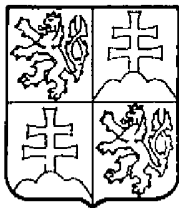


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00416-91.G

(13) A3

5(51) C 08 G 67/02

(22) 18.02.91

(32) 20.02.90

(31) 90/9000398

(33) NL

(40) 15.09.91

(71) SCHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., The Hague, NL

(72) Van Broekhoven Johannes Adrianus Maria, Amsterdam, NL  
Stil Hans Arie, Amsterdam, NL  
Keijsser Johannes Jacobus, Amsterdam, NL

(54) Způsob výroby polymerů z oxidu uhelnatého a alespoň jedné olefinicky nenasycené sloučeniny

(57) Způsob výroby polymerů, při kterém se lineární polymery z oxidu uhelnatého s jednou nebo větším počtem olefinicky nenasycených sloučenin, v kterýchžto polymerech jsou přítomny jednotky pocházející z oxidu uhelnatého a jednotky pocházející z olefinicky nenasycených sloučenin v pořadí, které se v podstatě střídá, vyrábějí stykem monomerů, za zvýšené teploty a tlaku v podstatě v nepřítomnosti polymerovatelného ředidla, s katalyzátorem na bázi

- a) sloučeniny kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků,
- b) aniontu kyseliny s hodnotou  $pK_a$  alespoň 2, v množství nejméně 5 dílů molárních na 1 díl molárního kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků a
- c) dentátního ligandu obsahujícího alespoň dvě dentátní skupiny s atomem fosforu, dusíku nebo síry, přičemž dentátní ligand může tvořit komplex s kovem z VIII. skupiny periodické soustavy prvků.

007486	18. II. 91	URAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	PAT.
--------	------------	----------------------------------	------

- 1 -

Způsob výroby polymerů z oxidu uhelnatého a alespoň jedné olefinicky nenasycené sloučeniny

### Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu výroby polymerů z oxidu uhelnatého a alespoň jedné olefinicky nenasycené sloučeniny.

### Dosavadní stav techniky

Lineární polymery z oxidu uhelnatého a jedné nebo většího počtu olefinicky nenasycených sloučenin, v kterýchžto polymerech jsou přítomny jednotky pocházející z oxidu uhelnatého a jednotky pocházející z olefinicky nenasycených sloučenin v pořadí, které se v podstatě střídá, se mohou vyrobit stykem monomerů za zvýšené teploty a tlaku s katalyzátorem, který je na bázi:

- sloučeniny kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků,
- aniontu kyseliny a
- dentátního ligandu obsahujícího alespoň dvě dentátní skupiny s atomem fosforu, dusíku nebo síry, přičemž dentátní ligand může tvořit komplex s kovem z VIII. skupiny periodické soustavy prvků.

Až dosud se výroba polymerů za použití katalyzátorů uvedených svrchu prováděla hlavně jako polymerace v kapalně fázi, při které se monomery uváděly do styku s roztokem katalyzátoru v kapalném nepolymerovatelném ředidle, ve kterém polymery byly takřka nebo úplně nerozpustné. Během polymerace se získaly polymery ve formě suspenze v ředidle. Po dosažení požadovaného stupně polymerace, se tato polymerace ukončila ochlazením systému a snížením tlaku. Polymery se izolovaly ze suspenze například filtrací nebo odstřeďováním. Čisté ředidlo určené pro použití v následující polymeraci se získávalo

ze zbývající kapaliny například destilací.

Během zkoušení prováděného majitelem tohoto patentu, při svrchu zmíněné polymeraci v kapalně fázi bylo zjištěno, že polymerační aktivita katalyzátoru je ve velkém rozsahu omezena silou kyseliny, od které je odvozen anion jmenovaný jako složka b). Na základě příspěvku složky b) k polymerační aktivitě se kyseliny mohou roztrždit do dvou skupin a to na silné kyseliny s hodnotou  $pK_a$  menší než 2, jako je kyselina oxalová a kyselina methansulfonová, a slabé kyseliny s hodnotou  $pK_a$  alespoň 2, jako je kyselina vinná. Bylo nalezeno, že katalyzátory obsahující jako složku b) anion silné kyseliny pro svrchu uvedenou polymeraci v kapalně fázi, mají vysokou polymerační aktivitu, zatímco u katalyzátorů zahrnujících anion slabé kyseliny jako složku b), se dosahuje pouze malé polymerační rychlosti. S ohledem na svrchu uvedené údaje se až dosud obvykle při polymeraci v kapalně fázi pro výrobu polymerů podle tohoto vynálezu používalo katalyzátorů, které obsahovaly anion silné kyseliny jako složku b).

Během předcházejícího zkoušení prováděného majitelem tohoto vynálezu bylo nalezeno, že výroba polymerů odpovídajících tomuto vynálezu se může provádět nejen jako polymerace v kapalně fázi, ale také jako polymerace v plynně fázi. Polymerace v plynně fázi se vyznačuje stykem monomerů s katalyzátorem v podstatě v nepřítomnosti kapalného nepolymerovatelného ředidla. Při výrobě polymerů v průmyslovém měřítku se polymerace v plynně fázi výrazně upřednostňuje před polymerací v kapalně fázi, protože při polymeraci v plynně fázi se může vynechat svrchu zmíněný stupeň filtrace nebo odstřeďování, stejně jako destilační stupeň. Když se tento způsob provádí v průmyslovém měřítku, zařazení separačních a čistících stupňů by mělo za následek značné náklady.

Majitel tohoto patentu prováděl rozsáhlé zkoušení

polymerace v plynné fázi pro výrobu polymerů odpovídajících tomuto vynálezu za použití katalyzátorů, které jsou uvedeny výše. Za předpokladu, že se mohou aplikovat určitá pravidla na optimální složení katalyzátoru, která byla nalezena pro polymeraci v kapalně fázi, při experimentálním programu polymerace v plynné fázi se původně používaly katalyzátory, které jako složku b) obsahovaly anion silné kyseliny. Výsledky přinesly zklamání. V protikladu k očekávání se dosahovalo pouze malé polymerační rychlosti.

Během zkoumání prováděného majitelem tohoto vynálezu při polymeraci v plynné fázi pro výrobu polymerů odpovídajících tomuto vynálezu bylo s překvapením nalezeno, že v úplném protikladu k tomu, co bylo dříve pozorováno při polymeraci v kapalně fázi, mají katalyzátory obsahující anion slabé kyseliny jako složku b) vysokou polymerační aktivitu a proto přispívají k vysokým polymeračním rychlostem, za předpokladu, že anion je přítomen v relativně malém množství, ve vztahu k sloučenině kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků.

#### Podstata vynálezu

Tento vynález se týká způsobu výroby polymerů, při kterém lineární polymery oxidu uhelnatého s jednou nebo větším počtem olefinicky nenasycených sloučenin, v kterýchžto polymerech jsou přítomny jednotky pocházející z oxidu uhelnatého a jednotky pocházející z olefinicky nenasycených sloučenin v pořadí, které se v podstatě střídá, se vyrábějí stykem monomerů za zvýšené teploty a tlaku a v podstatě v nepřítomnosti kapalného nepolymerovatelného ředidla s katalyzátorem, který je na bázi

- a) sloučeniny kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků,
- b) aniontu kyseliny s hodnotou  $pK_a$  alespoň 2, v množství nejméně 5 dílů molárních na 1 díl molární kovu z VIII. sku-

piny periodické soustavy prvků a

c) dentátního ligandu obsahujícího alespoň dvě dentátní skupiny s atomem fosforu, dusíku nebo síry, přičemž dentátní ligand může tvořit komplex s kovem z VIII. skupiny periodické soustavy prvků.

Zlepšení funkce katalyzátorů při polymeraci v plynné fázi podle tohoto vynálezu se s výhodou dosahuje přítomností malého množství alkoholu a/nebo vodíku. Velmi vhodné alkoholy jsou zejména nižší alkoholy, jako je methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol a isobutanol. Použití methanolu je obzvláště výhodné. Jestliže se způsob provádí v přítomnosti alkoholu, množství použitého alkoholu by se mělo volit tak malé, aby během polymerace alkohol se vyskytoval v podstatě v plynné fázi.

Pokud jde o způsob, kterým se katalyzátor zavádí do monomerní směsi určené k polymeraci v plynné fázi, dají se odlišit různé možnosti. Předně katalyzátor jako takový, to znamená bez nosného materiálu, se může zavádět do polymeračního reaktoru. Je-li to žádoucí, katalyzátor se může rozpustit nebo suspendovat v kapalném ředidle před svým zavedením do reaktoru a poté, co roztok nebo suspenze byla zavedena do reaktoru, například rozstříkáním, ředidlo se může v podstatě odstranit. Příklady vhodných ředidel jsou alkoholy, jako je methanol, uhlovodíky, jako je toluen, ketony, jako je aceton, estery, jako je methylpropionát a ethery, jako je diethyl-ether.

Jako ředidlo se s výhodou používají alkoholy, zvláště methanol. Jestliže se použije alkoholu, jeho odstranění se provede do takového stupně, že v katalyzátoru zůstane malé množství alkoholu. Polymerace v plynné fázi podle tohoto vynálezu se s výhodou provádí za použití katalyzátoru aplikovaného na nosném materiálu. Aplikace katalyzátoru na nosný materiál se

velmi účelně může provádět tím, že se nosný materiál uvede do styku s roztokem nebo suspenzí katalyzátoru v kapalném ředidle a potom se ředidlo v podstatě odstraní. Jako ředidla se mohou použít ředidla jmenovaná dříve. V tomto případě jsou dobré alkoholy, zvláště methanol. Jestliže se použije alkoholu, jeho odstranění se provede v takovém rozsahu, že na nosiči zůstane v malém množství. Jako nosný materiál se s výhodou volí porezní nosič. Pro katalyzátory se jako nosné materiály mohou používat jak anorganické, tak organické nosné materiály. Příkladem vhodných nosných materiálů jsou oxid křemičitý, oxid hlinitý, mastek, aktivní uhlí, celulóza, dextróza a dextranový gel. Jako nosné materiály se také mohou používat polymery, jako je polyethylen, polypropylen a polystyren. Prováděním polymerace v plynné fázi s katalyzátorem na nosném materiálu se získají produkty, ve kterých se vyrobené produkty vyskytují dohromady s použitým nosným materiálem. V závislosti na povaze a množství nosného materiálu se mohou vyrobit produkty s velmi proměnnými vlastnostmi a možnostmi použití. Jestliže je zapotřebí, nosný materiál se může zcela nebo částečně odstranit z produktu po ukončení polymerace tím, že se produkt zpracuje s rozpouštědlem, ve kterém je nosný materiál rozpustný, ale vyrobený polymer je nerozpustný.

Při polymeraci v plynné fázi podle tohoto vynálezu se zvláště jako nosný materiál pro katalyzátor používá polymer, jehož struktura a složení v podstatě odpovídá struktuře a složení polymeru, který se má vyrábět. K tomuto účelu se mohou použít polymery, které se vyrobily jak polymerací v kapalné fázi, tak polymerací v plynné fázi.

V tomto patentovém spise se kovy z VIII, skupiny periodické soustavy prvků rozumívající kovy ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium a platina, stejně jako kovy ze skupiny železa, tedy železo, kobalt a nikl. Katalyzátory, které jako kov z VIII, skupiny periodické soustavy prvků obsahují kov zvolený z paladia, niklu a kobaltu, se s výhodou používají při způsobu podle tohoto vynálezu. Zvláště výhodným

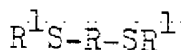
kovem z VIII. skupiny periodické soustavy prvků je palladium. Kov z VIII. skupiny periodické soustavy prvků je v katalyzátoru zahrnut s výhodou ve formě soli karboxylové kyseliny, zvláště jako octan.

Katalyzátory používané při způsobu podle tohoto vynálezu by měly obsahovat anion kyseliny, jejíž hodnota  $pK_a$  je alespoň 2, jako složku b). Tyto katalyzátory s výhodou obsahují anion kyseliny s hodnotou  $pK_a$  menší než 6. Složka b) se může zavést na katalyzátor buď ve formě sloučeniny, ze které se odštěpí požadovaný anion, nebo ve formě směsi sloučenin, z které se požadovaný anion tvoří vzájemnou reakcí sloučenin. Jako kyseliny se mohou používat jak minerální kyseliny, tak kyseliny organické s hodnotou  $pK_a$  alespoň 2, přičemž anion těchto kyselin by měl být přítomen v katalyzátoru jako složka b). Příklady vhodných minerálních kyselin jsou kyselina ortho-fosforečná, kyselina arseničná, kyselina dusitá a kyselina seleničitá. Příklady vhodných organických kyselin jsou kyselina vinná, kyselina 2,5-dihydroxybenzoová, kyselina ecetooctová, kyselina kyanooctová, kyselina 2-kyanfenoxycetová, kyselina glykolová, kyselina 2-fluorbenzoová, kyselina ortho-ftalová, kyselina citronová, kyselina askorbová a kyselina 2-furan-karboxylová. Složka b) může být obsažena v katalyzátoru ve formě kyseliny. Pokud je to vhodné, složka b) může být také obsažena v katalyzátoru ve formě soli kovu z hlavní skupiny nebo nevzácného přechodného kovu, které vznikly z odpovídající kyseliny. Složka b) může být také obsažena v katalyzátoru ve formě karboxylové kyseliny nebo ve formě derivátu této kyseliny, jako je alkylester, arylester, amid, imid, anhydrid, ortho-ester, lakton, laktam nebo alkyldin-dikarboxylát. Při způsobu podle tohoto vynálezu se velmi příznivé výsledky dosáhnou za použití katalyzátoru, ve kterém je složka b) obsažena ve formě kyseliny, zvolené ze souboru tvořeného kyselinou orthofosforečnou, kyselinou vinnou, kyselinou citronovou a kyselinou askorbovou.

Složka b) je s výhodou přítomna v katalyzátoru v množství od 7 do 200 dílů molárních, zvláště od 10 do 100 dílů molárních, na 1 díl molární kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků.

Kromě složek a) a b) by katalyzátor používaný při způsobu podle tohoto vynálezu měl obsahovat jako složku c) dentátní ligand, který obsahuje alespoň dvě dentátní skupiny s atomem fosforu, dusíku nebo síry, přičemž dentátní ligand může tvořit komplex s kovy z VIII. skupiny periodické soustavy prvků.

Jestliže se v katalyzátorech použije dentátního ligandu jako složky c), který může tvořit komplex s kovem z VIII. skupiny periodické soustavy prvků přes dentátní skupinu obsahující atom síry, složka c) má výhodně obecný vzorec



ve kterém

$R^1$  znamená podle potřeby polárně substituovanou uhlovoříkovou skupinu a

R představuje dvojjaznou organickou můstkovou skupinu, která obsahuje alespoň dva atomy uhlíku v můstku.

Příklady takových sloučenin jsou 1,2-bis(ethylthio)ethan, cis-1,2-bis(benzylthio)ethan a 1,2-bis(fenylthio)propan.

Pokud se v katalyzátorech použije dentátní ligand jako složka c), který může tvořit komplex s kovem z VIII. skupiny periodické soustavy prvků přes dentátní skupinu obsahující

ci atom dusíku, složka c) má výhodně obecný vzorec

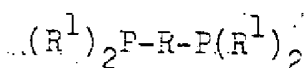


ve kterém

X představuje organickou můstkovou skupinu, která obsahuje 3 nebo 4 atomy v můstku, z nichž alespoň 2 jsou atomy uhlíku.

Příklady takových sloučenin jsou 2,2'-bipyridin a 1,10-fenantrolin.

S výhodou se v katalyzátorech jako složka c) používá dentátní ligand, který může tvořit komplex s kovem z VIII. skupiny periodické soustavy prvků přes dentátní skupinu, která obsahuje atom fosforu. Bidentátní ligandy jsou výhodné, třebaže takové dentátní ligandy mohou obsahovat více než dvě dentátní skupiny, jak je tomu například u tetradentátního ligandu 1,8-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]-2,7-bis-[bis-(2-methoxyfenyl)fosfinomethyl]oktanu. Jestliže se takový dentátní ligand použije jako složka c), výhodná je sloučenina obecného vzorce



ve kterém

R a R<sup>1</sup> mají význam uvedený výše.

V tomto případě se dává přednost sloučenině, ve které R<sup>1</sup> představuje arylovou skupinu obsahující alkoxy skupinu, která má až 4 atomy uhlíku, jako substituent v poloze orto vzhledem k atomu fosforu, ke kterému je vázán a R obsahuje tři atomy uhlíku v můstku. Jako příklad takové sloučeniny se uvádí

1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propan.

Jestliže se v katalyzátorech jako složka c) použije dentátní ligand, který může tvořit komplex s kovy z VIII. skupiny periodické soustavy prvků přes dentátní skupiny obsahující atom dusíku nebo síry, výhodně se používá v množství od 0,5 do 100 dílů molárních, zvláště od 1 do 50 dílů molárních, na 1 díl molární kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků. Pokud se použije dentátního ligandu, který může tvořit komplex s kovem z VIII. skupiny periodické soustavy prvků přes dentátní skupiny obsahující atom fosforu, použité množství činí s výhodou 0,5 až 2 díly molární, zvláště 0,75 až 1,5 dílu molárního, na 1 díl molární kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků.

Ke zvýšení aktivity katalyzátorů mohou tyto katalyzátory také obsahovat organické oxidační činidlo, jako složku a). K tomuto účelu jsou zvláště vhodné organické nitrosloučení, jako je nitrobenzen. Množství použitého organického činidla je s výhodou mezi 5 a 5000 díly molárními, zvláště mezi 10 a 1000 díly molárními, na 1 díl molární kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků.

#### Průmyslová využitelnost

Olefinicky nenasycené sloučeniny, které se mohou polymerovat podle tohoto vynálezu s oxidem uhelnatým, zahrnují sloučeniny sestávající výlučně z uhlíku a vodíku, stejně jako sloučeniny, které kromě uhlíku a vodíku také obsahují jeden nebo větší počet heteroatomů. Způsob podle vynálezu se s výhodou používá pro výrobu polymerů z oxidu uhelnatého a alespoň jednoho olefinicky nenasyceného uhlovodíku. Příklady vhodných uhlovodíkových monomerů jsou ethen, propen, 1-buten, 1-hexen, 1-okten, styren, cyklopenten, norbornen a dicyklopentadien. Způsob podle tohoto vynálezu se zejména velmi účelně používá pro výrobu kopolymerů oxidu uhelnatého s ethenem a

pro výrobu terpolymerů z oxidu uhelnatého s ethenem a  $\alpha$ -olefinem, zvláště propenem. †

Množství katalyzátoru používaného při způsobu podle tohoto vynálezu se může měnit v širokém rozmezí. Výhodně množství katalyzátoru použitého na 1 díl molární olefinicky nenasycené sloučeniny určené k polymeraci činí  $10^{-7}$  až  $10^{-3}$  dílů molárních, zvláště  $10^{-6}$  až  $10^{-4}$ , kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků.

Polymerace se s výhodou provádí za teploty od 25 do 150 °C a za tlaku 0,2 až 15 MPa. Obzvláště výhodná je teplota od 30 do 130 °C a tlak od 0,5 do 10 MPa. Molární poměr olefinicky nenasycených sloučenin k oxidu uhelnatému činí s výhodou 10:1 až 1:10, zvláště 5:1 až 1:5. Způsob polymerace podle tohoto vynálezu je možno provádět násadově nebo kontinuálně.

#### Příklady provedení vynálezu

Nyní bude vynález ilustrován příklady, které jsou uvedeny dále.

##### Příklad 1

Výroba kopolymerů z oxidu uhelnatého a ethenu se provede jak popsáno dále. Do mechanicky míchaného autoklávu o objemu 300 ml se vnese roztok katalyzátoru, který sestává z

50 ml	methanolu,
0,1 mmol	octanu palladičitého,
2 mmol	kyseliny vinné a
0,15 mmol	1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propanu.

Poté co se z autoklávu vytěsnil vzduch dusíkem, obsah autoklávu se uvede na teplotu 90 °C a do autoklávu se zavádí směs oxidu uhelnatého a ethenu v poměru 1:1, dokud se ne-

dosáhne tlaku 5,5 MPa. Během polymerace se udržuje tlak 5,5 MPa tím, že se přivádí uvedená směs oxidu uhelnatého a ethenu v poměru 1:1. Po 2 hodinách se polymerace ukončí ochlazením reakční směsi na teplotu místnosti a uvolněním tlaku. Kopolymer se odfiltruje, promyje methanolem a vysuší. Získá se 19,1 g kopolymeru. Polymerační rychlost činí 0,9 kg kopolymeru na gram palladia za hodinu.

#### Příklad 2

Kopolymer oxidu uhelnatého s ethenem se vyrobí prakticky stejným způsobem jako v příkladě 1, s tím rozdílem, že je jako roztoku katalyzátoru použije roztoku, který je tvořen

50 ml methanolu,  
0,01 mmol octanu palladičitého,  
0,2 mmol kyseliny oxalové a  
0,0105 mmol 1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propanu.

Získá se 20,0 g kopolymeru. Polymerační rychlost obnáší 9,4 kg kopolymeru na gram palladia za hodinu.

#### Příklad 3

Kopolymer oxidu uhelnatého s ethenem se vyrobí prakticky stejným způsobem jako v příkladě 2, s tím rozdílem, že

- a) roztok katalyzátoru obsahuje 0,2 mmol kyseliny methansulfonové místo kyseliny oxalové a
- b) reakční teplota činí 89 °C místo 90 °C.

Získá se 22,3 g kopolymeru. Polymerační rychlost činí 10,5 kg kopolymeru na gram palladia za hodinu.

#### Příklad 4

provede jak popsáno dále. Katalyzátor se vyrobí absorbcí roztoku katalyzátoru, který sestává z

2 ml methanolu,

0,026 mmol octanu palladičitého,

0,511 mmol kyseliny oxalové a

0,029 mmol 1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propanu,

na 5 g kopolymeru se střídajícími se jednotkami oxidu uhelnatého a ethenu. Katalyzátor takto vyrobený se vnese do mechanicky míchaného autoklávu o objemu 300 ml. Poté co se vzduch přítomný v autoklávu vytěsňuje dusíkem a obsah autoklávu se vyhřeje na teplotu 89 °C, v autoklávu se komprimuje směs oxidu uhelnatého a ethenu v poměru 1:1, dokud tlak nevystoupí na 5,5 MPa. Během polymerace se tento tlak 5,5 MPa udržuje zaváděním směsi oxidu uhelnatého a ethenu v poměru 1:1. Po 16 hodinách se polymerace ukončí ochlazením reakční směsi na teplotu místnosti a uvolněním tlaku. Získá se 31,4 g kopolymeru. Polymerační rychlost činí 0,6 kg kopolymeru na gram palladia za hodinu.

#### Příklad 5

~~Kopolymer oxidu uhelnatého s ethenem se vyrábí~~

~~v podstatě stejným způsobem jako v příkladě 4, s tím rozdílem, že~~

a) použije se roztok katalyzátoru, který obsahuje

2 ml methanolu,

0,0095 mmol octanu palladičitého,

0,19 mmol kyseliny methansulfonové a

0,0104 mmol 1,3-bis[bis-(2-methoxyfenyl)fosfino]propanu,

b) reakční teplota činí 93 °C místo 89 °C a

c) reakční době činí 18 hodin místo 16 hodin.

Získá se 15,0 g kopolymeru. Polymerační rychlost je 0,6 kg kopolymeru na gram palladia za hodinu.

#### Příklad 6

Kopolymer oxidu uhelnatého s ethenem se vyrábí prak-

ticky stejným způsobem jako v příkladě 5, s tím rozdílem, že

a) roztok katalyzátoru obsahuje 0,19 mmol kyseliny citronové místo kyseliny methansulfonové a

b) reakční doba činí 2,4 hodiny místo 18 hodin.

Získá se 21,0 g kopolymeru, který má limitní viskozitní číslo (LVN) 3,8 dl/g, stanoveno v hexafluorisopropylalkoholu za teploty 35 °C. Polymerační rychlost činí 6,6 kg kopolymeru na gram palladia za hodinu.

#### Příklad 7

Kopolymer oxidu uhelnatého s ethenem se vyrobí prakticky stejně jako v příkladě 5, s tím rozdílem, že

a) roztok katalyzátoru obsahuje 0,10 mmol kyseliny citronové místo kyseliny methansulfonové,

b) reakční teplota činí 89 °C místo 93 °C a

c) reakční doba je 5,2 hodiny místo 18 hodin.

Získá se 20,1 g kopolymeru, který má limitní viskozitní číslo 4,6 dl/g, stanoveno v hexafluorisopropylalkoholu za teploty 35 °C. Polymerační rychlost obnáší 3,8 kg kopolymeru na gram palladia za hodinu.

#### Příklad 8

Kopolymer oxidu uhelnatého s ethenem se vyrobí prakticky stejným způsobem jako v příkladě 5, s tím rozdílem, že

a) roztok katalyzátoru obsahuje 0,04 mmol kyseliny citronové místo kyseliny methansulfonové,

b) reakční teplota činí 89 °C místo 93 °C a

c) reakční doba je 17 hodin místo 18 hodin.

Získá se 31,2 g kopolymeru, který má limitní viskozitní číslo 4,9 dl/g, stanoveno v hexafluorisopropylalkoholu za teploty 35 °C. Polymerační rychlost činí 1,9 kg kopolymeru

na gram palladia za hodinu.

Příklad 9

Kopolymer oxidu uhelnatého s ethenem se vyrobí prakticky stejným způsobem jako v příkladě 5, s tím rozdílem, že

- a) roztok katalyzátoru obsahuje 0,19 mmol kyseliny orthofosforečné místo kyseliny methansulfonové,
- b) reakční teplota činí 87 °C místo 93 °C a
- c) reakční doba je 8,8 hodiny místo 18 hodin.

Získá se 57,8 g kopolymeru. Polymerační rychlost obnáší 6,0 kg kopolymeru na gram palladia za hodinu.

Příklad 10

Kopolymer oxidu uhelnatého s ethenem se vyrobí prakticky stejným způsobem jako v příkladě 5, s tím rozdílem, že

- a) roztok katalyzátoru obsahuje 0,19 mmol kyseliny askorbové místo kyseliny methansulfonové a
- b) reakční doba činí 5,6 hodiny místo 18 hodin.

Získá se 25,8 g kopolymeru. Polymerační rychlost je 3,7 kg kopolymeru na gram palladia za hodinu.

Příklad 11

Kopolymer oxidu uhelnatého s ethenem se vyrobí prakticky stejným způsobem jako v příkladě 5, s tím rozdílem, že

- a) roztok katalyzátoru obsahuje 0,19 mmol kyseliny vinné místo kyseliny methansulfonové,
- b) reakční teplota činí 91 °C místo 93 °C a
- c) reakční doba je 2 hodiny místo 18 hodin.

Získá se 18,6 g kopolymeru. Polymerační rychlost obnáší 6,8 kg kopolymeru na gram palladia za hodinu.

Z příkladů 1 až 11 uvedených svrchu, se způsobem podle tohoto vynálezu provádějí příklady 6, 7, 9, 10 a 11. V těchto příkladech se polymerace provádí jako polymerace v plynné fázi za použití katalyzátorů, které jako složku b) obsahují kyselinu s hodnotou pKa alespoň 2, přičemž kyselina je přítomna v množství nejméně 5 dílů molárních na 1 díl molární palladia. Příklady 1 až 5 a 8 nespádají do rozsahu tohoto vynálezu, tyto příklady jsou zde zahrnuty pro srovnání. V příkladech 1 až 3 se polymerace provádí v kapalně fázi. V příkladech 4 a 5, třebaže polymerace probíhá jako polymerace v plynné fázi, použité katalyzátory obsahují kyselinu, jejíž hodnota pKa je menší než 2, jako složku b). V příkladě 8 se polymerace provádí formou polymerace v plynné fázi, za použití kyseliny s hodnotou pKa alespoň 2, jako složky b), avšak kyselina je přítomna v množství menším, než je 5 dílů molárních na 1 díl molární palladia.

Výrazný vliv síly kyseliny použité při výrobě katalyzátoru na polymerační aktivitu je jasně zřejmý při porovnání polymeračních rychlostí dosažených v příkladech 1 až 5 a 11. Pro polymeraci v kapalně fázi poskytují katalyzátory na bázi kyseliny oxalové a kyseliny methansulfonové (v obou případech hodnota pKa je menší než 2) polymerační rychlosti 9,4 a 10,5 kg kopolymeru na gram palladia za hodinu, zatímco katalyzátor na bázi kyseliny vinné (hodnota pKa větší než 2) vede k polymerační rychlosti pouze 0,9 kg kopolymeru na gram palladia za hodinu. Naproti tomu při polymeraci v plynné fázi, katalyzátor na bázi kyseliny vinné poskytuje polymerační rychlost 6,6 kg kopolymeru na gram palladia za hodinu a katalyzátory na bázi kyseliny oxalové a kyseliny methansulfonové vedou k polymeračním rychlostem pouhých 0,6 kg kopolymeru na gram palladia za hodinu. Vliv molárního poměru kyseliny a palladia v katalytických směsích na polymerační rychlost při polymeraci v plynné fázi a na molekulovou hmotnost vyrobeného kopolymeru může být zřejmý při porovnání pří-

kladů 6, 7 a 8. Pokles tohoto molárního poměru z 20 na 10,5 až 4,2 snižuje polymerační rychlost z 6,6 na 3,8 až 1,9 kg kopolymeru na gram palladia za hodinu a zvyšuje molekulovou hmotnost, což je zřejmé ze zvýšení limitního viskozitního čísla z 3,8 na 4,6 a 4,9 dl/g.

<sup>13</sup>C-NMR analýzou bylo stanoveno, že kopolymery oxidu uhelnatého a ethenu, vyrobené způsobem podle příkladů 1 až 11 jsou tvořeny lineárními řetězci, ve kterých jednotky pocházející z oxidu uhelnatého a jednotky pocházející z ethenu jsou v podstatě ve střídajícím se pořadí.

V popise tohoto vynálezu a připojených patentových nárocích se k označení nenasyceného uhlovodíku se 2 atomy uhlíku v molekule používá názvu ethen. Tento uhlovodík je možné rovněž označit ekvivalentním pojmenováním ethylen:

416-41

Čj.	007486
bošed	18. II. 91
ÚRAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	
PŘIL.	

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Způsob výroby polymerů, vyznačující se tím, že lineární polymery z oxidu uhelnatého a alespoň jedné olefinicky nenasycené sloučeniny, v kterýchto polymerech jsou přítomny jednotky pocházející z oxidu uhelnatého a jednotky pocházející z olefinicky nenasycených sloučenin v pořadí, které se v podstatě střídá, se vyrábějí stykem monomerů, za zvýšené teploty a tlaku v podstatě v nepřítomnosti kapalného polymerovatelného ředidla, s katalyzátorem na bázi

a) sloučeniny kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků,

b) aniontu kyseliny s hodnotou  $pK_a$  alespoň 2, v množství nejméně 5 dílů molárních na 1 díl molární kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků a

c) dentátního ligandu obsahujícího alespoň dvě dentátní skupiny s atomem fosforu, dusíku nebo síry, přičemž dentátní ligand může tvořit komplex s kovem z VIII. skupiny periodické soustavy prvků.

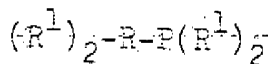
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že polymerace se provádí v přítomnosti alkoholu, jako je methanol, přičemž množství alkoholu se volí tak malé, že během polymerace se alkohol vyskytuje v podstatě v plynné fázi.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že polymerace se provádí v přítomnosti malého množství vodíku.

4. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že katalyzátor je přítomen na nosném materiálu, jako na polymeru, jehož struktura a složení v podstatě odpovídají polymeru, který se vyrábí.

5. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 4,

vyznačující se tím, že  
katalyzátor jako kov z VIII. skupiny periodické  
soustavy prvků obsahuje palladium a jako složku c) obsahuje  
sloučeninu obecného vzorce



ve kterém

$R^1$  znamená popřípadě polárně substituovanou uhlo-  
dickou skupinu a

R představuje dvojjaznou organickou můstkovou sku-  
pinu, která obsahuje alespoň dva atomy uhlíku v  
můstku.

6. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 5,  
vyznačující se tím, že katalyzátor jako složku b) obsahuje  
anion kyseliny, která má hodnotu  $pK_a$  menší než 6.

7. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 6,  
vyznačující se tím, že katalyzátor obsahuje 7 až 200 dílů mo-  
lárních složky b) na 1 díl molární kovu z VIII. skupiny perio-  
dické soustavy prvků.

8. Způsob podle nároku 7, vyznačující se tím, že  
katalyzátor obsahuje 10 až 100 dílů molárních složky b) na 1  
díle molární kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků.

9. Způsob podle nároku 5, vyznačující se tím, že  
katalyzátor obsahuje 0,75 až 1,5 dílu molárního složky c) na  
1 díle molární kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků.

10. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 9,  
vyznačující se tím, že katalyzátor dále obsahuje organické  
oxidační činidlo, například organickou nitrosloučninu,  
jako složku d), v množství od 10 do 1000 dílů molárních na 1

díl molární kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků.

11. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 10, vyznačující se tím, že jako olefinicky nenasycené sloučeniny se použije jednoho nebo většího počtu uhlovodíků, jako je ethen nebo směs ethenu s jiným olefinicky nenasyceným uhlovodíkem, jako je propen, přičemž na 1 díl molární olefinicky nenasycené sloučeniny určené k polymeraci se použije množství katalyzátoru, které obsahuje  $10^{-6}$  až  $10^{-4}$  dílů molárních kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků a polymerace se provádí za teploty od 30 do 130 °C při tlaku 0,5 až 10,0 MPa s molárním poměrem olefinicky nenasycených sloučenin k oxidu uhelnatému, který se rovná 5:1 až 1:5.