



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) 169235

(13) B

(51) Int Cl<sup>5</sup> C 08 G 67/02, B 01 J 27/14

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr 871981  
(22) Inng. dag 13.05.87  
(24) Løpedag 13.05.87  
(41) Alm. tilgj. 29.02.88  
(44) Utlegningsdag 17.02.92  
(62) Herfra avdelt 911846

(86) Int. inng. dag og søknadsnummer

(85) Videreføringsdag  
(30) Prioritet 26.08.86, NL, 8602163  
26.08.86, NL, 8602164

(71/73) Søker/Innehaver Shell Internationale Research Mij BV, Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR Haag, NL  
(72) Oppfinner(e) Johannes Adrianus Maria van Broekhoven, Amsterdam, NL  
Richard Lewin Wife, Amsterdam, NL  
(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor AS, Oslo

(54) Benevnelse **Katalysatormateriale og anvendelse av dette ved copolymerisering av carbonmonoxyd med én eller flere olefinisk umettede organiske forbindelser**

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) alment tilgjengelig patentsøknad nr. 870875, Europeisk (EP) patentsøknad, publ.nr. 121965, 181014

(57) Sammendrag

Katalysatormateriale for anvendelse ved copolymerisering av carbonmonoxyd med én eller flere olefinisk umettede organiske forbindelser, basert på (a) en palladiumforbindelse, (b) et anion av en syre med en pKa som er mindre enn 2, med det forbehold at syren ikke er en hydrohalogensyre, (c) et bisfosfin med den generelle formel  $R_1R_2P-R-PR_3R_4$ , hvor  $R_1-R_4$  er like eller ulike hydrocarbylgrupper som eventuelt er substituert med polare grupper, med det forbehold at minst én av gruppene  $R_1-R_4$  betegner en polart substituert arylgruppe inneholdende minst én polar substituent i ortho-stilling til fosfor, og hvor R betegner en toverdig organisk brodannende gruppe som inneholder minst to carbonatomer i broen, og (d) eventuelt et kinon.

Denne oppfinnelse angår et katalysatormateriale og anvendelse av dette ved copolymerisering av carbonmonoxyd med én eller flere olefinisk umettede organiske forbindelser.

Det er kjent å fremstille høymolekylære rettkjedede polymerer av carbonmonoxyd med én eller flere olefinisk umettede forbindelser (for enkelthets skyld betegnet som A), i hvilke polymerer monomerenhetene forekommer alternierende, slik at polymerene utgjøres av enheter med den generelle formel  $-(CO)-A'-$ , hvor A' betegner en monomerenhet som stammer fra en benyttet monomer A, idet det ved fremstillingen benyttes katalysatormaterialer på basis av:

- a) en palladiumforbindelse,
- b) et anion av en syre med en pKa som er mindre enn 2, med det forbehold at syren ikke er en hydrohalogensyre, og
- 15 c) et bisfosfin med den generelle formel  $Z_1Z_2-P-R-PZ_3Z_4$ , hvor  $Z_1-Z_4$  betegner like eller ulike hydrocarbylgrupper og R betegner en toverdig, organisk, brodannende gruppe som inneholder minst to carbonatomer i broen.

Ved den ovenfor omtalte polymerfremstilling spiller både reaksjonshastighetene og molekylvekten av de fremstilte polymerer en viktig rolle. På den ene side er det ønskelig å tilstrebe den størst mulige reaksjonshastighet, mens på den annen side polymerene er desto mer verdifulle med tanke på deres anvendelsesområder jo høyere molekylvekten er. Såvel reaksjonshastighet som molekylvekt kan påvirkes av temperaturen som benyttes under polymerisasjonen. Uheldigvis er de virkninger som temperaturen har på reaksjonshastigheten og molekylvekten motsatte, idet en økning av reaksjonstemperaturen under ellers like reaksjonsbetingelser vil føre til en økning av reaksjonshastigheten men en nedsettelse av de erholdte polymerers molekylvekt. Dette innebærer i praksis at reaksjonstemperaturen - med tanke på disse polymerers anvendelse - vil velges slik at det oppnåes polymerer med tilstrekkelig høy molekylvekt for de tiltenkte anvendelser og at man må avfinne seg med de tilsvarende reaksjonshastigheter.

Undersøkelser som søkeren har gjort av de ovenfor omtalte katalysatormaterialer har vist at deres ydelse kan forbedres ved at det som bestanddel c) innlemmes et bisfosfin med den generelle formel  $Z_5Z_6P-R-PZ_7Z_8$ , hvor  $Z_5-Z_8$  er like eller

ulike hydrocarbylgrupper som eventuelt kan være substituert med polare grupper, og hvor minst én av gruppene  $Z_5-Z_8$  representerer en polart substituert arylgruppe som inneholder en polar substituent i para-stilling til fosfor, og hvor R er som  
5 ovenfor angitt. Sammenligning av ydelsen av de opprinnelige katalysatormaterialer inneholdende et biofosfin med den generelle formel  $Z_1Z_2P-R-PZ_3Z_4$  med de modifiserte katalysatormaterialer inneholdende et bisfosfin med den generelle formel  $Z_5Z_6P-R-PZ_7Z_8$  viser at ved like reaksjonshastigheter for begge  
10 materialer resulterer bruken av de modifiserte materialer i polymerer med høyere molekylvekt og omvendt at når de to materialer benyttes for fremstilling av polymerer med samme molekylvekt, gir de modifiserte materialer høyere reaksjonshastighet.

15 Ytterligere forskning på området har nu overraskende vist at hva forholdet mellom reaksjonshastigheter og polymerenes molekylvekt angår, kan katalysatormaterialenes ydelse forbedres ytterligere ved at det som bestanddel c) innlemmes et bisfosfin med den generelle formel  $R_1R_2P-R-PR_3R_4$  hvor  $R_1-R_4$  betegner like eller ulike hydrocarbylgrupper som eventuelt er  
20 substituert med polare grupper og hvor minst én av gruppene  $R_1-R_4$  betegner en polart substituert arylgruppe som inneholder minst én polar substituent i ortho-stilling til fosfor, og hvor R er som ovenfor angitt. Denne erkjennelse gir mulighet  
25 for fremstilling av polymerer med meget høy molekylvekt, med høy reaksjonshastighet. Dette er av spesiell interesse for fremstilling av terpolymerer av carbonmonoxyd med eten og en annen olefinisk umettet organisk forbindelse, da det hittil har vært ekstremt vanskelig å fremstille disse produkter med  
30 meget høy molekylvekt og med en akseptabel reaksjonshastighet. Som ovenfor angitt kan polymerenes molekylvekt økes ved at polymerisasjonen utføres ved lavere temperaturer. Når lavere temperaturer anvendes, vil også reaksjonshastighetene bli lavere. Da det vil finnes et punkt hvor reaksjonshastigheten  
35 blir uakseptabelt lav, er de molekylvekter som kan oppnås på denne måte, begrenset til visse maksimale verdier. Undersøkelsen har vist at når polymerisasjonen utføres under anvendelse av et katalysatormateriale som inneholder et bisfosfin med den generelle formel  $R_1R_2P-R-PR_3R_4$ , kan det med akseptable reak-

sjonshastigheter fremstilles terpolymerer med molekylvekt som er betydelig høyere enn de ovennevnte maksimale verdier.

Det har videre vist seg at anvendelse av et katalysatormateriale inneholdende et bisfosfin med den generelle formel  $R_1R_2P-R-PR_3R_4$  har meget gunstig innvirkning på disse polymerers morfologi. Istedenfor for de små dunaktige partikler som ble oppnådd under anvendelse av katalysatormaterialer inneholdende et bisfosfin med den generelle formel  $Z_1Z_2P-R-PZ_3Z_4$  eller  $Z_5Z_6P-R-PZ_7Z_8$  gir katalysatormaterialene inneholdende et bisfosfin med den generelle formel  $R_1R_2P-R-PR_3R_4$  polymerer i form av faste, perleformede partikler som dessuten er meget større. I sammenligning med suspensjoner av de dunaktige partikler - for eksempel i metanol - oppviser suspensjoner av de perleformige partikler meget større sedimentasjonshastigheter. Som følge av deres gunstige morfologi er polymerene fremstilt under anvendelse av et katalysatormateriale inneholdende et bisfosfin med den generelle formel  $R_1R_2P-R-PR_3R_4$  meget lettere å håndtere, f.eks. under vaskeoperasjoner, fjerning av katalysatorrester, transport, lagring og opparbeidelse.

Sluttelig har det vist seg at aktiviteten av katalysatormaterialene på basis av bestanddelene a) og b) og et bisfosfin med den generelle formel  $R_1R_2P-R-PR_3R_4$  som bestanddel c) forbedres sterkt gjennom innlemmelse i disse materialer av et kinon som en bestanddel d).

Med oppfinnelsen tilveiebringes det således et nytt katalysatormateriale på basis av:

- a) en palladiumforbindelse,
- b) et anion av en syre med en pKa som er mindre enn 2, med det forbehold at syren ikke er en hydrohalogensyre, og
- c) et bisfosfin med den generelle formel  $R_1R_2P-R-PR_3R_4$ , hvor  $R_1-R_4$  er like eller ulike hydrocarbylgrupper som eventuelt er substituert med polare grupper, og hvor R betegner en toverdig organisk, brodannende gruppe som inneholder minst to carbonatomer i broen, og
- d) eventuelt et kinon.

Det nye katalysatormateriale er karakteristisk ved at minst én av gruppene  $R_1-R_4$  betegner en polart substituert arylgruppe inneholdende minst én polar substituent i ortho-stilling til fosfor.

Videre angår oppfinnelsen anvendelse av disse katalysatormaterialer for fremstilling av polymerer fra en blanding av carbonmonoxyd og én eller flere olefinisk umettede organiske forbindelser.

5 Palladiumforbindelsen som benyttes som bestanddel a), er fortrinnsvis et palladiumsalt av en carboxylsyre og er spesielt palladiumacetat. Eksempler på egnede syrer med en pKa lavere enn 2 (bestemt i vandig oppløsning ved 18°C), hvis an-  
 10 ioner skal være tilstede i katalysatormaterialene som bestanddel b), er svovelsyre, sulfonsyrer, såsom p-toluensulfonsyre, og carboxylsyrer, såsom trifluoreddiksyre. Det foretrekkes å benytte p-toluensulfonsyre og trifluoreddiksyre. Be-  
 15 standdel b) er fortrinnsvis tilstede i katalysatormaterialene i en mengde av fra 0,5 til 200, spesielt fra 1,0 til 100, ekvivalenter pr. gramatom palladium. Bestanddel b) kan innlemmes i katalysatormaterialene enten i form av en syre eller i form av et salt. Anvendelige salter innbefatter salter av overgangsmetaller som ikke er edelmetaller. Når bestanddel b) anvendes i form av et salt av et ikke-edelt overgangsmetall,  
 20 foretrekkes et kobbersalt. Eventuelt kan bestanddelene a) og b) kombineres i en enkelt forbindelse. Et eksempel på en slik forbindelse er komplekset  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$ , som kan fremstilles ved omsetning i acetonitril av enten palladiumklorid med sølv-para-tosylat eller palladiumacetat med  
 25 para-toluensulfonsyre.

Gruppene  $\text{R}_1-\text{R}_4$  som er tilstede i bisfosfinene som anvendes som bestanddel c), er fortrinnsvis arylgrupper, som eventuelt er substituert med polare grupper og spesielt med fenylgrupper som eventuelt er substituert med polare grupper,  
 30 forutsatt at minst én av disse inneholder minst én polar substituent i en ortho-stilling til fosfor. Anvendelige polare substituent er halogenatomer og grupper med de generelle formler  $\text{R}_5-\text{O}-$ ,  $\text{R}_5-\text{S}-$ ,  $\text{R}_5-\text{CO}-$ ,  $\text{R}_5-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $\text{R}_5-\text{CO}-\text{NH}-$ ,  $\text{R}_5\text{CO}-\text{NR}_6-$ ,  $\text{R}_5\text{R}_6\text{N}-$ ,  $\text{R}_5\text{R}_6\text{N}-\text{CO}-$ ,  $\text{R}_5-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$  og  $\text{R}_5-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}_6$ , hvor  $\text{R}_5$  og  $\text{R}_6$  be-  
 35 tegner like eller ulike hydrocarbylgrupper. Det foretrekkes å anvende de følgende polare grupper  $\text{R}_5-\text{O}-$ ,  $\text{R}_5-\text{S}-$ ,  $\text{R}_5-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $\text{R}_5\text{R}_6\text{N}-$  og  $\text{R}_5-\text{CO}-\text{NR}_6$ , hvor  $\text{R}_5$  og  $\text{R}_6$  er som ovenfor angitt. Spesielt foretrekkes bisfosfiner hvor minst én av gruppe  $\text{R}_1-\text{R}_4$  inneholder en alkoxygruppe og spesielt en methoxygruppe som en

polar substituent i ortho-stilling til fosfor. Videre foretrekkes det å benytte bisfosfiner i hvilke hver av gruppene  $R_1-R_4$  er en arylgruppe som inneholder en polar substituent i ortho-stilling til fosfor. Sluttelig foretrekkes bisfosfiner i  
5 hvilke gruppene  $R_1-R_4$  er like.

I bisfosfinene som anvendes i katalysatormaterialene ifølge oppfinnelsen, må minst én av gruppene  $R_1-R_4$  være en polart substituert arylgruppe som inneholder minst én polar substituent i ortho-stilling til fosfor. Dessuten kan den polart  
10 substituerte arylgruppe også inneholde én eller flere polare eller upolare substituenten. Dersom den polart substituerte arylgruppe i tillegg til den polare substituent som er tilstede i ortho-stilling til fosfor inneholder ytterligere polare substituenten, kan disse være lik den polare substi-  
15 tuent i ortho-stilling til fosfor eller forskjellig fra denne. Den toverdige organiske brodannende gruppe R inneholder fortrinnsvis 3 carbonatomer i broen.

Bisfosfiner som det er meget hensiktsmessig å anvende i katalysatormaterialen ifølge oppfinnelsen, er 1,3-bis-[di-  
20 (2-methoxy-fenyl)-fosfino]-propan, 1,3-bis-[di-(2,4-methoxy-fenyl)-fosfino]-propan, 1,3-bis-[di-(2,6-dimethoxy-fenyl)-fosfino]-propan og 1,3-bis-[di-(2,4,6-trimethoxy-fenyl)-fosfino]-propan.

Bisfosfinene anvendes fortrinnsvis i katalysatormaterialene i en mengde av 0,1-2, spesielt 0,75-1,5, mol pr. mol palladiumforbindelse.

Bisfosfiner som har den generelle formel  $R_1R_2P-R-PR_3R_4$ , hvor  $R_1-R_4$  er like eller ulike hydrocarbylgrupper som eventuelt er substituert med polare grupper, med det for-  
30 behold at minst én av gruppe  $R_1-R_4$  betegner en polart substituert arylgruppe som innbefatter minst én polar substituent i ortho-stilling til fosfor, og hvor R betegner en toverdig organisk brodannende gruppe inneholdende 3 carbonatomer i broen, er nye forbindelser. Disse forbindelser er søkt patentbeskyttet gjennom norsk patentsøknad nr. 911846.

For å forbedre aktiviteten av de foreliggende katalysatormaterialer foretrekkes det å innlemme et kinon i disse som en bestanddel d). Foruten benzokinoner, som eventuelt kan være substituerte, kan også andre kinoner, såsom usubstituerte

eller substituerte nafthakinoner og anthrakinoner, anvendes. Det foretrekkes å benytte benzokinoner, spesielt 1,4-benzokinon. Mengden av kinon som anvendes, er fortrinnsvis 1-10.000, spesielt 10-5.000, mol pr. gramatom palladium.

5 Polymerisasjonen under anvendelse av katalysatormaterialene ifølge oppfinnelsen utføres fortrinnsvis i et væskeformig fortynningsmiddel. Meget egnede væskeformige fortynningsmidler er lavere alkoholer, såsom methanol og ethanol. Polymerisasjonen kan også utføres i gassfase, om så ønskes.

10 Anvendelige olefinisk umettede organiske forbindelser som kan polymeriseres med carbonmonoxyd ved hjelp av katalysatormaterialene ifølge oppfinnelsen, er både forbindelser bestående utelukkende av carbon og hydrogen og forbindelser som i tillegg til carbon og hydrogen inneholder ett eller flere  
15 heteroatomer. Katalysatormaterialene ifølge oppfinnelsen anvendes fortrinnsvis for fremstilling av polymerer av carbonmonoxyd med ett eller flere olefinisk umettede hydrocarboner. Eksempler på egnede hydrocarbonmonomerer er eten og andre  $\alpha$ -olefiner, såsom propen, buten-1, hexen-1 og octen-1, samt  
20 styren og alkylsubstituerte styrener, såsom p-methyl-styren og p-ethylstyren. Katalysatormaterialene ifølge oppfinnelsen er særlig egnede for bruk ved fremstilling av copolymerer av carbonmonoxyd og eten og for fremstilling av terpolymerer av carbonmonoxyd med eten og et annet olefinisk umettet hydro-  
25 carbon, spesielt propen.

Mengden av katalysatormateriale som benyttes ved fremstillingen av polymerene, kan variere innenfor vide grenser. For hvert mol olefinisk umettet forbindelse som skal polymeriseres, benyttes det fortrinnsvis en katalysatormengde  
30 som inneholder  $10^{-7}$ - $10^{-3}$  spesielt  $10^{-6}$ - $10^{-4}$ , gramatom palladium.

Katalysatormaterialene anvendes ved fremstilling av piolymerer hvor fremstillingen fortrinnsvis utføres ved en temperatur på 20-200°C og ved et trykk på 1-200 bar, spesielt ved en temperatur på 30-150°C og et trykk på 20-100 bar. I  
35 blandingen som skal polymeriseres, er molforholdet mellom de olefinisk umettede organiske forbindelser og carbonmonoxyd fortrinnsvis 10:1-1:5, spesielt 5:1-1:2. Carbonmonoxydet som anvendes ved polymerfremstillingen ifølge oppfinnelsen, behøver ikke være rent. Det kan inneholde forurensninger såsom

hydrogen, carbondioxyd og nitrogen.

Med økende molekylvekt av polymerene fremstilt under anvendelse av katalysatormaterialet ifølge oppfinnelsen vil også som regel egenviskositeten øke. For bestemmelse av egenviskositeten av en fremstilt polymer fremstilles fire oppløsninger ved at polymeren oppløses i m-cresol ved 100°C i fire forskjellige konsentrasjoner. Deretter bestemmes viskositeten ved 100°C av hver av disse oppløsninger i forhold til viskositeten av m-cresol ved 100°C, under anvendelse av en viskositetsmåler. Når  $T_0$  betegner utstrømningstiden for m-cresol og  $T_p$  betegner utstrømningstiden for polymeroppløsningen, er den relative viskositet,  $\eta_{rel}$ , bestemt ved

$$\eta_{rel} = \frac{T_p}{T_0}.$$

Viskositetstallet,  $\eta_{inh}$ , kan beregnes ut fra  $\eta_{rel}$ , ved hjelp av formelen:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c},$$

hvor  $c$  betegner polymerkonsentrasjonen i gram pr. 100 ml oppløsning. Ved at  $\eta_{inh}$  finnes for hver av fire polymeroppløsninger og avsettes mot den tilsvarende konsentrasjon ( $c$ ), vil man ved ekstrapolering til  $c = 0$  få grenseviskositetstallet  $[\eta]$  i dl/g, som i det følgende vil bli betegnet som LVN = Limiting Viscosity Number.

Oppfinnelsen skal nu illustreres ved hjelp av de følgende eksempler.

#### Eksempel 1 (Sammenligningseksempel)

En carbonmonoxyd/ethencopolymer ble fremstilt som følger. 250 ml methanol ble innført i en 300 ml's mekanisk omrørt autoklav. Luft som måtte være tilstede i autoklaven, ble drevet ut ved at autoklaven ble satt under trykk med carbonmonoxyd, inntil et trykk på 50 bar, med påfølgende avlastning av trykket og gjentagelse av denne prosedyre to ganger. Etter at autoklavens innhold var blitt bragt til en temperatur på 65°C ble en blanding av carbonmonoxyd og etilen i forholdet 1:1 innført i autoklaven inntil det var nådd et trykk på 55 bar. Det ble så innført i autoklaven en katalysa-

toroppløsning bestående av:

6 ml methanol,

0,01 mmol palladiumacetat

0,02 mmol p-toluensulfonsyre og

5 0,012 mmol 1,3-bis-(difenyl-fosfino)-propan.

Trykket ble holdt ved 55 bar ved at det under trykk ble innført en blanding av carbonmonoxyd og etten i forholdet 1:1.

Etter 3 timer ble polymerisasjonen stoppet ved avkjøling av reaksjonsblandingen til romtemperatur og avlastning av tryk-  
10 ket. Copolymeren ble frafiltrert, vasket med methanol og tørret ved 70°C. Det ble oppnådd 6,0 g av en copolymer med en LVN på 1,0 dl/g. Således var reaksjonshastigheten 2,0 kg copolymer pr. gram palladium pr. time.

15 Eksempel 2 (Sammenligningseksempel)

En carbonmonoxyd/ethen-copolymer ble fremstilt på i det vesentlige samme måte som copolymeren ifølge eksempel 1, med følgende unntagelser:

a) reaksjonstemperaturen var 85°C i stedet for 65°C, og

20 b) reaksjonstiden var 2,5 timer istedenfor 3 timer.

Det ble oppnådd 15,25 g av en copolymer med en LVN på 0,6 dl/g. Polymerisasjonshastigheten var således 6,1 kg copolymer pr. gram palladium pr. time.

25 Eksempel 3 (Sammenligningseksempel)

En carbonmonoxyd/ethen-copolymer ble fremstilt på i det vesentlige samme måte som copolymeren ifølge eksempel 1, med følgende unntagelser:

a) reaksjonstemperaturen var 85°C istedenfor 65°C, og

30 b) katalysatoroppløsningen inneholdt 1,3-bis-[di-(4-methoxy-fenyl)-fosfino]-propan istedenfor 1,3-bis-(difenyl-fosfino)-propan.

Det ble oppnådd 9,6 g av en copolymer med en LVN på 0,9 dl/g. Polymerisasjonshastigheten var således 3,2 kg copolymer pr.

• Eksempel 4 (Sammenligningseksempel)

En carbonmonoxyd/ethen-copolymer ble fremstilt på i det vesentlige samme måte som copolymeren ifølge eksempel 1, med følgende unntagelser:

- 5 a) reaksjonstemperaturen var  $100^{\circ}\text{C}$  i stedet for  $65^{\circ}\text{C}$ , og  
b) katalysatoroppløsningen inneholdt 1,3-bis[di-(4-methoxy-fenyl)-fosfino]-propan istedenfor 1,3-bis-(difenyl-fosfino)-propan.

Det ble oppnådd 11,7 g av en copolymer med en LVN på 0,4 dl/g.

10 Polymerisasjonshastigheten var således 3,9 kg copolymer pr. gram palladium pr. time.

Eksempel 5

En carbonmonoxyd/ethen-copolymer ble fremstilt på i 15 det vesentlige samme måte som copolymeren ifølge eksempel 1, med følgende unntagelser:

- a) reaksjonstemperaturen var  $71^{\circ}\text{C}$  i stedet for  $65^{\circ}\text{C}$ , og  
b) katalysatoroppløsningen inneholdt 1,3-bis-[di-(2-methoxy-fenyl)-fosfino]-propan istedenfor 1,3-bis-(difenyl-fosfino)-propan, og  
20 c) reaksjonstiden var 2,5 timer istedenfor 3 timer.

Det ble oppnådd 3,25 g av en copolymer med en LVN på 4,0 dl/g. Polymerisasjonshastigheten var således 1,3 kg copolymer pr. gram palladium pr. time.

25 Eksempel 6

En carbonmonoxyd/ethen-copolymer ble fremstilt på i det vesentlige samme måte som copolymeren ifølge eksempel 1, med følgende unntagelser:

- 30 a) reaksjonstemperaturen var  $85^{\circ}\text{C}$  i stedet for  $65^{\circ}\text{C}$ , og  
b) katalysatoroppløsningen inneholdt 1,3-bis-[di-(2-methoxy-fenyl)-fosfino]-propan istedenfor 1,3-bis-(difenyl-fosfino)-propan.

Det ble oppnådd 6,0 g av en copolymer med en LVN på 2,9 dl/g.

35 Polymerisasjonshastigheten var således 2,0 kg copolymer pr. gram palladium pr. time.

Eksempel 7

En carbonmonoxyd/ethen-copolymer ble fremstilt på i det vesentlige samme måte som copolymeren ifølge eksempel 1, med følgende unntagelser:

- 5 a) reaksjonstemperaturen var 97°C i stedet for 65°C, og
- b) katalysatoroppløsningen inneholdt 1,3-bis-[di-(2-methoxy-fenyl)-fosfino]-propan istedenfor 1,3-bis-(difenyl-fosfino)-propan.

Det ble oppnådd 13,5 g av en copolymer med en LVN på 1,0 dl/g.

- 10 Polymerisasjonshastigheten var således 4,5 kg copolymer pr. gram palladium pr. time.

Eksempel 8

En carbonmonoxyd/ethen-copolymer ble fremstilt på i det vesentlige samme måte som copolymeren ifølge eksempel 1, med følgende unntagelser:

- 15 a) reaksjonstemperaturen var 97°C i stedet for 65°C, og
- b) katalysatoroppløsningen inneholdt 1,3-bis-[di-(2-methoxy-fenyl)-fosfino]-propan istedenfor 1,3-bis-(difenyl-fosfino)-propan, og
- 20 c) katalysatoroppløsningen i tillegg inneholdt 2 mmol 1,4-benzokinon.

Det ble oppnådd 36,6 g av en copolymer med en LVN på 1,0 dl/g.

- 25 Polymerisasjonshastigheten var således 12,2 kg copolymer pr. gram palladium pr. time.

Eksempel 9

En carbonmonoxyd/ethen-copolymer ble fremstilt på i det vesentlige samme måte som copolymeren ifølge eksempel 1, med følgende unntagelser:

- 30 a) autoklaven inneholdt 150 ml i stedet for 250 ml methanol,
- b) reaksjonstemperaturen var 95°C i stedet for 65°C, og
- c) reaksjonstrykket var 50 bar i stedet for 55 bar,
- d) en katalysatoroppløsning inneholdende 6 ml methanol, 0,02 mmol palladiumacetat, 0,4 mmol trifluoreddiksyre, 0,024 mmol 1,3-bis-[di-(2,4-dimethoxy-fenyl)-fosfino]-propan og 2 mmol 1,4-benzokinon ble anvendt, og
- 35 e) reaksjonstiden var 2 timer i stedet for 3 timer.

Det ble oppnådd 16,2 g av en copolymer med en LVN på 1,4 dl/g. Polymerisasjonshastigheten var således 4,1 kg copolymer pr. gram palladium pr. time.

Eksempel 10 (Sammenligningseksempel)

En carbonmonoxyd/ethen/propen-terpolymer ble fremstilt som følger. En 300 ml's mekanisk omrørt autoklav ble tilført 180 ml methanol. Luft som måtte være tilstede i autoklaven, ble drevet ut ved at autoklaven ble satt under trykk med carbonmonoxyd, inntil et trykk på 50 bar, med påfølgende avlastning av trykket og gjentagelse av denne prosedyre to ganger. Det ble deretter innført 30 ml kondensert propen i autoklaven. Etter at autoklavens innhold var blitt bragt til en temperatur på 55°C, ble en blanding av carbonmonoxyd i mengdeforholdet 1:1 innført under trykk inntil et trykk på 56 bar var nådd. Deretter ble det i autoklaven innført en katalysatoroppløsning omfattende:

- 6 ml methanol,
- 0,01 mmol palladiumacetat,
- 0,2 mmol trifluoreddiksyre, og
- 0,012 mmol 1,3-bis-(difenyl-fosfino)-propan.

Trykket ble holdt ved 56 bar gjennom tilførsel av en blanding av carbonmonoxyd og eten i mengdeforholdet 1:1. Etter 10 timer ble polymerisasjonen avsluttet ved avkjøling av reaksjonsblandingen til romtemperatur og avlastning av trykket. Terpolymeren ble frafiltrert, vasket med methanol og tørret ved 70°C. Det ble oppnådd 12,6 g av en terpolymer med et smeltepunkt på 221°C og en LVN på 1,0 dl/g. Polymerisasjonshastigheten var således 1,2 kg terpolymer pr. g palladium pr. time.

Eksempel 11 (Sammenligningseksempel)

En carbonmonoxyd/ethen/propen-terpolymer ble fremstilt på i det vesentlige samme måte som terpolymeren ifølge eksempel 10, bortsett fra at i dette tilfelle var reaksjonstemperaturen 40°C istedenfor 55°C.

Det ble oppnådd 2 g av en terpolymer med et smeltepunkt på 218°C og en LVN på 2,4 dl/g. Polymerisasjonshastigheten var således 0,2 kg terpolymer pr. gram palladium pr. time.

Eksempel 12 (Sammenligningseksempel)

En carbonmonoxyd/ethen/propen-terpolymer ble fremstilt på i det vesentlige samme måte som terpolymeren ifølge eksempel 10, bortsett fra at:

- 5 a) reaksjonstemperaturen var 70°C istedenfor 55°C,
  - b) katalysatoroppløsningen inneholdt 1,3-bis-[di-(4-methoxy-fenyl)-fosfino]-propan i stedet for 1,3 bis-(difenyl-fosfino)-propan, og
  - c) reaksjonstiden var 8 timer istedenfor 1 timer.
- 10 Det ble oppnådd 14,4 g av en terpolymer med et smeltepunkt på 226°C og en LVN på 1,0 dl/g. Polymerisasjonshastigheten var således 1,8 kg terpolymer pr. gram palladium pr. time.

Eksempel 13

15 En carbonmonoxyd/ethen/propen-terpolymer ble fremstilt på i det vesentlige samme måte som terpolymeren ifølge eksempel 10, bortsett fra at:

- a) reaksjonstemperaturen var 85°C istedenfor 55°C,
  - 20 b) katalysatoroppløsningen inneholdt 1,3-bis-[di-(2-methoxy-fenyl)-fosfino]-propan i stedet for 1,3 bis-(difenyl-fosfino)-propan, og
  - c) reaksjonstiden var 4 timer istedenfor 10 timer.
- Det ble oppnådd 22 g av en terpolymer med et smeltepunkt på 220°C og en LVN på 1,0 dl/g. Polymerisasjonshastigheten var
- 25 således 5,5 kg terpolymer pr. gram palladium pr. time.

Eksempel 14

30 En carbonmonoxyd/ethen/propen-terpolymer ble fremstilt på i det vesentlige samme måte som terpolymeren ifølge eksempel 10, bortsett fra at:

- a) reaksjonstemperaturen var 75°C istedenfor 55°C,
- b) katalysatoroppløsningen inneholdt 1,3-bis-[di-(2-methoxy-fenyl)-fosfino]-propan i stedet for 1,3 bis-(difenyl-fosfino)-propan, og
- 35 c) katalysatoroppløsningen i tillegg inneholdt 2 mmol 1,4-benzokinon, og
- d) reaksjonstiden var 4 timer istedenfor 10 timer.

Det ble oppnådd 15,2 g av en terpolymer med et smeltepunkt på 223°C og en LVN på 2,4 dl/g. Polymerisasjonshastigheten var således 3,8 kg terpolymer pr. gram palladium pr. time.

5 Eksempel 15

En carbonmonoxyd/ethen/propen-terpolymer ble fremstilt på i det vesentlige samme måte som terpolymeren ifølge eksempel 10, bortsett fra at:

- 10 a) reaksjonstemperaturen var 85°C istedenfor 55°C,  
b) katalysatoroppløsningen inneholdt 1,3-bis-[di-(2-methoxy-fenyl)-fosfino]-propan i stedet for 1,3 bis-(difenyl-fosfino)-propan, og  
c) katalysatoroppløsningen i tillegg inneholdt 2 mmol 1,4-benzokinon, og  
15 d) reaksjonstiden var 2 timer istedenfor 10 timer.

Det ble oppnådd 23,6 g av en terpolymer med et smeltepunkt på 220°C og en LVN på 1,1 dl/g. Polymerisasjonshastigheten var således 11,8 kg terpolymer pr. gram palladium pr. time.

20 Eksempel 16

En carbonmonoxyd/ethen/propen-terpolymer ble fremstilt på i det vesentlige samme måte som terpolymeren ifølge eksempel 10, bortsett fra at:

- 25 a) reaksjonstemperaturen var 75°C istedenfor 55°C,  
b) katalysatoroppløsningen inneholdt 1,3-bis-[di-(2-methoxy-fenyl)-fosfino]-propan i stedet for 1,3 bis-(difenyl-fosfino)-propan og også 0,02 mmol kobber-para-tosylat i stedet for 0,2 mmol trifluorediksyre,  
30 c) katalysatoroppløsningen i tillegg inneholdt 2 mmol 1,4-benzokinon, og  
d) reaksjonstiden var 2 timer istedenfor 10 timer.

Det ble oppnådd 22,6 g av en terpolymer med et smeltepunkt på 217°C og en LVN på 0,8 dl/g. Polymerisasjonshastigheten var således 11,3 kg terpolymer pr. gram palladium pr. time.

### Eksempel 17

En carbonmonoxyd/ethen/octen-1-terpolymer ble fremstilt på i det vesentlige samme måte som terpolymeren ifølge eksempel 10, bortsett fra at:

- a) 83 ml octen-1 ble benyttet i stedet for 30 ml propen,
- b) reaksjonstemperaturen var 76°C istedenfor 55°C,
- c) reaksjonstrykket var 54 bar i stedet for 56 bar,
- d) katalysatoroppløsningen inneholdt 1,3-bis-[di-(2-methoxy-fenyl)-fosfino]-propan i stedet for 1,3 bis-(difenyl-fosfino)-propan,
- e) katalysatoroppløsningen i tillegg inneholdt 2 mmol 1,4-benzokinon, og
- f) reaksjonstiden var 2 timer istedenfor 10 timer.

Det ble oppnådd 13,8 g av en terpolymer med et smeltepunkt på 230°C og en LVN på 1,1 dl/g. Polymerisasjonshastigheten var således 6,9 kg terpolymer pr. gram palladium pr. time.

### Eksempel 18

En carbonmonoxyd/ethen/dodecen-1-terpolymer ble fremstilt på i det vesentlige samme måte som terpolymeren ifølge eksempel 10, bortsett fra at:

- a) 83 ml dodecen-1 ble benyttet i stedet for 30 ml propen,
- b) reaksjonstemperaturen var 70°C istedenfor 55°C,
- c) reaksjonstrykket var 54 bar i stedet for 56 bar,
- d) katalysatoroppløsningen inneholdt 1,3-bis-[di-(2-methoxy-fenyl)-fosfino]-propan i stedet for 1,3 bis-(difenyl-fosfino)-propan,
- e) katalysatoroppløsningen i tillegg inneholdt 2 mmol 1,4-benzokinon, og
- f) reaksjonstiden var 4 timer istedenfor 10 timer.

Det ble oppnådd 10,4 g av en terpolymer med et smeltepunkt på 240°C og en LVN på 2,1 dl/g. Polymerisasjonshastigheten var således 2,6 kg terpolymer pr. gram palladium pr. time.

### Eksempel 19

En carbonmonoxyd/ethen/octen-1-terpolymer ble fremstilt på i det vesentlige samme måte som terpolymeren ifølge eksempel 10, bortsett fra at:

- a) 83 ml octen-1 ble benyttet i stedet for 30 ml propen,  
b) autoklaven inneholdt 150 ml i stedet for 180 ml methanol,  
c) reaksjonstemperaturen var 75°C istedenfor 55°C,  
d) reaksjonstrykket var 50 bar i stedet for 56 bar,  
e) katalysatoroppløsningen som ble anvendt omfattet  
0,02 mmol palladiumacetat,  
0,4 mmol trifluoreddiksyre,  
0,024 1,3-bis-[di-(2,4-dimethoxy-fenyl)-fosfino]-propen  
og  
2 mmol 1,4-benzokinon, og  
f) reaksjonstiden var 2,5 timer istedenfor 10 timer.  
Det ble oppnådd 20 g av en terpolymer med et smeltepunkt på  
240°C og en LVN på 2,2 dl/g. Polymerisasjonshastigheten var  
således 4 kg terpolymer pr. gram palladium pr. time.

Av polymerene fremstilt i henhold til eksempler 1-19  
er copolymerene fremstilt i henhold til eksempler 5-9 og ter-  
polymerene fremstilt i henhold til eksempler 13-19 polymerer  
i henhold til oppfinnelsen. Ved fremstillingen av disse poly-  
merer ble det benyttet katalysatormaterialer ifølge oppfinnel-  
sen som inneholdt et bisfosfin i hvilket en polar substituent  
var tilstede i en ortho-stilling til fosfor. Katalysatorma-  
terialene ifølge oppfinnelsen som ble benyttet i eksempler  
8, 9 og 14-19 inneholdt dessuten et kinon som en fjerde be-  
standdel. Copolymerene fremstilt i henhold til eksempler 1-4  
og terpolymerene fremstilt i henhold til eksempler 10-12,  
ved hvis fremstilling det ble benyttet katalysatormaterialer  
inneholdende bisfosfiner uten noen polar substituent i  
ortho-stilling til fosfor, faller utenfor oppfinnelsens ramme.  
De er tatt med i sammenligningsøyemed.

Ved hjelp av  $^{13}\text{C}$ -NMR-analyse ble det påvist at carbon-  
monoxyd/ethen-copolymerene fremstilt i henhold til eksempler  
1-9 hadde rettkjedet struktur og derfor besto av enheter med  
formelen  $-\text{CO}-(\text{C}_2\text{H}_4)-$ . Samtlige av polymerene fremstilt i hen-  
hold til eksempler 1-9 hadde et smeltepunkt på 257°C.

Ved hjelp av  $^{13}\text{C}$ -NMR-analyse ble det likeledes påvist  
at carbonmonoxyd/ethen/propen-terpolymerene fremstilt i hen-  
hold til eksempler 10-16, carbonmonoxyd/ethen/octen-1-terpo-

lymerene fremstilt i henhold til eksempler 17-19 og carbon-monoxyd/ethen/dodecen-1-terpolymeren fremstilt i henhold til eksempel 18 hadde rettkjedet struktur og besto av enheter med formelen  $-\text{CO}-(\text{C}_2\text{H}_4)-$  og dessuten enheter med formel henholdsvis  $-\text{CO}-(\text{C}_3\text{H}_6)-$ ,  $-\text{CO}-(\text{C}_8\text{H}_{16})-$  og  $-\text{CO}-(\text{C}_{12}\text{H}_{24})-$ , hvilke enheter forekom tilfeldig fordelt i terpolymerene.

En sammenligning av eksempel 1 med eksempel 2 - som begge viser anvendelse av et katalysatormateriale inneholdende et bisfosfin i hvilket det ikke var tilstede noen polar substituent - , av eksempel 3 med eksempel 4 - som begge viser anvendelse av et katalysatormateriale som inneholder et bisfosfin i hvilket en polar gruppe var tilstede i para-stilling til fosfor - og av eksempel 5 med eksempel 6 - hvilke eksempler begge viser anvendelse av et katalysatormateriale i henhold til oppfinnelsen, inneholdende et bisfosfin i hvilket en polar gruppe var tilstede i ortho-stilling til fosfor - viser innvirkningen av reaksjonstemperaturen både på reaksjonshastigheten og på molekylvekten av de fremstilte copolymerer. Virkningen som reaksjonstemperaturen utøver på reaksjonshastigheten og molekylvekten ved terpolymerfremstillingen, sees ved sammenligning av eksempel 10 med eksempel 11, hvilke eksempler begge ble utført under anvendelse av et katalysatormateriale som inneholdt et bisfosfin i hvilket det ikke var tilstede noen polar substituent.

Den gunstige virkning av at man i katalysatormaterialene erstatter et bisfosfin som ikke inneholder noen polar substituent med et bisfosfin som inneholder en polar substituent i para-stilling til fosfor, sees klart ved sammenligning av eksempel 1 med eksempel 3, og ved sammenligning av eksempel 10 med eksempel 12. Det dannes to par av polymerer som har omtrent samme molekylvekt, men bruken av det para-substituerte bisfosfin resulterer i en høyere reaksjonshastighet.

De forbedrede egenskaper av katalysatormaterialene ifølge oppfinnelsen som inneholder et bisfosfin med en polar substituent i ortho-stilling til fosfor, sammenlignet med dem som inneholder et bisfosfin i hvilket det ikke er tilstede noen polar substituent eller som inneholder et bisfosfin i hvilket en polar substituent er tilstede i para-stilling til

fosfor, sees klart ved sammenligning av eksempel 7 med eksempler 1 og 3, og ved sammenligning av eksempel 13 med eksempler 10 og 12. Det dannes tre satser av tre polymerer av omtrent samme molekylvekt. Imidlertid resulterer bruken av det ortho-substituerte bisfosfin i en betydelig høyere reaksjonshastighet.

Den forbedrede ydelse av katalysatormaterialene ifølge oppfinnelsen sees også av en sammenligning av eksempel 1 - som ble utført under anvendelse av et katalysatormateriale inneholdende et bisfosfin i hvilket ingen polar substituent var tilstede - med eksempel 6 - utført under anvendelse av et katalysatormateriale ifølge oppfinnelsen. Reaksjonshastighetene med hvilke polymerene fremstilles, er de samme i begge eksempler, men når det ortho-substituerte bisfosfin ifølge oppfinnelsen benyttes, har de fremstilte polymerer meget høyere molekylvekt.

Den gunstige virkning som innlemmelsen i katalysatormaterialet ifølge oppfinnelsen av et kinon som en fjerde bestanddel har på reaksjonshastigheten, vises ved sammenligning av eksempel 7 med eksempel 8 og ved sammenligning av eksempel 13 med eksempel 15. To par av polymerer med omtrent samme molekylvekt fremstilles ved anvendelse av katalysatormaterialene ifølge oppfinnelsen. Imidlertid resulterer bruken av et kinon som den fjerde bestanddel i katalysatormaterialet i en betydelig høyere reaksjonshastighet.

Den forbedrede ydelse av katalysatormaterialene ifølge oppfinnelsen vises også ved en sammenligning av morfologien av polymerene fremstilt i henhold til eksempler 5-9 og 13-19 - hvilke eksempler ble utført under anvendelse av et katalysatormateriale ifølge oppfinnelsen - med morfologien for polymerene fremstilt i henhold til eksempler 1, 2, 10 og 11 - hvilke eksempler ble utført under anvendelse av et katalysatormateriale inneholdende et bisfosfin i hvilket ingen polar substituent var tilstede - og med morfologien av polymerene fremstilt i henhold til eksempler 3, 4 og 12 - hvilke eksempler ble utført under anvendelse av et katalysatormateriale inneholdende et bisfosfin i hvilket en polar substituent var

tilstede i para-stilling til fosfor. I motsetning til eksempler 5-9 og 13-19 - hvor det ble benyttet et katalysatormateriale ifølge oppfinnelsen, og hvor polymerene ble oppnådd i form av perleformige partikler med diameter fra 0,2 til 3 mm - gav eksempler 1-4 og 10-12 - hvor det ble benyttet et katalysatormateriale som ikke var i overensstemmelse med oppfinnelsen - polymerer i form av dunaktige partikler med partikkelstørrelse fra 50 til 100  $\mu$ m. Morfologiens innvirkning på polymerpartiklenes sedimentasjonshastighet ble bestemt ved oppslemming av 1 g av hver av polymerene fremstilt i henhold til eksempler 1-19 under omrøring i 20 ml methanol og bestemmelse av hver suspensjons sedimentasjonshastighet. Sedimentasjonshastigheten for polymerene fremstilt i henhold til eksempler 5-9 og 13-19 - hvor det ble benyttet et katalysatormateriale ifølge oppfinnelsen - var 5-30 sek. Sedimentasjonshastigheten for polymerene fremstilt i henhold til eksempler 1-4 og 10-12 - hvor det ble benyttet et katalysatormateriale som ikke var i overensstemmelse med oppfinnelsen - var 10-30 min.

#### P a t e n t k r a v

1. Katalysatormateriale, på basis av:

a) en palladiumforbindelse,

b) et anion av en syre med en pKa som er mindre enn 2, med det forbehold at syren ikke er en hydrohalogensyre,

c) et bisfosfin med den generelle formel  $R_1R_2P-R-PR_3R_4$ , hvor  $R_1-R_4$  er like eller ulike hydrocarbylgrupper som eventuelt er substituert med polare grupper, og hvor R betegner en toverdig organisk, brodannende gruppe som inneholder minst to carbonatomer i broen, og

d) eventuelt et kinon,

k a r a k t e r i s e r t v e d at minst én av gruppene  $R_1-R_4$  betegner en polart substituert arylgruppe inneholdende minst én polar substituent i ortho-stilling til fosfor.

2. Katalysatormateriale ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det er basert på et  
palladiumsalt av en carboxylsyre, såsom palladiumacetat, som  
bestanddel a) og et anion av en sulfonsyre, såsom para-to-  
luensulfonsyre, eller av en carboxylsyre, såsom trifluoreddik-  
syre, som bestanddel b), og at bestanddelen b) er tilstede  
i katalysatormaterialet i en mengde av fra 1,0 til 100 ekvi-  
valenter pr. gramatom palladium.

3. Katalysatormateriale ifølge krav 1 eller 2,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at bestanddelen b) er blitt  
innlemmet i katalysatormaterialet i form av en syre eller  
i form av et salt av et ikke-edelt overgangsmetall, såsom  
et kobbersalt.

4. Katalysatormateriale ifølge krav 1 - 3,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som bestanddel c)  
inneholder et bisfosfin i hvilket den toverdige brodannende  
gruppe R inneholder 3 carbonatomer i broen.

5. Katalysatormateriale ifølge krav 1 - 4,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som bestanddel c)  
inneholder et bisfosfin i hvilket gruppene  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  og  $R_4$   
er arylgrupper som eventuelt er substituert med polare grup-  
per, med det forbehold at minst én av disse grupper innehol-  
der minst én polar substituent i en ortho-stilling til fosfor.

6. Katalysatormateriale ifølge krav 5,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som bestanddel  
c) inneholder et bisfosfin i hvilket arylgruppene er fenyl-  
grupper.

7. Katalysatormateriale ifølge krav 1 - 6,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som bestanddel  
c) inneholder et bisfosfin i hvilket den polare substituent  
i en ortho-stilling til fosfor er en gruppe  $R_5$ -O-,  $R_5$ -S-,  
 $R_5$ -CO-O-,  $R_5R_6$ N- eller  $R_5$ -CO-NR<sub>6</sub>, hvor  $R_5$  og  $R_6$  betegner like  
eller ulike hydrocarbylgrupper.

8. Katalysatormateriale ifølge krav 7,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som bestanddel c)  
inneholder et bisfosfin i hvilket den polare substituent i  
en ortho-stilling til fosfor er en alkoxygruppe.
9. Katalysatormateriale ifølge krav 8,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som bestanddel c)  
inneholder et bisfosfin i hvilket den polare substituent i  
en ortho-stilling til fosfor er en methoxygruppe.
10. Katalysatormateriale ifølge krav 1 - 9,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som bestanddel  
c) inneholder et bisfosfin i hvilket hver av gruppene  $R_1$ ,  
 $R_2$ ,  $R_3$  og  $R_4$  er en arylgruppe som inneholder en polar substi-  
tuent i en ortho-stilling til fosfor.
11. Katalysatormateriale ifølge krav 1 - 10,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som bestanddel  
c) inneholder et bisfosfin i hvilket gruppene  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$   
og  $R_4$  er like.
12. Katalysatormateriale ifølge krav 11,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som bestanddel  
c) inneholder et bisfosfin valgt blant  
1,3-bis-[di-(2-methoxy-fenyl)-fosfino]-propan,  
1,3-bis-[di-(2,4-dimethoxy-fenyl)-fosfino]-propan,  
1,3-bis-[di-(2,6-dimethoxy-fenyl)-fosfino]-propan og  
1,3-bis-[di-(2,4,6-trimethoxy-fenyl)-fosfino]-propan.
13. Katalysatormateriale ifølge krav 1 - 12,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder be-  
standdelen c) i en mengde av 0,75-1,5 mol pr. mol palladium-  
forbindelse.
14. Katalysatormateriale ifølge krav 1 - 13,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder bestand-  
delen d) i en mengde av 10-5000 mol pr. gramatom palladium.

15. Katalysatormateriale ifølge krav 14,  
karakterisert ved at det som bestanddel d)  
inneholder 1,4-benzokinon.

16. Anvendelse av et katalysatormateriale ifølge krav  
1 - 15 for fremstilling av polymerer fra en blanding av car-  
bonmonoxyd og én eller flere olefinisk umettede organiske for-  
bindelser.

17. Anvendelse ifølge krav 16, hvor det som olefinisk  
umettede organiske forbindelser anvendes hydrocarboner, spe-  
sielt eten, eller en blanding av eten og et annet olefinisk  
umettet hydrocarbon, spesielt propen.

18. Anvendelse ifølge krav 16 eller 17, hvor fremstillin-  
gen av polymeren utføres ved en temperatur på 30-150°C, et  
trykk på 20-200 bar og et molforhold, i blandingen som skal  
polymeriseres, mellom olefinisk umettede organiske forbindel-  
ser og carbonmonoxyd på 5:1-1:2, idet det pr. mol olefinisk  
umettet organisk forbindelse som skal polymeriseres, benyttes  
en mengde katalystormateriale som er slik at den inneholder  
 $10^{-6}$ - $10^{-4}$  gramatom palladium.