

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 67/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710148077.3

[43] 公开日 2008年7月2日

[11] 公开号 CN 101210070A

[22] 申请日 2007.9.5

[21] 申请号 200710148077.3

[30] 优先权

[32] 2006.12.28 [33] KR [31] 10-2006-0136686

[71] 申请人 株式会社晓星

地址 韩国首尔市

[72] 发明人 张真永 崔钟仁 曹海硕 沈载润
尹圣均 金宪洙 路易吉·托尼奥洛
安德烈娅·瓦瓦索里

[74] 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司

代理人 丁业平 张天舒

权利要求书 1 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

聚酮的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种聚酮的制备方法，该方法提高了催化活性并使聚酮的特性粘度得到改善，具体而言，本发明涉及一种使用由 40 摩尔%到 60 摩尔%的乙酸和 40 摩尔%到 60 摩尔%的水构成的混合溶剂作为液体介质、以及氯化钨 -1, 3 - 双 [二(甲氧基苯基)膦基] 丙烷前体作为催化剂组分来制备聚酮的方法。

1. 一种聚酮的制备方法，该方法包括：

在液体介质中，在有机金属络合物催化剂存在下，使一氧化碳和烯属不饱和化合物共聚，其中，所述有机金属络合物催化剂由（a）第 9 族、第 10 族或第 11 族过渡金属的络合物以及（b）含有第 15 族元素的配体组成；其中，所述组分（a）为氯化钼，所述组分（b）为 1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷，并且所述催化剂以催化剂前体的形式使用。

2. 根据权利要求 1 所述的聚酮的制备方法，

其中，所述液体介质为由 40 摩尔%到 60 摩尔%的乙酸和 40 摩尔%到 60 摩尔%的水构成的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的聚酮的制备方法，

其中，将所述组分（a）与所述组分（b）以 1:1 的摩尔比进料。

聚酮的制备方法

技术领域

本发明涉及一种聚酮的制备方法，该方法提高了催化活性并使聚酮的特性粘度得到改善，具体而言，本发明涉及一种在液体介质中、在催化剂存在下利用一氧化碳与烯属不饱和化合物的共聚反应来制备聚酮的方法，其中，所述催化剂为有机金属络合物，其包含(a)第9族、第10族或第11族过渡金属的络合物和(b)含有第15族元素的配体(包括1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷)；并且在该方法中，将含有40摩尔%到60摩尔%的乙酸和40摩尔%到60摩尔%的水的混合溶剂用作液体介质。

一氧化碳与烯属不饱和化合物的共聚物，尤其是其中衍生自一氧化碳的重复单元和衍生自烯属不饱和化合物的重复单元相互交替连接的聚酮具有优异的机械热性质、耐磨性、耐化学品性以及优异的阻气能力。因此，该共聚物可用于多种应用中。此外，交替共聚的聚酮聚合物具有非常高的机械性能和热性能，从而可用作经济实用的工程塑料材料。具体而言，高耐磨性使所述共聚物可以用作交通工具的部件，例如传动装置；高耐化学品性使所述共聚物可以用作化学品输送管道的衬里材料；强阻气能力使所述共聚物可以用于轻质油罐中，例如用作衬里材料。另外，如果将特性粘度大于或等于2的超大分子量的聚酮用于纤维，可以获得高的拉伸比，并且可以制备出沿伸长方向排列的具有高强度和高弹性的纤维。因此，所制造的纤维可以合乎需要地用作建筑材料或者工业材料，例如传送带的增强材料、橡胶管、轮胎帘布以及混凝土的增强材料。

背景技术

作为用于获得具有高机械热性质的高分子量聚酮的方法，欧洲专利 No. 319083 公开了一种使用包含钯、1,3-双[二(2-甲氧基苯基)膦基]

丙烷和阴离子的催化剂在低温下进行聚合的方法。专利文献 JP-A No. H4-227726 公开了另一种使用包含钯、2-(2,4,6-三甲基苯)-1,3-双[二(2-甲氧基苯基)膦基]丙烷和阴离子的催化剂的方法。专利文献 JP-A No. H5-140301 公开了另一种使用包含钯、2-羟基-1,3-双[二(2-甲氧基苯基)膦基]丙烷和阴离子的催化剂的方法。但是，使用上述方法中的任何一种方法，由单位催化剂所能获得的聚酮的产量很低，难以合成磷配体，并且这些方法成本高，因此产生经济上的问题。

作为使用廉价催化剂获得高分子量聚酮的方法，专利文献 JP-A No. H6-510552 公开了这样一种方法，该方法使用包含钯、1,3-双(二苯基膦基)丙烷和硼系氟化物的阴离子的催化剂在叔丁醇溶剂中进行聚合反应。该方法获得高分子量的聚酮，但是单位催化剂的聚酮的产量很低，结果，聚酮的成本提高，从而产生问题。

作为用于经济地获得高分子量聚酮的方法，专利文献 JP-A No. H8-283403 公开了这样一种方法，该方法包括在由甲醇和 1 体积%到 50 体积%的水构成的混合溶剂中进行聚合反应。在该方法中，使用的催化剂包含第 10 族元素（例如钯）、1,3-双(二苯基膦基)丙烷以及无机酸的阴离子。尤其是，在含 17 体积%水的甲醇溶剂中使用乙酸钯、1,3-双(二苯基膦基)丙烷和磷钨酸的情况下，在 85℃下、乙烯与一氧化碳的等摩尔混合气体的压力为 4.8 MPa 的条件下反应 30 分钟，可获得特性粘度为 1.36 的聚合物。此时，催化活性为 5.7 kg/g-Pd·hr。如果在混合溶剂中使用硫酸来代替磷钨酸，则催化活性为 9.5 kg/g-Pd·hr。根据该方法，由于具有高的催化活性，因此能获得分子量相对较高的聚酮，但是即使使聚合时间更长，也不可能获得特性粘度大于或等于 2 的聚合物，而该特性粘度是聚合物用作高性能材料所必须具备的。

欧洲专利 No. 0361584 公开了这样一种方法，该方法包括使用钯、1,3-双(二苯基膦基)丙烷和三氟乙酸在较低压力下进行聚合。根据该方法，可通过在乙烯与二氧化碳进料比为 1:2 的情况下、在 50℃和 4 MPa 的条件下聚合 5.2 小时来在催化活性为 1.3 kg/g-Pd·hr 时得到特性粘度为 1.8 的聚合物。通过该方法，能在相对较低的温度和压力下制

得聚酮，但不可能获得具有高特性粘度的聚合物，而该特性粘度是聚合物用作高性能材料所必须具备的。

JP-A No. 2002-317044 公开了一种在催化剂体系中使用硫酸作为无机酸的方法，这与现有技术中的方法相似。在该方法中，通过在甲醇溶剂中使用第 10 族元素（例如钯）和 1,3-双(二苯基膦基)丙烷、在 80℃ 下并且在乙烯和一氧化碳的等摩尔混合气体的压力为 5.5 MPa 的条件下聚合 30 分钟，可制得特性粘度为 6.45 的聚合物。此时，催化活性为 6.0 kg/g-Pd·hr。

在上述条件下，在使用一氧化碳和烯属不饱和化合物制备聚酮的方法中，亟需开发出以高催化活性制备具有高特性粘度的适合用于轮胎帘布的聚酮的技术。

为了解决上述问题，本发明的目的是提供这样一种制备聚酮的方法，该方法通过使用由含 40 摩尔%到 60 摩尔%的乙酸和 40 摩尔%到 60 摩尔%的水构成的混合溶剂作为液体介质、以及氯化钯化合物-1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷前体作为催化剂，可在更短的聚合时间内以改善的催化活性制备具有提高的特性粘度的聚酮。

发明内容

本发明涉及一种制备聚酮的方法，该方法包括在液体介质中，在催化剂存在下，使一氧化碳与烯属不饱和化合物共聚，其中，所述催化剂为有机金属络合物，其包含 (a) 第 9 族、第 10 族或第 11 族过渡金属的络合物和 (b) 含有第 15 族元素的配体。所述组分 (a) 为氯化钯，所述组分 (b) 为双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷，本发明为使用包含 (a) 和 (b) 的催化剂前体来制备聚酮的方法。

根据本发明的优选实施方案，将由 40 摩尔%到 60 摩尔%的乙酸和 40 摩尔%到 60mol%的水构成的混合溶剂用作液体介质。

根据本发明的优选实施方案，(a) 和 (b) 的进料摩尔比优选为 1:1。

本发明的特征在于使用由乙酸和水构成的混合溶剂作为液体介质，这区别于使用甲醇、二氯甲烷或硝基甲烷的现有技术。根据本发

明，使用由乙酸与水构成的混合溶剂作为液体介质降低了聚酮的生产成本，并增加了催化活性。

合乎需要的是使用由 40 摩尔%到 60 摩尔%的乙酸和 40 摩尔%到 60 摩尔%的水构成的混合溶剂，更优选的使用由 60 摩尔%的乙酸和 40 摩尔%的水。

本发明中，所述催化剂包含 (a) 第 9 族、第 10 族或第 11 族过渡金属的络合物 (IUPAC, 无机金属命名建议(Inorganic chemical nomenclature recommendations), 1989 年修订)，和 (b) 含有第 15 族元素的配体。

在 (a) 第 9 族、第 10 族或第 11 族的过渡金属络合物中，第 9 族过渡金属的络合物的实例包括：钴或铈的络合物、羧酸盐、膦酸盐、氨基甲酸盐和磺酸盐。其具体实例包括：乙酸钴、乙酰乙酸钴、乙酸铈、三氟乙酸铈、乙酰乙酸铈和三氟甲烷磺酸铈。

第 10 族过渡金属的络合物的实例包括：镍或者钯的络合物、羧酸盐、膦酸盐、氨基甲酸盐和磺酸盐。其具体实例包括：乙酸镍、乙酰乙酸镍、乙酸钯、三氟乙酸钯、乙酰乙酸钯、氯化钯、双(N,N-二乙基氨基甲酸)双(二乙胺)钯和硫酸钯。

第 11 族过渡金属的络合物的实例包括：铜或银的络合物、羧酸盐、膦酸盐、氨基甲酸盐和磺酸盐。其具体实例包括：乙酸铜、三氟乙酸铜、乙酰乙酸铜、乙酸银、三氟乙酸银、乙酰乙酸银和三氟甲烷磺酸银。

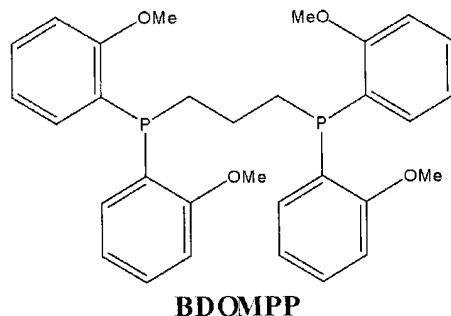
在这些物质中，镍和铜的化合物价格便宜，是经济上优选的过渡金属络合物 (a)，而从聚酮的产率和分子量的角度来考虑，钯化合物是一种优选的过渡金属络合物 (a)。本发明提供了一种通过使用氯化钯络合物来提高催化活性和特性粘度的方法。

含有第 15 族元素的配体 (b) 的实例包括：含氮配体，例如 2,2'-联吡啶、4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶、2,2'-二-4-甲基吡啶和 2,2'-联喹啉；以及含磷配体，例如 1,2-双(二苯基膦基)乙烷、1,3-双(二苯基膦基)丙烷、1,4-双(二苯基膦基)丁烷、1,3-双[二(2-甲基)膦基]丙烷、1,3-双[二(2-异丙基)膦基]丙烷、1,3-双[二(2-甲氧基苯基)膦基]丙烷、1,3-双[二

(2-甲氧基-4-磺酸钠-苯基)膦基]丙烷、1,2-双(二苯基膦基)环己烷、1,2-双(二苯基膦基)苯、1,2-双[(二苯基膦基)甲基]苯、1,2-双[[二(2-甲氧基苯基)膦基]甲基]苯、1,2-双[[二(2-甲氧基-4-磺酸钠-苯基)膦基]甲基]苯、1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁、2-羟基-1,3-双[二(2-甲氧基苯基)膦基]丙烷、2,2-二甲基-1,3-双[二(2-甲氧基苯基)膦基]丙烷、1,3-双(二苯基膦基)二茂铁和 1,3-双[双(2-甲氧基-5-甲基苯基)膦基]丙烷。

本发明的特征在于用 1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷作为式(1)中所示的含有第 15 族元素的配体 (b)，这区别于现有技术。通过使用催化剂 1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷，可以以高催化活性制得聚酮。

在本发明中，通过将由氯化钨和 1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷构成的前体用作催化剂，并将由 40 摩尔%到 60 摩尔%的乙酸和 40 摩尔%到 60 摩尔%的水构成的混合溶剂用作液体介质，结果，催化活性得到改善，使得聚合时间更短。



1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷 …… 式 (1)

所述的第 9 族、第 10 族、或第 11 族过渡金属的络合物的用量根据所选用的烯属不饱和化合物的种类或其它聚合条件的不同而适当地变化。因此，其用量范围可不限于一个具体的值，但是，通常优选为每 1 升反应区的容量加入 0.01 毫摩尔到 100 毫摩尔，更优选的是加入 0.01 毫摩尔到 10 毫摩尔。反应区容量是指反应器内液相的容量。

对配体 (b) 的用量没有特别的限制，但通常优选为每 1 摩尔的

过渡金属络合物 (a) 使用 1 摩尔到 3 摩尔的配体 (b)。更优选为每 1 摩尔的过渡金属络合物 (a) 使用 1 摩尔的配体 (b)。

在本发明中，与一氧化碳发生共聚的烯属不饱和化合物的实例包括： α -烯烃，例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯和乙烯基环己烷；烯基芳香化合物，例如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯；环烯，例如环戊烯、降冰片烯、5-甲基降冰片烯、5-苯基降冰片烯、四环十二烯、三环十二烯，三环十一烯、五环十五烯、五环十六烯和 8-乙基四环十二烯；卤乙烯，例如氯乙烯；丙烯酸酯，例如乙基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。上述烯属不饱和化合物可以单独使用或混合使用。在这些物质中，优选 α -烯烃作为所述的烯属不饱和化合物，并且碳原子数为 2 到 4 的烯烃更为优选，乙烯为最优选。

在本发明中，一氧化碳与烯属不饱和化合物的进料摩尔比优选为 1:1。在本发明中，在有机金属络合物（其包含第 9 族、第 10 族或第 11 族过渡金属的络合物 (a) 以及含有第 15 族元素的配体 (b)）的存在下，一氧化碳与烯属不饱和化合物发生共聚。

催化剂是通过将上述两种组分相接触而制得的。具体的接触方法在已知的现有技术中有所描述。例如，可首先在合适溶剂中将两种组分混合从而配成溶液，然后即可使用；或者是分别将所述的两种组分供入聚合体系中，其中这两种组分在聚合体系中相接触。在本发明中，所述的 (a) 与 (b) 被混合而制成催化剂前体，这使催化活性以及特性粘度同时得到改善。

在实施本发明时，可以采用使用液体介质的溶液聚合法、悬浮聚合法以及包括用高浓度催化剂溶液浸渍少量聚合物的气相聚合法作为聚合的方法。聚合反应优选以间歇模式或连续模式来实施。作为用于聚合反应的反应器，可以使用在已知的现有技术中有所描述的反应器或使用改变后的反应器。对于聚合温度没有特别的限制，但是通常为 40°C 到 180°C、优选为 50°C 到 120°C。对于聚合的压力没有限制，但通常为常压至 20 MPa、优选为 4MPa 到 15 MPa。

下文中，将参照实施例和对比例对本发明的构成和效果进行详

细的描述。提供这些例子仅是出于示例性的目的，而不应被解释成本发明的范围只限于此。在实施例和对比例中，特性粘度和催化活性通过以下方法评价。

(1) 特性粘度

将聚合的树脂置于 60℃ 的恒温箱中 1 小时到 5 小时，使其溶解，使得浓度为 0.01 g/100 ml 到 1g/100 ml（间甲酚），然后使用乌氏粘度计在 30℃ 下对粘度进行测定。绘制出粘度对浓度的曲线图并外推，以确定特性粘度。

(2) 催化活性

所述催化活性是通过聚合的树脂的重量/钯的重量·时间（g/g-Pd·hr）来确定的。

实施例

（实施例 1）

将 0.60 mg 氯化钯-1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷前体溶于由 36 ml 乙酸与 44 ml 水构成的混合物中。在真空除去所得溶液中的空气后，将该溶液供入经氮气吹扫的不锈钢高压釜中。将该高压釜密封后，在对内容物以 700 rpm 的转速搅拌的同时对其加热。当内部温度达到 90℃ 时，加入由一氧化碳与乙烯（摩尔比为 1:1）构成的混合气体，直到高压釜的内部压力达到 110 atm 为止。在使内部温度与内部压力分别保持在 90℃ 与 110 atm 的同时将内容物搅拌 1 小时。冷却后，从排气后的高压釜中取出内容物。过滤溶液，然后用甲醇洗涤若干次。在室温至 80℃ 下对溶液进行减压干燥，获得 20.6 g 聚合物。

¹³C-NMR 与 IR 的结果证实，所得聚合物为聚酮，其基本上由分别衍生自一氧化碳和乙烯的重复单元构成。催化活性为 22300 g/g-Pd·hr，特性粘度为 3.8 dl/g。

所得结果归纳于表 1 中。

（实施例 2）

将 0.60 mg 氯化钯-1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷前体溶于由 36 ml 乙酸与 44 ml 水构成的混合物中。在真空除去所得溶液中的空

气后,将该溶液供入经氮气吹扫的不锈钢高压釜中。将该高压釜密封后,在对内容物以 700 rpm 的转速搅拌的同时对其加热。当内部温度达到 80℃ 时,加入由一氧化碳与乙烯(摩尔比为 1:1)构成的混合气体,直到高压釜的内部压力达到 110 atm 为止。在使内部温度与内部压力分别保持在 80℃ 与 110 atm 的同时将内容物搅拌 1 小时。冷却后,从排气后的高压釜中取出内容物。过滤溶液,然后用丙酮洗涤若干次。在室温至 80℃ 下对溶液进行减压干燥,获得 12.6 g 聚合物。

$^{13}\text{C-NMR}$ 与 IR 的结果证实,所得聚合物为聚酮,其基本上由分别衍生自一氧化碳和乙烯的重复单元构成。催化活性为 14000 g/g-Pd·hr, 特性粘度为 6.1 dl/g。

所得结果归纳于表 1 中。

(实施例 3)

将 0.60 mg 氯化钯-1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷前体溶于由 36 ml 乙酸与 44 ml 水构成的混合物中。在真空除去所得溶液中的空气后,将该溶液供入经氮气吹扫的不锈钢高压釜中。将该高压釜密封后,在对内容物以 700 rpm 的转速搅拌的同时对其加热。当内部温度达到 70℃ 时,加入由一氧化碳与乙烯(摩尔比为 1:1)构成的混合气体,直到高压釜的内部压力达到 45 atm 为止。在使内部温度与内部压力分别保持在 70℃ 与 45 atm 的同时将内容物搅拌 1 小时。冷却后,从排气后的高压釜中取出内容物。过滤溶液,然后用丙酮洗涤若干次。在室温至 80℃ 下对溶液进行减压干燥,获得 9.89 g 聚合物。

$^{13}\text{C-NMR}$ 与 IR 的结果证实,所得聚合物为聚酮,其基本上由分别衍生自一氧化碳和乙烯的重复单元构成。催化活性为 11000 g/g-Pd·hr, 特性粘度为 3.3 dl/g。

所得结果归纳于表 1 中。

(实施例 4)

将 0.60 mg 氯化钯-1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷前体溶于由 36 ml 乙酸与 44 ml 水构成的混合物中。在真空除去所得溶液中的空气后,将该溶液供入经氮气吹扫的不锈钢高压釜中。将该高压釜密封后,在对内容物以 700 rpm 的转速搅拌的同时对其加热。当内部温度

达到 60℃ 时，加入由一氧化碳与乙烯（摩尔比为 1:1）构成的混合气体，直到高压釜的内部压力达到 110 atm 为止。在使内部温度与内部压力分别保持在 60℃ 与 110 atm 的同时将内容物搅拌 4 小时。冷却后，从排气后的高压釜中取出内容物。过滤溶液，然后用丙酮洗涤若干次。在室温至 80℃ 下对溶液进行减压干燥，获得 14.4 g 聚合物。

¹³C-NMR 与 IR 的结果证实，所得聚合物为聚酮，其基本上由分别衍生自一氧化碳和乙烯的重复单元构成。催化活性为 4000 g/g-Pd·hr，特性粘度为 11.1 dl/g。

所得结果归纳于表 1 中。

（实施例 5）

将 0.60 mg 氯化钯-1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷前体溶于由 48 ml 乙酸与 32 ml 水构成的混合物中。在真空除去所得溶液中的空气后，将该溶液供入经氮气吹扫的不锈钢高压釜中。将该高压釜密封后，在对内容物以 700 rpm 的转速搅拌的同时对其加热。当内部温度达到 90℃ 时，加入由一氧化碳与乙烯（摩尔比为 1:1）构成的混合气体，直到高压釜的内部压力达到 110 atm 为止。在使内部温度与内部压力分别保持在 90℃ 与 110 atm 的同时将内容物搅拌 2 小时。冷却后，从排气后的高压釜中取出内容物。过滤溶液，然后用丙酮洗涤若干次。在室温至 80℃ 下对溶液进行减压干燥，获得 36.51 g 聚合物。

¹³C-NMR 与 IR 的结果证实，所得聚合物为聚酮，其基本上由分别衍生自一氧化碳和乙烯的重复单元构成。催化活性为 20300 g/g-Pd·hr，特性粘度为 4.5 dl/g。

所得结果归纳于表 1 中。

（实施例 6）

将 0.60 mg 氯化钯-1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷前体溶于由 48 ml 乙酸与 32 ml 水构成的混合物中。在真空除去所得溶液中的空气后，将该溶液供入经氮气吹扫的不锈钢高压釜中。将该高压釜密封后，在对内容物以 700 rpm 的转速搅拌的同时对其加热。当内部温度达到 70℃ 时，加入由一氧化碳与乙烯（摩尔比为 1:1）构成的混合气体，直到高压釜的内部压力达到 110 atm 为止。在使内部温度与内部

压力分别保持在 70℃ 与 110 atm 的同时将内容物搅拌 4 小时。冷却后，从排气后的高压釜中取出内容物。过滤溶液，然后用丙酮洗涤若干次。在室温至 80℃ 下对溶液进行减压干燥，获得 21.95 g 聚合物。

^{13}C -NMR 与 IR 的结果证实，所得聚合物为聚酮，其基本上由分别衍生自一氧化碳和乙烯的重复单元构成。催化活性为 6100 g/g-Pd·hr，特性粘度为 10.3 dl/g。

所得结果归纳于表 1 中。

[表 1]

	I.V. (dl/g)	催化活性 (kg/gPd.hr)	产量(g)	催化体系 [催化剂的 进料量(mg)]	溶剂 (ml)		进料比	反应 温度 (°C)	反应 压力 (atm)	聚合 时间 (hr)	气体的 分压 (CO: C2H4)
					乙酸	水					
实施例1	3.8	22.3	20.6	0.60	36	44	1:1	90	110	1	1:1
实施例2	6.1	14.0	12.6	0.60	36	44	1:1	80	110	1	1:1
实施例3	3.3	11	9.89	0.60	36	44	1:1	70	45	1	1:1
实施例4	11.1	4	14.4	0.60	36	44	1:1	60	110	4	1:1
实施例5	4.5	20.3	36.51	0.60	48	32	1:1	90	110	2	1:1
实施例6	10.3	6.1	21.95	0.60	48	32	1:1	70	110	4	1:1

PdCl₂: 氯化钯

BDOMPP: 1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷

(对比例 1)

将 0.150 mg 氯化钯及 0.450 mg 1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷溶于由 36 ml 乙酸和 44 ml 水构成的混合物中。在真空除去所得溶液中的空气后,将该溶液供入经氮气吹扫的不锈钢高压釜中。将该高压釜密封后,在对内容物以 700 rpm 的转速搅拌的同时对其加热。当内部温度达到 90℃ 时,加入由一氧化碳与乙烯(摩尔比为 1:1)构成的混合气体,直到高压釜的内部压力达到 110 atm 为止。在使内部温度与内部压力分别保持在 90℃ 与 110 atm 的同时将内容物搅拌 1 小时。冷却后,从排气后的高压釜中取出内容物。过滤溶液,然后用丙酮洗涤若干次。在室温至 80℃ 下对溶液进行减压干燥,获得 13.67 g 聚合物。

¹³C-NMR 与 IR 的结果证实,所得聚合物为聚酮,其基本上由分别衍生自一氧化碳和乙烯的重复单元构成。催化活性为 15200 g/g-Pd·hr,特性粘度为 2.1 dl/g。

所得结果归纳于表 2 中。

(对比例 2)

将 0.150 mg 氯化钯及 0.450 mg 1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷溶于由 36 ml 乙酸和 44 ml 水构成的混合物中。在真空除去所得溶液中的空气后,将该溶液供入经氮气吹扫的不锈钢高压釜中。将该高压釜密封后,在对内容物以 700 rpm 的转速搅拌的同时对其加热。当内部温度达到 80℃ 时,加入由一氧化碳与乙烯(摩尔比为 1:1)构成的混合气体,直到高压釜的内部压力达到 110 atm 为止。在使内部温度与内部压力分别保持在 80℃ 与 110 atm 的同时将内容物搅拌 1 小时。冷却后,从排气后的高压釜中取出内容物。过滤溶液,然后用丙酮洗涤若干次。在室温至 80℃ 下对溶液进行减压干燥,获得 9.0 g 聚合物。

¹³C-NMR 与 IR 的结果证实,所得聚合物为聚酮,其基本上由分别衍生自一氧化碳和乙烯的重复单元构成。催化活性为 10000 g/g-Pd·hr,特性粘度为 4.5 dl/g。

所得结果归纳于表 2 中。

(对比例 3)

将 0.150 mg 氯化钯及 0.450 mg 1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷溶于由 36 ml 乙酸和 44 ml 水构成的混合物中。在真空除去所得溶液中的空气后,将该溶液供入经氮气吹扫的不锈钢高压釜中。将该高压釜密封后,在对内容物以 700 rpm 的转速搅拌的同时对其加热。当内部温度达到 70℃ 时,加入由一氧化碳与乙烯(摩尔比为 1:1)构成的混合气体,直到高压釜的内部压力达到 45 atm 为止。在使内部温度与内部压力分别保持在 70℃ 与 45 atm 的同时将内容物搅拌 1 小时。冷却后,从排气后的高压釜中取出内容物。过滤溶液,然后用丙酮洗涤若干次。在室温至 80℃ 下对溶液进行减压干燥,获得 5.57 g 聚合物。

^{13}C -NMR 与 IR 的结果证实,所得聚合物为聚酮,其基本上由分别衍生自一氧化碳和乙烯的重复单元构成。催化活性为 6200 g/g-Pd·hr, 特性粘度为 2.2 dl/g。

所得结果归纳于表 2 中。

(对比例 4)

将 0.150 mg 氯化钯及 0.450 mg 1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷溶于由 36 ml 乙酸和 44 ml 水构成的混合物中。在真空除去所得溶液中的空气后,将该溶液供入经氮气吹扫的不锈钢高压釜中。将该高压釜密封后,在对内容物以 700 rpm 的转速搅拌的同时对其加热。当内部温度达到 60℃ 时,加入由一氧化碳与乙烯(摩尔比为 1:1)构成的混合气体,直到高压釜的内部压力达到 110 atm 为止。在使内部温度与内部压力分别保持在 60℃ 与 110 atm 的同时将内容物搅拌 1 小时。冷却后,从排气后的高压釜中取出内容物。过滤溶液,然后用丙酮洗涤若干次。在室温至 80℃ 下对溶液进行减压干燥,获得 9.0 g 聚合物。

^{13}C -NMR 与 IR 的结果证实,所得聚合物为聚酮,其基本上由分别衍生自一氧化碳和乙烯的重复单元构成。催化活性为 2500 g/g-Pd·hr, 特性粘度为 6.5 dl/g。

所得结果归纳于表 2 中。

(对比例 5)

将 0.150 mg 氯化钯及 0.450 mg 1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷

溶于由 48 ml 乙酸和 32 ml 水构成的混合物中。在真空除去所得溶液中的空气后，将该溶液供入经氮气吹扫的不锈钢高压釜中。将该高压釜密封后，在对内容物以 700 rpm 的转速搅拌的同时对其加热。当内部温度达到 90℃ 时，加入由一氧化碳与乙烯（摩尔比为 1:1）构成的混合气体，直到高压釜的内部压力达到 110 atm 为止。在使内部温度与内部压力分别保持在 90℃ 与 110 atm 的同时将内容物搅拌 2 小时。冷却后，从排气后的高压釜中取出内容物。过滤溶液，然后用丙酮洗涤若干次。在室温至 80℃ 下对溶液进行减压干燥，获得 25.17 g 聚合物。

$^{13}\text{C-NMR}$ 与 IR 的结果证实，所得聚合物为聚酮，其基本上由分别衍生自一氧化碳和乙烯的重复单元构成。催化活性为 14000 g/g-Pd·hr，特性粘度为 2.6 dl/g。

所得结果归纳于表 2 中。

（对比例 6）

将 0.150 mg 氯化钨及 0.450 mg 1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷溶于由 48 ml 乙酸和 32 ml 水构成的混合物中。在真空除去所得溶液中的空气后，将该溶液供入经氮气吹扫的不锈钢高压釜中。将该高压釜密封后，在对内容物以 700 rpm 的转速搅拌的同时对其加热。当内部温度达到 70℃ 时，加入由一氧化碳与乙烯（摩尔比为 1:1）构成的混合气体，直到高压釜的内部压力达到 110 atm 为止。在使内部温度与内部压力分别保持在 70℃ 与 110 atm 的同时将内容物搅拌 4 小时。冷却后，从排气后的高压釜中取出内容物。过滤溶液，然后用丙酮洗涤若干次。在室温至 80℃ 下对溶液进行减压干燥，获得 14.39 g 聚合物。

$^{13}\text{C-NMR}$ 与 IR 的结果证实，所得聚合物为聚酮，其基本上由分别衍生自一氧化碳和乙烯的重复单元构成。催化活性为 4000 g/g-Pd·hr，特性粘度为 7.0 dl/g。

所得结果归纳于表 2 中。

[表2]

对比例	I.V. (dl/g)	催化活性 (kg/gPd.hr)	产量(g)	催化体系 [催化剂的 进料量(mg)]		溶剂 (ml)		进料比	反应 温度 (°C)	反应 压力 (atm)	聚合 时间 (hr)	气体的 分压 (CO: C2H4)
				PdCl2	BDOMPP	乙酸	水					
对比例1	2.1	15.2	13.67	0.150	0.450	36	44	1:1	90	110	1	1:1
对比例2	4.5	10.0	9.0	0.150	0.450	36	44	1:1	80	110	1	1:1
对比例3	2.2	6.2	5.57	0.150	0.450	36	44	1:1	70	45	1	1:1
对比例4	6.5	2.5	9.0	0.150	0.450	36	44	1:1	60	110	4	1:1
对比例5	2.6	14.0	25.17	0.150	0.450	48	32	1:1	90	110	2	1:1
对比例6	7.0	4.0	14.39	0.150	0.450	48	32	1:1	70	110	4	1:1

发明效果

根据本发明，提供了一种制备聚酮的方法，其中，使用由 40 摩尔%到 60 摩尔%的乙酸和 40 摩尔%到 60 摩尔%的水构成的混合溶剂作为液体介质，并使用氯化钨-1,3-双[二(甲氧基苯基)膦基]丙烷前体作为催化剂，从而改善了催化活性及特性粘度，使该聚酮适用于轮胎帘布。