



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **176802**

(13) B

(51) Int Cl<sup>6</sup> C 08 G 67/02

## Styret for det industrielle rettsvern

|                     |          |                                      |                       |
|---------------------|----------|--------------------------------------|-----------------------|
| (21) Søknadsnr      | 901509   | (86) Int. inng. dag og søknadsnummer |                       |
| (22) Inng. dag      | 03.04.90 | (85) Videreføringsdag                |                       |
| (24) Løpedag        | 03.04.90 | (30) Prioritet                       | 05.04.89, GB, 8907624 |
| (41) Alm. tilgj.    | 08.10.90 |                                      |                       |
| (44) Utlegningsdato | 20.02.95 |                                      |                       |

|                  |                                                                                             |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| (71) Patentsøker | The British Petroleum Company plc, Britannic House, Moor Lane, London EC2Y 9BU, England, GB |
| (72) Oppfinner   | Kevin Gerald Smith, Staines, Middlesex, England, GB                                         |
| (74) Fullmektig  | Lars Brevig, Bryns Patentkontor AS, Oslo                                                    |

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for fremstilling av polyketoner

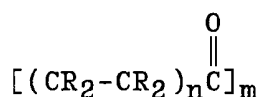
(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag**

Fremgangsmåte for fremstilling av lineære interpolymerer av olefin(er) (f.eks. etylen), og karbonmonoksyd (polyketoner). Fremgangsmåten innbefatter polymerisasjon av olefinet (olefinene) med karbonmonoksyd i nærvær av en palladiumkatalysator som er avledet fra en palladiumkilde, et bidentatamin, -fosfin, -arsin eller -stibin med formelen  $(R^1)_2M-R^2$ ,  $M(R^1)_2$  hvor M-atomene er valgt fra N, P, As eller Sb,  $R^1$ -gruppene er f.eks.  $C^1-C^4$  alkyl eller fenyl, og  $R^2$  er f.eks.  $-(CH_2)_a$  hvor a = 2 til 10, og et anion fremstilt ved omsetning i et 2:1 molarforhold av substituert salicylsyre og borsyre. Salicylsyren er fortrinnsvis 4- eller 5-substituert med metyl, Cl eller Br. Anvendelse av denne spesielle palladiumkatalysatoren leder til høyere polymerutbytter enn f.eks. når usubstituert salicylsyre benyttes.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av interpolymere av olefiner og karbonmonoksyd ved polymerisasjon av en blanding av ett eller flere olefiner og karbonmonoksyd i nærvær av en palladiumkatalysator. Oppfinnelsen angår spesielt nye palladiumkatalysatorer for bruk i slike prosesser.

Fremstillingen av lineære, interpolymere av olefiner og karbonmonoksyd, som har formelen:



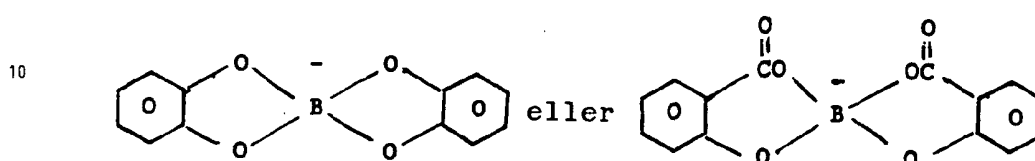
hvor R-gruppene uavhengig er hydrogen eller hydrokarbylgrupper, n er minst 1, og m er et stort helt tall, er kjent fra US 3.694.412.

Slike lineære interpolymere, som i det følgende vil bli betegnet polyketoner, fremstilles ifølge US 3.694.412 ved polymerisasjon av en blanding av ett eller flere olefiner og karbonmonoksyd i nærvær av et arylfosfinkompleks av et palladiumhalogenid og et inert oppløsningsmiddel. Fremgangsmåtene som er beskrevet i US 3.694.412, er imidlertid langsomme selv ved forhøyet temperatur og trykk.

En forbedret versjon av prosessen beskrevet i US 3.694.412 er beskrevet i EP-patentsøknader 181.014 og 121.965. Det ble funnet at hastigheten på polymerisasjonsprosessen kunne økes betydelig ved bruk av en palladiumkatalysator omfattende bl.a. et bidentatfosfin og anionet av en karboksylsyre med en pKa-verdi lavere enn 2 (som målt i vandig oppløsning). Eksempler på anioner som kan benyttes, innbefatter trikloracetat, dikloracetat, tetrafluorborat, heksafluorfosfat og p-toluensulfonat, idet slike anioner henholdsvis er konjugat-anionene av trikloreddiksyre (pKa 0,70), dikloreddiksyre (pKa = 1,48), tetrafluorborsyre, heksafluorfosforsyre og p-toluensulfonsyre.

Mer nylig foreslår EP-222.454 at en hvilken som helst syre som har en pKa-verdi på mindre enn 5 (bestemt i vandig oppløsning ved 18°C), kan benyttes.

I en senere EP-patentsøknad beskrives det at dersom anioner av visse borholdige syrer, hvilke anioner har formlene slik som:



15 benyttes istedenfor anionene som er beskrevet i enten EP-181.014 eller 222.454, så kan spesielt høye reaksjonshastigheter oppnås. Videre, dersom slike anioner anvendes, observeres lavere katalysatordeaktivering ved resirkulering i forhold til tidligere beskrevne systemer.

20

Mens gode reaksjonshastigheter kan oppnås ved bruk av slike anioner, er det hvis mulig klart ønskelig å sikre en ytterligere økning i reaksjonshastigheter. Problemet som må løses, er derfor å forbedre hastigheten for polyketonproduksjon oppnådd ved bruk av et katalysatorsystem omfattende en palladiumkatalysator, et bidentatfosfin eller lignende, og et anion.

25

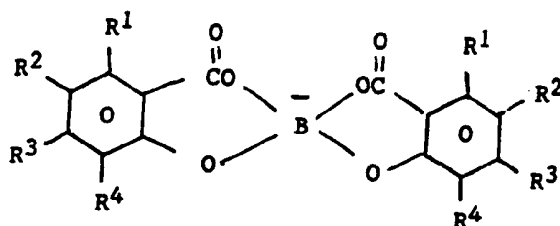
Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av polyketoner ved polymerisasjon av en blanding av karbonmonoksyd og ett eller flere olefiner i nærvær av en palladiumkatalysator, og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved at palladiumkatalysatoren fremstilles ved omsetning av:

30

(a) en kilde for palladium,

(b) et bidentatamin-fosfin-arsin eller -stibin som har formelen  $(R^1)_2M-R^2-M(R^1)_2$  hvor M-atomene uavhengig er valgt fra nitrogen, fosfor, arsen eller antimon,  $R^1$  er uavhengig alkyl-, cykloalkyl- eller arylgrupper, og  $R^2$  er en alkylengruppe, og

(c) en kilde for et anion som har formelen:



hvor  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  og  $R^4$  uavhengig er valgt fra gruppen bestående av hydrogen,  $C_1$ - $C_6$  alkyl, klor, brom og iod, forutsatt at minst en av  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  og  $R^4$  er forskjellig fra hydrogen.

Foreliggende oppfinnelse løser problemer ved bruk av visse valgte anioner av borholdige syrer. Deres bruk leder til en økning i utbytte av polyketon i en gitt tidsperiode.

Anionet som benyttes i foreliggende fremgangsmåte, er et som har den ovenfor angitte formel hvor  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  og  $R^4$  uavhengig er valgt fra hydrogen,  $C_1$ - $C_6$  alkyl, klor, brom og iod. Dette er bundet til den forutsetning at minst en av disse gruppene er forskjellige fra hydrogen. Foretrukne derivater er de hvor en av  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  og  $R^4$  er valgt fra  $C^1$ - $C^4$  alkyl, klor og brom, idet de andre tre gruppene er hydrogen. Mest foretrukket er de anioner som fremstilles ved omsetning av 1 mol borsyre med 2 mol av en syre valgt fra 5-klorosalicylsyre, 5- eller 4-metylsalicylsyre og 5-bromsalicylsyre.

Palladiumkatalysatoren som benyttes i den ovenfor beskrevne fremgangsmåte, blir selv fremstilt ved omsetning sammen av en

kilde for palladium, et passende amin, fosfin, arsin eller stibin og anion som har den ovenfor angitte formel. En slik katalysator kan fremstilles på forhånd eller utvikles in situ under prosessbetingelsene. M.h.t. kilden for palladium, så kan denne innbefatte enkle, uorganiske og organiske salter, f.eks. halogenider, nitrater, karboksylater, o.l., samt organometalliske og koordinasjonskomplekser.

Selv om en hvilken som helst kilde for palladium kan benyttes, så kan det når det benyttes et palladiumkompleks som har sterke koordinerende ligander, være nødvendig å sikre at slike ligander er fjernet før reaksjon med de andre katalysatorkomponentene. Et eksempel på et slikt kompleks er palladiumacetat hvor acetationer bindes sterkt til palladium. I dette tilfelle kan acetationene fjernes ved tilsetning av katalysatorkomponent (c) ovenfor som dens konjugatsyre fordi dette vil protonere acetationene og forårsake deres fjerning.

En annen metode som er nyttig når palladiumhalogenider anvendes (halogenidanioner bindes også sterkt til palladium), er å benytte et thallium- eller sølvsalt av katalysatorkomponent (c). I dette tilfelle inntreffer en metatese-reaksjon og uoppløselig sølv- eller thalliumhalogenid utfelles som kan fjernes ved filtrering.

Den andre komponenten i katalysatoren er et bidentataminfosfin-arsin eller -stibin som har formelen  $(R^1)^2_M-R^2-M(R^1)_2$  hvor M-atomene uavhengig er valgt fra nitrogen, fosfor, arsen eller antimon.  $R^1$ -gruppene er uavhengig valgt fra alkyl-, cykloalkyl- eller arylgrupper, idet  $C_1$ - $C_4$  alkyl- og fenylgrupper er foretrukket.  $R^2$ -gruppen er en alkylengruppe. I foreliggende sammenheng er alkylengrupper definert til å være  $-(CH_2)_a(CHR^3)_b$ -grupper hvor  $R^3$ -gruppene uavhengig er hydrogen, metyl-, etyl- eller propylgrupper, og a og b er enten null eller hele tall slik at a+b er minst 2, fortrinnsvis mellom 2 og 10. Alkylengruppen er fortrinnsvis valgt fra  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$  og  $-(CH_2)_5-$ . Av disse er de

mest hensiktsmessige forbindelsene bidentatfosfinene, 1,2-bis(difenylfosfino)etan (diphos), 1,3-bis(difenylfosfino)propan og 1,4-bis(difenylfosfino)butan.

5 Bidentataminene, -fosfinene, -arsinene eller -stibinene som er definert ovenfor, bindes alle eksklusivt cis til nevnte palladium eller det er en rimelig konsentrasjon av denne is-bindingen. Mens man ikke ønsker å holdes til noen teori, så antas det at det er denne isomer av cis-typen av palladium-  
10 komplekset som er katalytisk aktiv.

Når det gjelder råmaterialene for polymerisasjonstilførselen, så antas det at en hvilken som helst rimelig ren kilde for karbonmonoksyd kan benyttes. Således kan karbonmonoksydet  
15 inneholde små mengder nitrogen, inerte gasser og opptil 10% hydrogen.

Et hvilket som helst olefin kan i teorien anvendes, skjønt de beste reaksjonshastighetene oppnås når C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alfa-olefiner, spesielt når enten etylen eller en blanding av olefiner som  
20 innbefatter etylen, f.eks. etylen/propylen, etylen/butylen, o.l., anvendes. De lavere hastighetene som oppnås i fravær av etylen, bør imidlertid ikke oppfattes som indikasjon på at fremgangsmåten bare kan benyttes med en etylentilførsel fordi  
25 andre olefiner, slik som propylen, 4-metylpenten-1, styren, akrylater, vinylacetater, o.l. alle gjennomgår reaksjon i en viss grad.

Polymerisasjonsprosessen utføres henhiktsmessig i et oppløsningsmiddel som er kjemisk inert under de betingelser som  
30 benyttes, og i hvilket palladiumkatalysatoren er oppløselig. Dessuten bør oppløsningsmiddelet slik som anionet være enten svakt eller ikke-koordinerende. Eksempler på slike oppløsningsmidler innbefatter alkoholer, f.eks. metanol, etanol og propanol, etere, glykoler og glykoletere. Foretrukne  
35 oppløsningsmidler er metanol eller etoksyetanol.

Polymerisasjonsprosessen utføres hensiktsmessig ved en temperatur i området 20-150°C og ved et forhøyet trykk (f.eks. 1-100 bar). Gassovertrykket tilføres hensiktsmessig av karbonmonoksydet eller karbonmonoksydet og olefinet dersom olefinet er gassformig under reaksjonsbetingelsene. Det er mulig å operere polymerisasjonsprosessen enten satsvis eller kontinuerlig.

Følgende eksempler illustrerer foreliggende oppfinnelse.

Eksempel 1 - sammenligningseksempel ved bruk av anionet av borsalicylsyre

En rustfri stålautoklav med en kapasitet på 150 ml ble tilført palladiumacetat (25 mg), 1,3-bis(difenylfosfino)propan (66 mg), borsalicylsyre (HBSA) (600 mg), metanol (39 cm<sup>3</sup>) og en magnetisk rørestav. Autoklaven ble spylt med nitrogen, tilført etylen (20 bar) og deretter karbonmonoksyd (30 bar) og oppvarmet til 100°C. Etter 0,7 timer hadde gassopptak praktisk talt opphørt, og et trykkfall på 29,0 bar var blitt registrert. Beholderen fikk avkjøles over en periode på 1 1/2 time og ble utluftet ved 30°C. Polymeren ble utvunnet ved filtrering, vasket med metanol, deretter aceton og lufttørket ved romtemperatur. 4,62 g polymer ble utvunnet.

Eksempler 2-5 - Anvendelse av anioner ifølge foreliggende oppfinnelse

Fremgangsmåten i eksempel 1 ble foretatt med unntagelse for at HBSA ble erstattet med en blanding av den relevante substituerte salicylsyren og borsyre (2:1 molar). Resultatene er angitt i tabell 1.

Tabell 1

| Eksempel | Salicyl-<br>syrederivat | Vekt av SAD<br>mg | Vekt av borsyre<br>mg | P<br>bar | Tid<br>time | Vekt av<br>polymer<br>g |
|----------|-------------------------|-------------------|-----------------------|----------|-------------|-------------------------|
| 2        | 5-klor                  | 690,3             | 122,8                 | 32,6     | 0,46        | 6,41                    |
| 3        | 5-metyl                 | 608,0             | 123,0                 | 24,7     | 0,36        | 5,89                    |
| 4        | 4-metyl                 | 607,9             | 123,4                 | 25,7     | 0,48        | 5,05                    |
| 5        | 5-brom                  | 686,7             | 122,8                 | 30,5     | 0,80        | 5,27                    |

Eksemplene 2-5 viser klart de forbedrede utbytter av polymer som oppnås i forhold til det tidligere kjente materiale som er eksemplifisert i eksempel 1.

P a t e n t k r a v

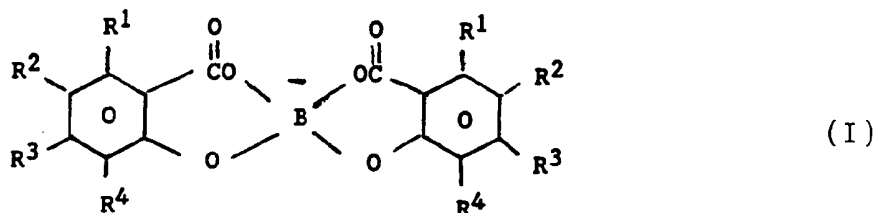
1.

Fremgangsmåte for fremstilling av polyketoner ved polymerisasjon av en blanding av karbonmonoksyd og ett eller flere olefiner i nærvær av en palladiumkatalysator, karakterisert ved at palladiumkatalysatoren fremstilles ved omsetning av:

(a) en kilde for palladium,

(b) et bidentatamin, -fosfin, -arsin eller -stibin som har formelen  $(R^1)_2M-R^2-M(R^1)_2$  hvor M-atomene uavhengig er valgt fra nitrogen, fosfor, arsen eller antimon,  $R^1$  er uavhengig alkyl-, cykloalkyl- eller arylgrupper, og  $R^2$  er en alkylengruppe, og

(c) en kilde for et anion som har formelen:



hvor  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  og  $R^4$  uavhengig er valgt fra gruppen bestående av hydrogen,  $C_1$ - $C_6$  alkyl, klor, brom og iod, forutsatt at minst en av  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  og  $R^4$  er forskjellig fra hydrogen.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at anionet med formel (I) er ett hvor en av  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  og  $R_4$  er valgt fra  $C_1$ - $C_4$  alkyl, klor og brom, og de andre er hydrogen.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at anionet med formel (I) er et hvor  $R^4$  er valgt fra  
metyl, klor eller brom.

5

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at anionet med formel (I) er et hvor  $R^3$  er metyl.

10

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at anionet med formel (I) utvikles fra en blanding av  
den tilsvarende salicylsyre og borsyre.

15

6.

Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at anionet med formel (I) utvikles in situ under  
reaksjonsbetingelsene fra en 2:1 molarforhold-blanding av den  
tilsvarende salicylsyre og borsyre.

20

7.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at etylen eller en blanding av etylen og propylen  
eller etylen og butylen anvendes.

25

8.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at den utføres i nærvær av enten metanol eller  
etoksyetanol.

30

35