; насыпной вес полимера 240 кг/м^3 .

На 45 ч эксперимента концентрация суспензии составляет 22%, а насыпной вес полимера 300 кг/м^3 . На 80 ч концентрация суспензии и насыпной вес имели те же значения.

Пример 2. В начале эксперимента в реакторе содержатся мономеры и суспензия полимера; процесс начинается высокой первоначальной скоростью подачи катализатора, которая затем снижается до величины, выбранной для стационарного периода.

В реактор вводят 53 кг метанола и 20 кг чередующегося сополимера монооксид углерода/этан насыпного веса 380 кг/м^3 . Давление в реакторе 45 бар Температура реактора: 77°C

Состав газовой фазы, мол.%: Монооксид углерода 23 Этан 54 Пропан 23 Масса суспензии в реакторе 80 кг

На нулевой пробег эксперимента установлены следующие скорости подачи: Метанол: 5 кг/ч Раствор 1: 100 мл/ч Раствор 2: 68 мл/ч

На 5 ч эксперимента содержание полимера в выводимой из ректора суспензии составляет 24%, а насыпной вес полимера, содержащегося в ней, - 350 кг/м^3 . На 5 ч эксперимента скорости подачи раствора 1 и 2 снижены, для раствора 2 - до 25 мл/ч.

Через 10 ч концентрация суспензии, удаляемой из реактора, составляет 22%, насыпной вес полимера - 300 кг/м^3 .

Через 45 ч зарегистрированы такие же значения концентрации суспензии и насыпного веса полимера.

Пример 3. В начальный момент эксперимента в реакторе содержатся мономеры и суспензия полимера, скорость подачи катализатора первоначально высока, а затем снижена до величины, соответствующей стационарному периоду.

Суспензия полимера, которая имеется в реакторе в начале пускового периода, получена в результате однократной операции в том же реакторе при концентрации катализатора, более низкой, чем выбранная для стационарного периода непрерывного процесса полимеризации. В момент перехода от однократно проводимой части процесса получения полимера к непрерывному процессу используют высокую скорость подачи катализатора, а затем ее снижают до выбранной для стационарного периода величины.

В реактор вводят 50 кг метанола и 1 кг чередующегося терполимера монооксид углерода /этан/ пропен. Давление в реакторе 45 бар Температура реактора 78°C Состав газовой фазы, мол.%: Монооксид 29 Этен 42 Пропен 29

В начальный момент эксперимента в реактор вводят 211 мл раствора 1 и 282 мл раствора 2. В процессе полимеризации давление поддерживают на уровне 45 бар за счет подачи смеси монооксид углерода/этен состава 1:1.

Однократную операцию получения полимера проводят в течение 22 ч.

Через 18 ч эксперимента содержание полимера в суспензии составляет 21%, а насыпной вес, содержащегося в ней полимера, - 360 кг/м³.

Через 22 ч процесс переводят на непрерывное получение полимера.

Через 22 ч установлены следующие скорости подачи: Метанол 3,5 кг/ч Раствор 1: 100 мл/ч Раствор 2: 68 мл/ч

Через 25 ч концентрация суспензии составляет 23%, насыпной вес полимера - 350 кг/м³. Через 25 ч скорости подачи растворов 1 и 2 снижены: до 26 мл/ч для раствора 1 и до 17 мл/ч для раствора 2.

Через 40 ч эксперимента концентрация суспензии составляет 23%, насыпной вес полимера - 260 кг/м³. Через 80 ч эксперимента сохраняются эти же значения концентрации суспензии и насыпного веса полимера.

Пример 4. В начальный момент эксперимента в реакторе содержатся мономеры и суспензия полимера; с самого начала скорость подачи катализатора равна выбранной для стационарного периода величине. Суспензия полимера, находившаяся в реакторе в начальный момент пускового периода непрерывного процесса, получена в результате однократной операции в том же реакторе при концентрации катализатора, соответствующей непрерывному процессу получения полимера.

В реактор вводят 50 кг метанола и 0,5 кг чередующегося терполимера монооксид углерода /этан/пропен. Давление в реакторе: 45 бар Температура реактора: 75°C Состав газовой фазы, мол. %: Монооксид углерода 29 Этен 42 Пропен 29

В начальный момент эксперимента в реактор вводят 369 мл раствора 1 и 244 мл раствора 2. В процессе полимеризации поддерживают давление 45 бар за счет подачи смеси монооксид углерода/этен состава 1:1. Однократную операцию получения полимера проводят в течение 14 ч. Через 10 ч эксперимента содержание полимера в суспензии достигает 13%, а насыпной вес его составляет 300 кг/м³.

Через 14 ч эксперимента процесс переводят на непрерывное получение полимера.

Через 14 ч установлены следующие скорости подачи: Метанол: 2,5 кг/ч Раствор 1: 26 мл/ч Раствор 2: 17 мл/ч

Через 30 ч эксперимента концентрация суспензии равняется 21%; насыпной вес полимера - 240 кг/м³.

Через 40 ч эксперимента концентрация суспензии 23%; насыпной вес 260 кг/м³. Через 80 ч эксперимента зарегистрированы те же величины концентрации суспензии и насыпного веса полимера.

Пример 5. В начальный момент эксперимента в реакторе находятся мономеры и суспензия полимера, с самого начала скорость подачи катализатора

соответствуют выбранной для стационарного периода. Суспензия полимера, находившаяся в реакторе в начальный период момент пускового периода, получена в результате однократной операции в том же реакторе при концентрации катализатора, равной выбранной для непрерывной полимеризации величине. В момент перевода процесса от однократной операции полимеризации и непрерывной стадии состава газовой фазы изменен.

В реактор вводят 55 кг метанола и 1,0 г чередующегося терполимера монооксид углерода/этен/пропен. Давление в реакторе: 45 бар Температура в реакторе: 93°C.

Состав газовой фазы, мол. %: Монооксид углерода 67 Этан 33

На начало отсчета времени в реактор было введено 93 мл раствора 1 и 124 мл раствора 2. В процессе полимеризации поддерживают давление 45 мбар за счет нагнетания смеси монооксид углерода/этан состава 1:1. Однократную операцию полимеризации проводят в течение 22 ч. Через 16 ч с начала эксперимента содержание полимера в суспензии составляет 18,5%; насыпной вес, содержащегося в суспензии полимера, 230 кг/м³.

Через 22 ч после начала эксперимента процесс переводят на непрерывное получение полимера. Через 22 ч после начала эксперимента установлены следующие скорости подачи: Метанол: 3,5 кг/ч Раствор 1: 1,6 мл/ч Раствор 2: 4 мл/ч

Кроме того, через 22 ч после начала эксперимента в течение 4 ч состав газовой фазы изменен на следующий:

33 мол. % монооксида углерода, 67 мол. % этена.

Через 26 ч после начала эксперимента концентрация суспензии равнялась 21% ; насыпной вес полимера - 250 кг/м³. Через 80 ч после начала эксперимента значения концентрации суспензии и насыпного веса полимера оставались такими же.

Пример 6. В начальный момент эксперимента в реакторе содержатся мономеры и суспензия полимера, с самого начала скорость подачи катализатора установлена такой же, как выбрана для стационарного периода. Находившаяся в начальный момент пускового периода в реакторе суспензия получена в результате однократной операции полимеризации в том же реакторе, в течение которой концентрация катализатора поднята до выбранной для непрерывного периода величины.

В реактор помещают 43 кг метанола и 0,1 кг чередующегося терполимера монооксид углерода/этен/пропен. Давление в реакторе: 45 бар Температура реактора: 78°C.

Состав газовой фазы, мол. %: Монооксид углерода 24 Этан 54 Пропан 20

В момент начала отсчета в реактор введено 127 мл раствора 1 и 169 мл раствора 2. В процессе полимеризации поддерживают давление 45 бар за счет подачи смеси монооксид углерода/этен состава 1:1. Через 11 ч после начала эксперимента содержание полимера в суспензии составляет 9,5%; его насыпной вес равен 170 кг/м³.

Через 15 ч эксперимента в реактор введено 151 мл раствора 1 и 203 мл раствора 2. Через 18 ч после начала эксперимента содержание полимера в суспензии достигает

19%; насыпной вес полимера 250 кг/м³.

Через 22 ч с момента начала отсчета времени процесс переводят на непрерывное получение полимера.

Через 22 ч с момента начала отсчета времени установлены следующие скорости подачи: Метанол: 3,5 кг/ч Раствор 1: 20 мл/ч Раствор 2: 14 мл/ч

Через 30 ч эксперимента концентрация суспензии составляет 24%, насыпной вес полимера 280 кг/м³.

Через 40 ч с момента начала эксперимента концентрация суспензии 25%; насыпной вес полимера 280 г/м³. Через 80 ч с начала эксперимента концентрация суспензии и насыпной вес полимера сохраняют те же значения.

Во всех экспериментах получены терполимеры: монооксид углерода /этен/ пропен и сополимеры монооксид углерода /этен по непрерывному процессу, в начальный момент пускового периода которого в реакторе уже находилась суспензия полимера. Таким образом, на стационарной стадии непрерывного процесса при концентрации суспензии 20-25% получают полимеры насыпного веса 250-300 кг/м³.

С помощью анализа ¹³C-ЯМР установлено, что полученные согласно примеру 5 сополимеры монооксид углерода/этан, а также полученные согласно примерам 1-4 и 6 терполимеры монооксид углерода /этен/ пропен состоят из линейных цепей, в которых чередуются звенья, являющиеся остатками монооксида углерода, и звенья - остатки пропена и этена. В терполимерах звенья этена и пропена располагаются случайным образом.

Формула изобретения:

5 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИКЕТОНОВ непрерывной сополимеризацией олефинов с монооксидом углерода в среде разбавителя при повышенных температуре и давлении в присутствии каталитической системы, включающей катализатор, представляющий собой комплекс соли монокарбоновой кислоты и палладия с фосфорсодержащим бидентатным лигандом, и кислоту с рК менее 2, отличающийся тем, что начало пускового периода сополимеризации проводят в присутствии суспензии линейного чередующегося сополимера этилена с монооксидом углерода в разбавителе.

10 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс осуществляют при концентрации суспензии в начале пускового периода сополимеризации от 1,3 до 27,4 мас. %.

15 3. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что в начале пускового периода сополимеризации скорость подачи катализатора поддерживают постоянной и равной скорости подачи катализатора в стационарном периоде.

20 4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в начале пускового периода сополимеризации катализатора подают с более высокой скоростью, чем в стационарном периоде, постепенно снижая ее до равной скорости подачи катализатора в стационарном периоде.

25 5. Способ по п.1, отличающийся тем, что суспензию линейного чередующегося сополимера этилена с монооксидом углерода, присутствующую в начале пускового периода сополимеризации, вводят в реактор в готовом виде или получают непосредственно в реакторе сополимеризацией этилена с монооксидом углерода.

40

45

50

55

60