



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8902934**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Bereiding van polymeren.**
- ⑤1 Int.Cl.⁵: C08G 67/02.
- ⑦1 Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.
- ⑦4 Gem.: Drs. O. Aalbers c.s.
Shell Internationale Research Maatschappij B.V.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8902934.
- ②2 Ingediend 28 november 1989.
- ③2 - -
- ③3 - -
- ③1 - -
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 17 juni 1991.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Bereiding van polymeren

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van polymeren van koolmonoxide met één of meer olefinisch onverzadigde verbindingen.

5 Lineaire polymeren van koolmonoxide met één of meer olefinisch onverzadigde verbindingen in welke polymeren enerzijds de eenheden afkomstig van koolmonoxide en anderzijds de eenheden afkomstig van de olefinisch onverzadigde verbindingen in hoofdzaak alternerend voorkomen, kunnen worden bereid door de monomeren bij verhoogde temperatuur en druk en in aanwezigheid van een
10 verdunningsmiddel waarin de polymeren niet of nagenoeg niet oplosbaar zijn, in contact te brengen met een voor dit doel geschikte katalysator.

 Door Aanvraagster wordt sinds enige jaren uitgebreid onderzoek verricht inzake deze polymeerbereiding. Aanvankelijk was het
15 onderzoek in hoofdzaak gericht op katalysatorverbetering. De voor dit onderzoek benodigde experimenten werden in hoofdzaak op laboratoriumschaal uitgevoerd in kleine reaktoren welke minder dan 1 kg verdunningsmiddel bevatten. Ten einde voor een goede menging van de reaktiecomponenten zorg te dragen waren deze
20 reaktoren voorzien van een roerinrichting. De roersnelheid werd vrij willekeurig op een tamelijk hoog niveau ingesteld. Gelet op de betrekkelijk geringe kosten verbonden aan het roeren in de kleine reaktoren is in het verleden geen aandacht besteed aan de vraag of wellicht bij minder snel roeren een gelijk of nagenoeg
25 gelijk polymerisatieresultaat kan worden bereikt.

 Met het oog op de bereiding van de polymeren op technische schaal wordt sinds enige tijd een deel van de polymerisatieexperimenten door Aanvraagster uitgevoerd in grotere reaktoren welke meer dan 10 kg verdunningsmiddel bevatten. Bij gebruik van deze
30 reaktoren en in nog veel sterkere mate bij gebruik van technische schaal reaktoren welke meer dan 1000 kg verdunningsmiddel bevatten, spelen de kosten verbonden aan het roeren in deze reaktoren een belangrijke rol.

 Voorafgaand aan de overgang van een deel van het experimenteelprogramma van kleine reaktoren naar grotere reaktoren welke
35 teerprogramma van kleine reaktoren naar grotere reaktoren welke

89 02934.

meer dan 10 kg verdunningsmiddel bevatten, werd door Aanvraagster een onderzoek uitgevoerd ten einde na te gaan welk verband er bij toepassing van laatstgenoemde reaktoren bestaat tussen enerzijds het door de roerinrichting aan de polymeersuspensie afgegeven
5 vermogen (verder korthedshalve aangeduid als "vermogensdichtheid" en uitgedrukt in kW/m^3) en anderzijds de polymerisatiesresultaten. Bij dit onderzoek werd vastgesteld dat bij verhoging van de vermogensdichtheid aanvankelijk een sterke stijging van de polymerisatiesnelheid optreedt totdat een punt is bereikt waarbij
10 de polymerisatiesnelheid circa 90% van de maximale waarde bedraagt. Bij verdere verhoging van de vermogensdichtheid treedt nog slechts een geringe stijging van de polymerisatiesnelheid op tot tenslotte de maximale polymerisatiesnelheid is bereikt. Uit het onderzoek is gebleken dat voor een geroerde reaktor met een
15 geometrie welke geschikt is voor het homogeniseren van suspensies, de vermogensdichtheid waarbij de polymerisatiesnelheid circa 90% van de maximale waarde bedraagt ligt beneden $0,5 \text{ kW/m}^3$. Een en ander kan als volgt worden toegelicht aan de hand van enkele resultaten van een ladingsgewijs uitgevoerde polymerisatie
20 in een reaktor met een volume van 100 l welke 45 kg verdunningsmiddel bevatte en van een continu uitgevoerde polymerisatie in een reaktor van 150 l welke 60 kg verdunningsmiddel bevatte. Bij de ladingsgewijs uitgevoerde polymerisatie bleek dat bij een verhoging van de vermogensdichtheid met 100% van 0,25 tot
25 $0,5 \text{ kW/m}^3$, de polymerisatiesnelheid toenam met circa 150%, terwijl bij een verdere verhoging van de vermogensdichtheid met 50% van $0,5$ tot $0,75 \text{ kW/m}^3$, de polymerisatiesnelheid met slechts circa 5% toenam. Bij de continu uitgevoerde polymerisatie bleek dat bij een achtereenvolgende verhoging van de vermogensdichtheid
30 met 50% van $0,5$ tot $0,75 \text{ kW/m}^3$ en met 66% van $0,75$ tot $1,25 \text{ kW/m}^3$, geen toename van de polymerisatiesnelheid optrad.

Daar uit het voorafgaande onderzoek geen aanwijzingen verkregen waren dat het van enig nut zou kunnen zijn om de polymerisaties in reaktoren welke meer dan 10 kg verdunningsmid-
35 del bevatten uit te voeren bij vermogensdichtheden van meer dan

0,5 kW/m³, werden na de overgang van een deel van het experimen-
teerprogramma van kleine naar grotere reaktoren welke meer dan
10 kg verdunningsmiddel bevatten, bij de in laatstgenoemde
reaktoren uitgevoerde experimenten door Aanvraagster vermogens-
5 dichtheden toegepast van ten hoogste 0,5 kW/m³.

Een van de belangrijkste eigenschappen van de onderhavige
alternerende polymeren is het stortgewicht. Dit speelt een
belangrijke rol zowel bij de bereiding als bij opwerking, opslag,
transport en verwerking van de polymeren. Wat betreft de berei-
10 ding van de polymeren geldt bij benadering dat de maximaal
toelaatbare suspensieconcentratie uitgedrukt in kg polymeer/-
100 kg suspensie omstreeks één tiende bedraagt van het stortge-
wicht uitgedrukt in kg/m³. Dit betekent dat bij de bereiding van
een polymeer met een stortgewicht van 100 kg/m³ de maximale
15 suspensieconcentratie omstreeks 10 bedraagt, terwijl bij de
bereiding van een polymeer met een stortgewicht van 500 kg/m³ de
maximale suspensieconcentratie omstreeks 50 bedraagt. Een en
ander houdt in dat een vervijfvoudiging van het stortgewicht de
mogelijkheid biedt om in eenzelfde reaktorvolume omstreeks de
20 vijfvoudige hoeveelheid polymeer te bereiden. Wat betreft het
opwerken van de polymeren zoals filtreren, wassen en drogen geldt
dat de hoeveelheid aangehechte vloeistof in sterke mate wordt
bepaald door het stortgewicht van de polymeren. Zo is bijvoor-
beeld gebleken dat een polymeer met een stortgewicht van
25 100 kg/m³ circa 5 kg verdunningsmiddel of wasvloeistof bindt per
kg, terwijl deze hoeveelheid voor een polymeer met een stortge-
wicht van 500 kg/m³ slechts circa 0,25 kg bedraagt. Een en ander
is uiteraard van groot belang in verband met de hoeveelheid
vloeistof welke bij het wassen van de polymeren moet worden
30 toegepast en bij het drogen van de polymeren moet worden verwij-
derd. Wat betreft transport en opslag geldt dat de polymeren een
aantrekkelijker stromingsgedrag vertonen en minder ruimte inne-
men, naarmate zij een hoger stortgewicht bezitten. Wat betreft de
verwerking van de polymeren tot gevormde voorwerpen geldt vaak
35 dat polymeren met laag stortgewicht problemen geven in de verwer-

89 02 03 47

kingsapparatuur. Vaak moeten polymeren met laag stortgewicht eerst worden verdicht bijvoorbeeld door extrusie om ze geschikt te maken voor verdere verwerking in de daartoe gebruikelijke apparatuur. Naarmate de polymeren een hoger stortgewicht bezitten
5 bestaat minder behoefte aan voorbehandeling van het materiaal en komt dit als zodanig voor verdere verwerking in aanmerking.

Door Aanvraagster is een onderzoek uitgevoerd ten einde na te gaan op welke wijze het stortgewicht van de onderhavige alternerende polymeren kan worden verhoogd. Hierbij is gebleken
10 dat het stortgewicht van deze polymeren bij bereiding in reaktoren welke meer dan 10 kg verdunningsmiddel bevatten in sterke mate afhankelijk is van de bij de bereiding toegepaste vermogensdichtheid. Gevonden is dat bij toepassing van vermogensdichtheden van meer dan $1,5 \text{ kW/m}^3$, d.w.z. vermogensdichtheden welke meer dan
15 het drievoudige bedragen van die welke tot nu toe werden toegepast, polymeren met een hoog stortgewicht kunnen worden bereid. Verder is gevonden dat bij verhoging van de vermogensdichtheid in het gebied boven $1,5 \text{ kW/m}^3$ een sterke toename van het stortgewicht optreedt. Dit is verrassend gelet op het feit dat in het
20 gebied beneden $1,5 \text{ kW/m}^3$ een verhoging van de vermogensdichtheid slechts een geringe toename van het stortgewicht met zich meebrengt. Een en ander kan als volgt worden toegelicht aan de hand van enkele resultaten verkregen bij de eerder besproken ladingsgewijs en continu uitgevoerde polymerisaties in 100 en 150 l
25 reaktoren. Bij de ladingsgewijs uitgevoerde polymerisatie bleek dat bij een verhoging van de vermogensdichtheid met 50% van 0,5 tot $0,75 \text{ kW/m}^3$, het stortgewicht toenam met slechts ca. 5% van 180 tot 190 kg/m^3 , terwijl bij een verhoging van de vermogensdichtheid met 100% van 2 tot 4 kW/m^3 , het stortgewicht toenam met
30 20% van 250 tot 300 kg/m^3 . Bij de continu uitgevoerde polymerisatie bleek dat bij een verhoging van de vermogensdichtheid met 50% van 0,5 tot $0,75 \text{ kW/m}^3$, het stortgewicht toenam met slechts circa 7,5% van 130 tot 140 kg/m^3 , terwijl bij een verhoging van de vermogensdichtheid met 100% van 2 tot 4 kW/m^3 , het stortgewicht
35 toenam met circa 50% van 210 tot 310 kg/m^3 .

De onderhavige octrooiaanvraag heeft derhalve betrekking op een werkwijze voor de bereiding van polymeren waarbij lineaire polymeren van koolmonoxide met één of meer olefinisch onverzadigde verbindingen in welke polymeren enerzijds de eenheden
5 afkomstig van koolmonoxide en anderzijds de eenheden afkomstig van de olefinisch onverzadigde verbindingen in hoofdzaak alternerend voorkomen, worden bereid door de monomeren bij verhoogde temperatuur en druk in contact te brengen met een voor dit doel geschikte katalysator welk contact plaats vindt in een reaktor
10 voorzien van een roerinrichting en welke reaktor meer dan 10 kg van een verdunningsmiddel bevat waarin de polymeren niet of nagenoeg niet oplosbaar zijn en waarbij de vermogensdichtheid tijdens de polymerisatie meer dan $1,5 \text{ kW/m}^3$ polymeersuspensie bedraagt.

15 De octrooiaanvraag heeft verder betrekking op de aldus bereide polymeren alsmede op gevormde voorwerpen welke ten minste voor een deel uit deze polymeren bestaan.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding dient de vermogensdichtheid meer dan $1,5 \text{ kW/m}^3$ te bedragen. Bij voorkeur bedraagt
20 de vermogensdichtheid $2-15 \text{ kW/m}^3$ en in het bijzonder $2,5-10 \text{ kW/m}^3$.

De polymeerbereiding volgens de uitvinding kan zowel ladingsgewijs als continu worden uitgevoerd.

Bij een eerder door Aanvraagster uitgevoerd onderzoek inzake
25 de ladingsgewijze bereiding van de onderhavige polymeren is gevonden dat reaktorvervuiling effectief kan worden bestreden door alvorens de monomeren met de katalysator in contact worden gebracht, een polymeer dat voor wat de samenstelling betreft in hoofdzaak overeenstemt met het te bereiden polymeer, in het
30 verdunningsmiddel te suspenderen in een hoeveelheid welke wordt gegeven door de formule $a \geq 100 \times b \times c$, waarin a het aantal grammen van het polymeer per liter verdunningsmiddel, b het aantal meters van de gemiddelde deeltjesgrootte van het polymeer en c het aantal kg/m^3 van het stortgewicht van het polymeer voorstellen.
35 Indien de polymeerbereiding volgens de uitvinding ladingsgewijs

wordt uitgevoerd, wordt bij voorkeur tevens gebruik gemaakt van deze vondst.

Indien de polymeerbereiding volgens de uitvinding op continue wijze plaats vindt, wordt deze bij voorkeur uitgevoerd in twee of meer in serie geschakelde reaktoren elk voorzien van een roerinrichting waarbij in ten minste één van deze reaktoren de vermogensdichtheid meer dan $1,5 \text{ kW/m}^3$ bedraagt. Desgewenst kan in meer dan één van de in serie geschakelde reaktoren een vermogensdichtheid van meer dan $1,5 \text{ kW/m}^3$ worden toegepast. Indien de polymeerbereiding volgens de uitvinding op continue wijze plaats vindt in in serie geschakelde reaktoren, worden bij voorkeur niet meer dan drie reaktoren toegepast.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt een katalysator toegepast welke het vermogen bezit om uitgaande van een mengsel van koolmonoxide en één of meer olefinisch onverzadigde verbindingen de vorming van de eerder genoemde lineaire alternerende polymeren te katalyseren. Geschikte katalysatoren voor het onderhavige doel zijn onder andere die welke een Groep VIII metaal bevatten. Onder Groep VIII metalen worden in deze octrooi-aanvraag verstaan de edelmetalen ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium en platina alsmede de ijzergroepmetalen ijzer, cobalt en nikkel. De voorkeur gaat uit naar katalysatoren welke als Groep VIII metaal palladium, nikkel of cobalt bevatten. De bijzondere voorkeur gaat uit naar palladium als Groep VIII metaal. Indien de katalysatoren welke worden toegepast bij de werkwijze volgens de uitvinding een Groep VIII metaal bevatten, vindt de opname daarvan in de katalysator bij voorkeur plaats in de vorm van een zout van een carbonzuur, in het bijzonder in de vorm van een acetaat. Naast een Groep VIII metaal bevatten de katalysatoren bij voorkeur een bidentaatlignand dat via twee daarin aanwezige fosfor-, stikstof- of zwavelhoudende dentaatgroepen met het Groep VIII metaal een complex kan vormen. Bij toepassing van een stikstofbidentaatlignand gaat de voorkeur uit naar verbindingen met de algemene formule



een organische bruggroep voorstelt welke drie of vier atomen in de brug bevat waarvan er ten minste twee koolstofatomen zijn, zoals 2,2'-bipyridine en 1,10-fenantroline. Bij toepassing van een zwavelbidentaatligand gaat de voorkeur uit naar verbindingen met de algemene formule $R_1S-R-SR_1$ waarin R_1 een eventueel polair gesubstitueerde koolwaterstofgroep voorstelt en R een tweewaardige organische bruggroep voorstelt welke tenminste twee koolstofatomen in de brug bevat, zoals 1,2-bis(ethylthio)ethaan en cis-1,2-bis(benzylthio)etheen. De voorkeur gaat uit naar toepassing van fosforbidentaatliganden met de algemene formule $(R_1)_2P-R-P(R_1)_2$ waarin R en R_1 de eerder aangegeven betekenis hebben. De voorkeur gaat verder uit naar het gebruik van dergelijke fosforbidentaatliganden waarin R_1 een aromatische koolwaterstofgroep voorstelt welke ten minste één alkoxysubstituent draagt ortho-standig t.o.v. het fosforatoom waaraan deze is gebonden. Een zeer geschikte verbinding voor het onderhavige doel is 1,3-bis[bis(2-methoxyfenyl)fosfino]propaan. Indien in de katalysatoren gebruik wordt gemaakt van een stikstof- of zwavelbidentaatligand bedraagt de toegepaste hoeveelheid bij voorkeur 0,5-100 en in het bijzonder 1-50 mol per mol Groep VIII metaal. Bij gebruik van een fosforbidentaatligand bedraagt de toegepaste hoeveelheid bij voorkeur 0,5-2 en in het bijzonder 0,75-1,5 mol per mol Groep VIII metaal. Naast een Groep VIII metaal en een fosfor-, stikstof- of zwavelbidentaatligand bevatten de katalysatoren bij voorkeur een anion van een zuur met een pKa van minder dan 4 en in het bijzonder een anion van een zuur met een pKa van minder dan 2. Voorbeelden van geschikte zuren met een pKa van minder dan 2 zijn sulfonzuren zoals para-tolueensulfonzuur en halogeencarbonzuren zoals trifluorazijnzuur. De opname van het anion van een zuur met een pKa van minder dan 4 in de katalysatoren kan plaatsvinden in de vorm van een zuur en/of in de vorm van een zout van een niet-edel overgangsmetaal zoals een chroom- of ijzerzout. In de katalysatoren is het anion bij voorkeur aanwezig in een hoeveelheid van 1-100 en in het bijzonder van 2-50 mol per mol Groep VIII metaal. Naast katalysatoren op basis

van de drie hierboven genoemde componenten, te weten a) een Groep VIII metaalverbinding, b) een zuur met een pKa van minder dan 4 of een niet-edel overgangsmetaalzout daarvan, en c) een bidentaatligand dat twee fosfor-, stikstof- of zwavelhoudende dentaatgroepen bevat, komen voor het onderhavige doel ook daarmee overeenkomende katalysatoren in aanmerking op basis van twee componenten door daarin de componenten a) en b) te combineren zoals door toepassing van palladiumtrifluoracetaat of palladium para-tosylaat of door de componenten b) en c) te combineren zoals door toepassing van ortho-(difenyldifosfino)benzeensulfonzuur of 3-(difenyldifosfino)propaansulfonzuur. Ter verhoging van de activiteit van de Groep VIII metaalbevattende katalysatoren kan daarin nog een 1,4-chinon worden opgenomen. Voor dit doel zijn 1,4-benzochinon en 1,4-naftochinon zeer geschikt. De toegepaste hoeveelheid 1,4-chinon bedraagt bij voorkeur 5-5000 en in het bijzonder 10-1000 mol per mol Groep VIII metaal.

Als olefinisch onverzadigde verbindingen welke onder toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding met koolmonoxide kunnen worden gepolymeriseerd, komen zowel verbindingen in aanmerking welke uitsluitend uit koolstof en waterstof bestaan als verbindingen welke naast koolstof en waterstof één of meer heteroatomen bevatten. De werkwijze volgens de uitvinding wordt bij voorkeur toegepast bij de bereiding van polymeren van koolmonoxide met één of meer olefinisch onverzadigde koolwaterstoffen. Voorbeelden van geschikte koolwaterstofmonomeren zijn etheen, propen, buteen-1, hexeen-1, octeen-1, styreen, cyclopenteen, norborneen en dicyclopentadien. De werkwijze volgens de uitvinding is vooral zeer geschikt om te worden toegepast bij de bereiding van copolymeren van koolmonoxide met etheen en bij de bereiding van terpolymeren van koolmonoxide met etheen en een α -olefine, in het bijzonder propen.

De hoeveelheid katalysator welke bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt toegepast kan binnen ruime grenzen variëren. Bij gebruik van een Groep VIII metaalbevattende katalysator wordt bij voorkeur per mol te polymeriseren olefinisch onverzadigde ver-

binding een hoeveelheid katalysator toegepast welke 10^{-7} - 10^{-3} en in het bijzonder 10^{-6} - 10^{-4} mol Groep VIII metaal bevat.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van 25-150°C en een druk van 2-150 bar en in het bijzonder bij een temperatuur van 30-130°C en een druk van 5-100 bar. De molaire verhouding van de olefinisch onverzadigde verbindingen ten opzichte van koolmonoxide bedraagt bij voorkeur 10:1 tot 1:10 en in het bijzonder 5:1 tot 1:5. De werkwijze volgens de uitvinding wordt bij voorkeur uitgevoerd in een reaktor welke meer dan 1000 kg verdunningsmiddel bevat.

De uitvinding wordt thans toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden.

Voorbeeld 1

In een autoclaaf met een inhoud van 100 l voorzien van een roerinrichting werden 45 kg methanol, 3 kg propeen en 0,5 kg van een alternerend koolmonoxide/etheen/propeen terpolymeër met een stortgewicht van 270 kg/m^3 en een gemiddelde deeltjesgrootte van $1,5 \times 10^{-4} \text{ m}$ gebracht. Nadat de inhoud van de autoclaaf op 80°C was gebracht werd er een 1:1 koolmonoxide/etheen mengsel ingeperst tot een druk van 45 bar was bereikt. Vervolgens werd het toeren-tal van de roerinrichting zodanig geregeld dat de vermogensdichtheid $0,25 \text{ kW/m}^3$ bedroeg. Tenslotte werd in de autoclaaf een katalysatoroplossing gebracht bevattende:

200 ml aceton,
0,75 mmol palladiumacetaat,
15 mmol trifluorazijnzuur, en
0,79 mmol 1,3-bis[bis(2-methoxyfenyl)fosfino]propan.

Tijdens de polymerisatie werd de druk in de autoclaaf op 45 bar gehandhaafd door via een massadoorstroommeter een 1:1 koolmonoxide/etheen mengsel in te persen. Na korte tijd bereikte de massastroom een konstante waarde. Op basis van de waarde van deze massastroom en de in de autoclaaf aanwezige gewichtshoeveelheid palladium kan worden berekend dat de polymerisatiesnelheid bij een vermogensdichtheid van $0,25 \text{ kW/m}^3$, 1,5 kg terpolymeër/(g palladium.uur) bedroeg.

Vervolgens werd door stapsgewijze verhoging van het toerental van de roerinrichting de vermogensdichtheid achtereenvolgens op 0,5, 0,75 en 1,0 kW/m³ gebracht. Na elke verhoging van het toerental bereikte de massastroom na korte tijd een konstante waarde. Uit de gevonden waarde van de massastromen kon worden berekend dat de polymerisatiesnelheid bij een vermogensdichtheid van 0,5, 0,75 en 1,0 kW/m³ resp. 3,8, 4,0 en 4,0 kg terpolymeer/-(g palladium.uur) bedroeg. Het totale tijdsverloop tussen het moment dat de katalysatoroplossing in de autoclaaf werd gebracht en het moment dat de massastroom bij een vermogensdichtheid van 1,0 kW/m³ een konstante waarde had bereikt bedroeg omstreeks 40 minuten. Uit de bij dit experiment verzamelde gegevens kon worden berekend dat de vermogensdichtheid nodig voor het bereiken van circa 90% van de maximale polymerisatiesnelheid circa 0,43 kW/m³ bedroeg.

Voorbeeld 2

Een koolmonoxide/etheen/propeen terpolymeer werd in hoofdzaak op dezelfde wijze bereid als in voorbeeld 1, echter met de volgende verschillen:

- a) het toerental van de roerinrichting werd zodanig geregeld dat de vermogensdichtheid gedurende de gehele polymerisatie 0,5 kW/m³ bedroeg, en
 - b) na 24 uur werd de polymerisatie beëindigd door koelen van het reaktiemengsel tot kamertemperatuur en aflaten van de druk.
- Verkregen werd 7,8 kg terpolymeer met een stortgewicht van 180 kg/m³. De polymerisatiesnelheid bedroeg 3,8 kg terpolymeer/-(g palladium.uur).

Voorbeeld 3

Een koolmonoxide/etheen/propeen terpolymeer werd in hoofdzaak op dezelfde wijze bereid als in voorbeeld 2, echter met het verschil dat het toerental van de roerinrichting zodanig werd geregeld dat de vermogensdichtheid gedurende de gehele polymerisatie 0,75 kW/m³ bedroeg.

Verkregen werd 8,0 kg terpolymeer met een stortgewicht van 190 kg/m³. De polymerisatiesnelheid bedroeg 3,9 kg terpolymeer/-(g palladium.uur).

Voorbeeld 4

Een koolmonoxide/etheen/propeen terpolymeer werd in hoofdzaak op dezelfde wijze bereid als in voorbeeld 2, echter met het verschil dat het toerental van de roerinrichting zodanig werd geregeld dat
5 de vermogensdichtheid gedurende de gehele polymerisatie
1,25 kW/m³ bedroeg.

Verkregen werd 8,1 kg terpolymeer met een stortgewicht van 210 kg/m³. De polymerisatiesnelheid bedroeg 3,9 kg terpolymeer/-
(g palladium.uur).

10 Voorbeeld 5

Een koolmonoxide/etheen/propeen terpolymeer werd in hoofdzaak op dezelfde wijze bereid als in voorbeeld 2, echter met het verschil dat het toerental van de roerinrichting zodanig werd geregeld dat de vermogensdichtheid gedurende de gehele polymerisatie 2 kW/m³
15 bedroeg.

Verkregen werd 8,2 kg terpolymeer met een stortgewicht van 250 kg/m³, De polymerisatiesnelheid bedroeg 4,0 kg terpolymeer/-
(g palladium.uur).

Voorbeeld 6

20 Een koolmonoxide/etheen/propeen terpolymeer werd in hoofdzaak op dezelfde wijze bereid als in voorbeeld 2, echter met het verschil dat het toerental van de roerinrichting zodanig werd geregeld dat de vermogensdichtheid gedurende de gehele polymerisatie 4 kW/m³
bedroeg.

25 Verkregen werd 8,1 kg terpolymeer met een stortgewicht van 300 kg/m³, De polymerisatiesnelheid bedroeg 3,9 kg terpolymeer/-
(g palladium.uur).

Voorbeeld 7

Een koolmonoxide/etheen/propeen terpolymeer werd in hoofdzaak op
30 dezelfde wijze bereid als in voorbeeld 2, echter met het verschil dat het toerental van de roerinrichting zodanig werd geregeld dat de vermogensdichtheid gedurende de gehele polymerisatie 8 kW/m³
bedroeg.

Verkregen werd 7,8 kg terpolymeer met een stortgewicht van
35 330 kg/m³, De polymerisatiesnelheid bedroeg 3,8 kg terpolymeer/-
(g palladium.uur).

Voorbeelden 8-13

In deze voorbeelden werden koolmonoxide/etheen/propeen terpolymeren op continue wijze bereid in twee in serie geschakelde reaktoren, elk voorzien van een roerinrichting, waarbij het reaktieprodukt van de eerste reaktor tezamen met verse voedingscomponenten continu werd toegevoerd aan de tweede reaktor. De toegepaste katalysatoroplossing bevatte per l aceton 1096 mg palladiumacetaat, 2736 mg 1,3-bis[bis(2-methoxyfenyl)fosfino]propan en 5600 mg trifluorazijnzuur. De druk in de reaktoren werd gehandhaafd door de overmaat voedingsgassen uit de tweede reaktor af te voeren. In alle voorbeelden hadden de in serie geschakelde reaktoren nagenoeg dezelfde gassamenstelling. De reactieomstandigheden in de beide reaktoren alsmede de verkregen resultaten met uitzondering van de verkregen stortgewichten zijn vermeld in Tabel I.

De voorbeelden 8-13 werden aaneensluitend in één continue procesgang uitgevoerd. Zij verschillen slechts van elkaar door de in de tweede reaktor toegepaste vermogensdichtheid. De polymerisatieduur bij elk van de voorbeelden bedroeg 24 uur. Tijdens de uitvoering van de voorbeelden werd het toerental van de roerinrichting van de tweede reaktor zodanig geregeld dat de vermogensdichtheid gedurende de polymerisatie in het betreffende voorbeeld de in Tabel II vermelde waarde bezat. In Tabel II zijn tevens de stortgewichten vermeld van de bij de voorbeelden verkregen terpolymeren.

Uit het gegeven dat bij de voorbeelden 8-13 een vrijwel konstante polymerisatiesnelheid van 7,8 kg terpolymeer/(g palladium.uur) werd waargenomen, kan worden geconcludeerd dat de maximale polymerisatiesnelheid reeds bij een vermogensdichtheid van 0,5 kW/m³ was bereikt.

Van de voorbeelden 1-13 zijn de voorbeelden 5-7 en 11-13 volgens de uitvinding. In deze voorbeelden werden de polymerisaties uitgevoerd onder toepassing van vermogensdichtheden van 2-8 kW/m³. De voorbeelden 1-4 en 8-10 vallen buiten het kader van de uitvinding en zijn ter vergelijking in de octrooiaanvraag

opgenomen. In deze voorbeelden werden de polymerisaties uitgevoerd onder toepassing van vermogensdichtheden van 0,25-1,25 kW/m³.

5 De uiterst geringe invloed van het toepassen van vermogensdichtheden van meer dan 0,5 kW/m³ op de verkregen polymerisatiesnelheden blijkt bij vergelijking van de resultaten van de volgende voorbeelden.

Voorbeeld 1: bij verhoging van de vermogensdichtheid met 100% van 0,5 tot 1,0 kW/m³, neemt de polymerisatiesnelheid met slechts
10 circa 5% toe van 3,8 tot 4,0 kg polymeer/(g palladium.uur).

Voorbeeld 2 en 7: Ondanks een verhoging van de vermogensdichtheid met 1500% van 0,5 tot 8 kW/m³, wordt in beide voorbeelden dezelfde polymerisatiesnelheid van 3,8 kg polymeer/(g palladium.uur) bereikt.

15 Voorbeeld 8-13: Ondanks een verhoging van de vermogensdichtheid met 1500% van 0,5 tot 8 kW/m³, wordt in beide voorbeelden in de tweede reaktor een polymerisatiesnelheid van 7,8 kg polymeer/(g palladium.uur) bereikt.

20 De geringe invloed van het verhogen van de vermogensdichtheid in het gebied beneden 1,5 kW/m³ op het stortgewicht van de verkregen polymeren blijkt bij vergelijking van de resultaten van de volgende voorbeelden.

Voorbeeld 2 en 4: bij verhoging van de vermogensdichtheid met 150% van 0,5 tot 1,25 kW/m³, neemt het stortgewicht toe met
25 slechts circa 15% van 180 tot 210 kg/m³.

Voorbeeld 8 en 10: bij verhoging van de vermogensdichtheid met 150% van 0,5 tot 1,25 kW/m³, neemt het stortgewicht toe met slechts circa 15% van 130 tot 150 kg/m³.

30 De gunstige invloed van het toepassen van vermogensdichtheden boven 1,5 kW/m³ op het stortgewicht van de verkregen polymeren blijkt bij vergelijking van de volgende voorbeelden.

Voorbeeld 5 en 6: bij verhoging van de vermogensdichtheid met 100% van 2 tot 4 kW/m³, neemt het stortgewicht toe met 20% van 250 tot 300 kg/m³.

35 Voorbeeld 11 en 12: bij verhoging van de vermogensdichtheid met

100% van 2 tot 4 kW/m³, neemt het stortgewicht toe met circa 50% van 210 tot 310 kg/m³.

Met ¹³C-NMR analyse werd vastgesteld dat de koolmonoxide/-
etheen/propeen terpolymeren bereid volgens de voorbeelden 1-13
5 waren opgebouwd uit lineaire ketens waarin enerzijds de eenheden
afkomstig van koolmonoxide en anderzijds de eenheden afkomstig
van etheen en propaan in hoofdzaak alternerend voorkwamen. Verder
werd vastgesteld dat enerzijds de polymeerfragmenten bestaande
uit een eenheid afkomstig van koolmonoxide en een eenheid afkom-
10 stig van etheen en anderzijds de polymeerfragmenten bestaande uit
een eenheid afkomstig van koolmonoxide en een eenheid afkomstig
van propaan, in hoofdzaak willekeurig verdeeld in de polymeerke-
tens voorkomen.

Tabel 1.

Voorbeeld No.	8-13
<u>Eerste reaktor</u>	
Reaktorvolume, l	13,6
Vermogensdichtheid, kW/m ³ suspensie	0,5
Voedingssnelheden:	
methanol, kg/uur	6,3
koolmonoxide, Nl/uur	250
etheen, Nl/uur	300
propeen, kg/uur	0,57
katalysatoroplossing, ml/uur	22
Temperatuur, °C	80
Druk, bar	45
Massa verdunningsmiddel in de reaktor, kg	8
Palladiumconcentratie in reaktor, mg/kg methanol	1,8
Suspensieconcentratie, gew.%	1,4
Hoeveelheid geproduceerd polymeer, g/uur	80
Polymerisatiesnelheid, kg polymeer/(g palladium .uur)	56

89 02 93 4.

Tabel 1.

<u>Tweede reaktor</u>	
Reaktorvolume, l	150
Voedingssnelheden:	
koolmonoxide, Nl/uur	500
etheen, Nl/uur	900
propeen, kg/uur	0,2
Temperatuur, °C	80
Druk, bar	45
Massa verdunningsmiddel in de reaktor, kg	60
Palladiumconcentratie in reaktor, mg/kg methanol	1,8
Suspensieconcentratie, gew.%	13,0
Hoeveelheid geproduceerd polymeer, kg/uur	0,9
Polymerisatiesnelheid, kg polymeer/(g palladium .uur)	7,8

88 02 93 47

Tabel II

Voorbeeld No.	8	9	10	11	12	13
Vermogensdichtheid in de tweede reaktor, kW/m ³ suspensie	0,5	0,75	1,25	2	4	8
Stortgewicht van het bereide terpolymeer, kg/m ³	130	140	150	210	310	340

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de bereiding van polymeren, met het kenmerk, dat lineaire polymeren van koolmonoxide met één of meer olefinisch onverzadigde verbindingen in welke polymeren enerzijds de eenheden afkomstig van koolmonoxide en anderzijds de eenheden afkomstig van de olefinisch onverzadigde verbindingen in hoofdzaak alternerend voorkomen, worden bereid door de monomeren bij verhoogde temperatuur en druk in contact te brengen met een voor dit doel geschikte katalysator welk contact plaats vindt in een reaktor voorzien van een roerinrichting en welke reaktor meer dan 10 kg van een verdunningsmiddel bevat waarin de polymeren niet of nagenoeg niet oplosbaar zijn en dat het vermogen dat tijdens de polymerisatie door de roerinrichting aan de polymeersuspensie wordt afgegeven meer dan $1,5 \text{ kW/m}^3$ polymeersuspensie bedraagt.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vermogen dat tijdens de polymerisatie door de roerinrichting aan de polymeersuspensie wordt afgegeven $2-15 \text{ kW/m}^3$ polymeersuspensie bedraagt.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het vermogen dat tijdens de polymerisatie door de roerinrichting aan de polymeersuspensie wordt afgegeven $2,5-10 \text{ kW/m}^3$ polymeersuspensie bedraagt.
4. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de polymerisatie ladingsgewijs wordt uitgevoerd en dat alvorens de monomeren met de katalysator in contact worden gebracht, een polymeer dat voor wat de samenstelling betreft in hoofdzaak overeenstemt met het te bereiden polymeer, in het verdunningsmiddel wordt gesuspendeerd in een hoeveelheid welke wordt gegeven door de formule $a \geq 100 \times b \times c$, waarin a het aantal grammen van het polymeer per liter verdunningsmiddel, b het aantal meters van de gemiddelde deeltjesgrootte van het polymeer en c het aantal kg/m^3 van het stortgewicht van het polymeer voorstellen.
5. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de polymerisatie continu wordt uitgevoerd in twee of meer in serie geschakelde reaktoren elk voorzien van een roerin-

richting en dat in ten minste één van deze reaktoren het vermogen dat tijdens de polymerisatie door de roerinrichting aan de polymeersuspensie wordt afgegeven meer dan $1,5 \text{ kW/m}^3$ polymeersuspensie bedraagt.

- 5 6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat niet meer dan drie reaktoren worden toegepast.
7. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de katalysator een Groep VIII metaal bevat.
8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de
10 katalysator als Groep VIII metaal palladium bevat.
9. Werkwijze volgens conclusie 7 of 8, met het kenmerk, dat de katalysator naast een Groep VIII metaal een bidentaatlignand bevat dat via twee daarin aanwezige fosfor-, stikstof- of zwavelhoudende dentaatgroepen met het Groep VIII metaal een complex kan
15 vormen.
10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de katalysator een fosforbidentaatlignand bevat met de algemene formule $(R_1)_2P-R-P(R_1)_2$ waarin R_1 een eventueel polair gesubstitueerde koolwaterstofgroep voorstelt en R een tweewaardige
20 organische bruggroep voorstelt welke ten minste twee koolstofatomen in de brug bevat.
11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de katalysator een fosforbidentaatlignand bevat met de algemene formule $(R_1)_2P-R-P(R_1)_2$ waarin R_1 een aromatische koolwaterstof-
25 groep voorstelt welke ten minste één alkoxy substituent draagt ortho-standig t.o.v. het fosforatoom waaraan deze is gebonden, zoals 1,3-bis[bis(2-methoxyfenyl)fosfino]propaan.
12. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 9-11, met het kenmerk, dat de katalysator een fosforbidentaatlignand bevat in
30 een hoeveelheid van 0,5-2 mol per mol Groep VIII metaal.
13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de katalysator het fosforbidentaatlignand bevat in een hoeveelheid van 0,75-1,5 mol per mol Groep VIII metaal.
14. Werkwijze volgens één of meer der conclusie 9-13, met het
35 kenmerk, dat de katalysator bovendien een anion van een zuur met

een pKa van minder dan 4 bevat.

15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat de katalysator een anion van een zuur met een pKa van minder dan 2 bevat.

5 16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de katalysator een anion van een sulfonzuur zoals para-tolueensulfonzuur of van een halogeencarbonzuur zoals trifluorazijnzuur bevat.

10 17. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 14-16, met het kenmerk, dat de katalysator het anion van een zuur met een pKa van minder dan 4 bevat in een hoeveelheid van 1-100 mol per mol Groep VIII metaal.

15 18. Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk, dat de katalysator het anion van een zuur met een pKa van minder dan 4 bevat in een hoeveelheid van 2-50 mol per mol Groep VIII metaal.

19. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 7-18, met het kenmerk, dat de katalysator bovendien een 1,4-chinon bevat zoals 1,4-benzochinon of 1,4-naftochinon.

20 20. Werkwijze volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat de katalysator het 1,4-chinon bevat in een hoeveelheid van 5-5000 mol per mol Groep VIII metaal.

21. Werkwijze volgens conclusie 20, met het kenmerk, dat de katalysator het 1,4-chinon bevat in een hoeveelheid van 10-1000 mol per mol Groep VIII metaal.

25 22. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-21, met het kenmerk, dat als olefinisch onverzadigde verbindingen, koolwaterstoffen worden toegepast zoals etheen of een mengsel van etheen met een andere olefinisch onverzadigde koolwaterstof zoals propheen.

30 23. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 7-22, met het kenmerk, dat per mol te polymeriseren olefinisch onverzadigde verbinding een hoeveelheid Groep VIII metaalbevattende katalysator wordt toegepast welke 10^{-7} - 10^{-3} Groep VIII metaal bevat.

35 24. Werkwijze volgens conclusie 23, met het kenmerk, dat per mol te polymeriseren olefinisch onverzadigde verbinding een hoeveel-

heid Groep VIII metaalbevattende katalysator wordt toegepast welke 10^{-6} - 10^{-4} mol Groep VIII metaal bevat.

25. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-24, met het kenmerk, dat deze wordt uitgevoerd bij een temperatuur van
5 25-150°C, een druk van 2-150 bar en een molaire verhouding van de olefinisch onverzadigde verbindingen ten opzichte van koolmonoxide van 10:1 tot 1:10.

26. Werkwijze volgens conclusie 25, met het kenmerk, dat deze wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 30-130°C, een druk van
10 5-100 bar en een molaire verhouding van de olefinisch onverzadigde verbindingen ten opzichte van koolmonoxide van 5:1 tot 1:5.

27. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-26, met het kenmerk, dat deze wordt uitgevoerd in een reaktor welke meer dan 1000 kg verdunningsmiddel bevat.

15 28. Werkwijze voor de bereiding van polymeren volgens conclusie 1, in hoofdzaak zoals in het voorafgaande beschreven en in het bijzonder onder verwijzing naar de voorbeelden 5-7 en 11-13.

29. Polymeren, met het kenmerk, dat zij zijn bereid volgens één of meer der conclusies 1-28.

20 30. Gevormde voorwerpen, met het kenmerk, dat zij ten minste voor een deel bestaan uit polymeren volgens conclusie 29.