(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 912223 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 912223

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C07F 9/50
C08G 67/02
C07C 43/174

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **08.05.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **08.05.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **11.11.1991**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

10.05.1990 NL 9001114

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,** Carel Van Bylandtlaan 30, 2596 HR Den Haag, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Keijsper, Johannes Jacobus,** Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)
2 • **van der Made, Alexander Willem,** Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)
3 • **van Leeuwen, Petrus Wilhelmus Nicolaas,** Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Katalyyttikoostumuksia ja polymerointimenetelmä, heksakisfosfiineja ja heksahalogeeniyhdisteitä
Katalytkompositioner och polymeriseringsförfarande, hexakisfosfiner och hexahalogenföreningar

Katalyyttikoostumuksia ja polymerointimenetelmä, heksakisfosfiineja ja heksahalogeeniyhdisteitä

Tämä keksintö koskee uusia katalyyttikoostumuksia, jotka sopivat käytettäviksi valmistettaessa hiilimonoksidin polymeerejä yhden tai useamman olefiinisesti tyydyttymättömän yhdisteen kanssa.

On tunnettua, että lineaarisia polymeerejä hiilimonoksidista yhden tai useamman olefiinisesti tyydyttymättömän yhdisteen kanssa, joissa polymeereissä yksiköt, jotka toisaalta ovat peräisin hiilimonoksidista ja toisaalta olefiinisesti tyydyttymättömistä yhdisteistä, esiintyvät huomattavan vuorottelevassa järjestyksessä, voidaan valmistaa kontaktoimalla monomeerejä kohotetussa lämpötilassa ja paineessa katalyyttikoostumuksen liuoksella laimennusaineessa, johon polymeerit ovat liukenemattomia tai näennäisen liukenemattomia, ja joka katalyyttikoostumus sisältää ryhmän VIII metallia ja yleisen kaavan $(R^1R^2P)_2R^3$ tai $(R^1R^2P)_4R^4$ mukaista bis- tai tetrakisfosfiinia, joissa R^1 ja R^2 esittävät identtisiä tai erilaisia valinnaisesti polaarisubstituoituja hiilivetyryhmiä, ja joissa R^3 on divalenttinen orgaaninen yhdistävä ryhmä, joka yhdistää kaksi fosforiatomia toisiinsa, ja jonka rakenne on sellainen, että kahden fosforiatomin välissä on ainakin kaksi hiiliatomia, ja jossa R^4 on neljävalenttinen orgaaninen yhdistävä ryhmä, joka yhdistää neljä fosforiatomia toisiinsa, ja jonka rakenne on sellainen, että kunkin kahden fosforiatomin välissä on ainakin kaksi hiiliatomia.

Polymeroinnin aikana polymeerit saadaan suspension muodossa laimennusaineessa. Tähän mennessä näiden polymeerien valmistus on pääasiassa suoritettu panoksittain. Polymeerien valmistaminen panoksittain tapahtuu tuomalla katalyyttikoostumus reaktoriin, joka sisältää laimennusaineen ja monomeerit, ja joka on halutussa lämpötilassa ja paineessa. Polymeroitumisen edetessä paine laskee, poly-

meerien konsentraatio laimennusaineessa kasvaa, ja suspension viskositeetti kohoaa. Sääntönä on pidetty, että polymerointia jatketaan, kunnes suspension viskositeetti on saavuttanut niin korkean arvon, että prosessin jatkaminen tuottaisi vaikeuksia liittyen muun muassa lämmönsiirtoon. Haluttaessa panoksittainen polymeerin valmistus voidaan suorittaa siten, että ei pelkästään lämpötilaa pidetä vakiona, vaan myös paine pidetään vakiona lisäämällä monomeerejä reaktoriin polymeroinnin aikana. Polymerointi lopetetaan pääsääntöisesti jäähdyttämällä reaktioseos huoneen lämpötilaan ja laskemalla paine. Sitten polymeerisuspensio poistetaan reaktorista, ja reaktori pestään laimennusaineella.

Ongelma edelläkuvatussa polymeerin valmistuksessa on reaktorin likaantuminen. Polymeroinnin aikana osa muodostuneesta polymeeristä kertyy reaktorin osiin, jotka ovat nestepinnan alapuolella, kuten reaktorin seinämiin, virtausmurtajiin, sekoittimen akseliin, sekoittimen lapoihin, jäähdytys- ja lämmityskierukoihin ja nousuputkiin. Nämä polymeerikertymät jäävät reaktoriin sen jälkeen kun polymeerisuspensio on poistettu reaktorista, eikä niitä voida poistaa pesemällä reaktoria laimennusaineella. Joissakin tapauksissa reaktorin likaantuminen voi olla erittäin vakavaa, ja äärimmäisissä tapauksissa sitä voi tapahtua jopa noin 50 %, mikä tarkoittaa sitä, että vain noin 50 % valmistetusta polymeeristä poistuu reaktorista suspension muodossa, kun noin 50 % jää kertyneeksi reaktorin osiin. Tämä ilmiö saattaa muodostaa vakavan esteen polymeroinnin suorittamiselle teollisessa mittakaavassa.

Tämän patentin hakijan suorittamien tutkimusten aikana havaittiin äskettäin, että reaktorin likaantumista vastaan voidaan taistella siten, että ennen kun monomeerejä kontaktoidaan katalyyttiliuoksella, suspendoidaan laimennusaineeseen kiinteää ainetta määränä, joka saadaan kaavasta a >= 100xbxc, jossa a on grammamäärä kiinteää

ainetta litraa laimennusainetta kohden, b on kiinteän aineen keskimääräinen partikkelikoko metreinä, ja c on kiintoaineen tilavuuspaino yksiköissä kg/m^3.

Tämän patentin hakijan tutkimusten tästä aiheesta jatkuessa on nyt löydetty toinen keino, jolla reaktorin likaantumista vastaan voidaan tehokkaasti taistella, ja jota keinoa voidaan käyttää yksinään tai yhdessä edellä kuvatun keinon, joka käsittelee kiinteän aineen suspendoimista laimennusaineeseen, kanssa. Nyt keksitty keino on oleelliselta osin se, että katalyyttikoostumuksissa, jotka sisältävät kaavan $(R^1R^2P)_2R^3$ mukaista bisfosfiinia tai kaavan $(R^1R^2P)_4R^4$ mukaista tetrakisfosfiinia, korvataan bisfosfiini tai tetrakisfosfiini heksakisfosfiinilla, jonka yleiskaava on $(R^1R^2P)_6R^5$, jossa R^1:llä ja R^2:lla on edellä esitetyt merkitykset ja R^5 on heksavalenttinen orgaaninen yhdistävä ryhmä, joka yhdistää kuusi fosforiatomia toisiinsa, ja jonka rakenne on sellainen, että kunkin kahden fosforiatomin välissä on aina ainakin kaksi hiiliatomia.

Katalyyttikoostumukset, jotka sisältävät ryhmän VIII metallia ja yleiskaavan $(R^1R^2P)_6R^5$ mukaista heksakisfosfiinia, ovat uusia.

Tämä patenttihakemus koskee tämän vuoksi uusia katalyyttikoostumuksia, jotka sisältävät ryhmän VIII metallia ja yleiskaavan $(R^1R^2P)_6R^5$ mukaista heksakisfosfiinia, jossa R^1 ja R^2 esittävät identtisiä tai erilaisia valinnaisesti polaarisubstituoituja hiilivetyryhmiä, ja jossa R^5 on heksavalenttinen orgaaninen yhdistävä ryhmä, joka yhdistää kuusi fosforiatomia toisiinsa, ja jonka rakenne on sellainen, että kunkin kahden fosforiatomin välissä on aina ainakin kaksi hiiliatomia.

Tämä patenttihakemus koskee lisäksi näiden katalyyttikoostumusten käyttöä hiilimonoksidin polymeerien yhden tai useamman olefiinisesti tyydyttymättömän yhdisteen kanssa valmistuksessa.

Joukko yleiskaavan $(R^1R^2P)_6R^5$ mukaisista heksakisfosfiineista, jotka ovat sopivia käytettäviksi tämän keksinnön mukaisissa katalyyttikoostumuksissa, on lisäksi uusia. Tämä patenttihakemus koskee myös näitä uusia yhdisteitä ja niiden valmistusta. Heksahalogenidit, joita saadaan sivutuotteina näiden uusien heksakisfosfiinien valmistuksessa, ovat myös uusia yhdisteitä. Tämä patenttihakemus koskee lopuksi myös näitä uusia heksahalogenideja ja niiden valmistusta.

Ryhmän VIII metalleilla käsitetään tässä patenttihakemuksessa jalometalleja rutenium, rodium, palladium, osmium, iridium ja platina, sekä rautaryhmän metalleja rauta, koboltti ja nikkeli. Tämän keksinnön mukaisissa katalyyttikoostumuksissa ryhmän VIII metalli on edullisesti palldium, nikkeli tai koboltti. Palladium on erityisen edullinen ryhmän VIII metalli. Ryhmän VIII metalli on edullisesti mukana katalyyttikoostumuksissa karboksyylihapon suolan muodossa, erityisesti asetaattina. Ryhmän VIII metallin ja heksakisfosfiinin lisäksi tämän keksinnön mukaiset katalyyttikoostumukset sisältävät edullisesti sellaisen hapon anionia, jonka pKa on alle 4, ja erityisesti sellaisen hapon anionia, jonka pKa on alle 2. Esimerkkejä hapoista, joiden pKa on alle 2 ovat mineraalihapot, kuten rikkihappo ja perkloorihappo, sulfonihapot, kuten metaanisulfonihappo, trifluorimetaanisulfonihappo ja para-tolueenisulfonihappo, sekä halogeenikarboksyylihapot, kuten trikloorietikkahappo, difluorietikkahappo ja trifluorietikkahappo. Sulfonihappo, kuten para-tolueenisulfonihappo ja halogeenikarboksyylihappo. kuten trifluorietikkahappo ovat edullisia. Anioni voidaan sisällyttää katalyyttiin joko sellaisen yhdisteen muodossa, josta haluttu anioni eroaa, tai sellaisten yhdisteiden muodossa, joista muodostuu haluttu anioni niiden vuorovaikutuksessa keskenään. Pääsääntöisesti anioni sisällytetään katalyyttikoostumuksiin hapon muodossa. Haluttaessa anioni voidaan myös sisällyttää

katalyyttikoostumuksiin pääryhmän metallin suolan tai epäjalon siirtymämetallin suolan muodossa. Mikäli valitaan karboksyylihapon anioni, voidaan sen lisääminen katalyyttikoostumuksiin tehdä hapon tai sen johdannaisen muodossa, kuten alkyyli- tai aryyliesterinä, amidina, imidinä, anhydridinä, orto-esterinä, laktonina, laktaamina tai alkylideenidikarboksylaattina. Anioni on edullisesti mukana katalyyttikoostumuksissa määrinä välillä 1 - 100, ja erityisesti 2 - 50 mol/g ryhmän VIII metalliatomeja. Paitsi että sitä käytetään erillisenä komponenttina, voi hapon jonka pKa on alle 4, anioni olla myös mukana katalyytissä, koska esimerkiksi palladiumtrifluoriasetaattia tai palladium-para-tosylaattia on käytetty ryhmän VIII metallin yhdisteenä.

Ryhmän VIII metallin, heksakisfosfiinin ja valinnaisesti sellaisen hapon, jonka pKa on alle 4, anionin lisäksi voivat tämän keksinnön mukaiset katalyyttikoostumukset sisältää myös orgaanista hapettavaa ainetta. Esimerkkejä sopivista orgaanisista hapettavista aineista ovat 1,2- ja 1,4-kinonit, alifaattiset nitriitit, kuten butyylinitriitti, sekä aromaattiset nitroyhdisteet kuten nitrobentseeni ja 2,4-dinitrotolueeni. 1,4-bentsokinoni ja 1,4-naftokinoni ovat edullisia. Käytetty orgaanisen hapettavan aineen määrä on edullisesti 5 - 5 000 ja erityisesti 10 - 1 000 mol/g ryhmän VIII metalliatomeja.

Tämän keksinnön mukaisissa katalyyttikoostumuksissa heksakisfosfiini on edullisesti mukana määränä 0,1 - 1,0 ja erityisesti 0,2 - 0,5 mol/g ryhmän VIII metalliatomeja. Heksakisfosfiineissa ryhmät R^1 ja R^2 ovat edullisesti identtisiä aryyliryhmiä, jotka sisältävät ainakin yhden alkoksisubstituentin orto-asemassa suhteessa siihen fosforiatomiin, johon aryyliryhmä on sitoutunut. Tämän kaltaiseen alkoksisubstituoituun aryyliryhmään viitataan jatkossa tässä patenttihakemuksessa ryhmänä R^6. Esimerkkejä ryhmistä R^6 ovat 2-metoksifenyyliryhmä, 2,4-dimetoksifenyyli-

ryhmä, 2,6-dimetoksifenyyliryhmä ja 2,4,6-trimetoksifenyyliryhmä. Sellaiset heksakisfosfiinit ovat edullisia, joissa ryhmä R^6 on 2-metoksifenyyliryhmä. Myös sellaiset heksakisfosfiinit ovat edullisia, joissa yhdistävä ryhmä R^5 koostuu bentseenirenkaasta, jossa on substituentteina 1-, 3- ja 5-asemissa $(-CH_2)_2CH-O-C^*H_2-$ ryhmä (2-(metyleenioksi)-trimetyleeni) joka on kiinnittynyt bentseenirenkaaseen tähdellä (*) merkityn hiiliatomin kautta, ja joka bentseenirengas sisältää valinnaisesti metyyliryhmiä substituentteina 2-, 4- ja 6-asemissa.

Yleiskaavan $[(R^6)_2P]_6R^5$, jossa yhdistävällä ryhmällä R^5 on edellä kuvattu merkitys, mukaiset heksakisfosfiinit ovat uusia. Tämä patenttihakemus koskee myös näitä uusia yhdisteitä ja niiden valmistusta. Näiden yhdisteiden valmistaminen voi tapahtua yleiskaavan $MP(R^6)_2$ mukaisen alkalimetallidiaryylifosfidin, jossa M esittää alkalimetallia, kuten natriumia, reaktiolla sellaisen heksahalogeeniyhdisteen kanssa, joka koostuu bentseenirenkaasta, jossa on substituentteina 1-, 3- ja 5-asemissa $(CH_2X)_2CH-O-CH_2-$ryhmä, jossa X esittää halogeenia, kuten klooria tai bromia, ja joka bentseenirengas voi haluttaessa sisältää metyyliryhmiä substituentteina 2-, 4- ja 6-asemissa. Näiden uusien heksakisfosfiinien synteesissä tarvittavat alkalimetallidiaryylifosfidit voidaan saada aikaan alkalimetallin M reaktiolla nestemäisessä ammoniakissa yleiskaavan $(R^6)_3P$ mukaisen trifosfiinin kanssa. Näiden uusien heksakisfosfiinien synteesissä tarvittavien halogeeniyhdisteiden valmistaminen voi tapahtua lähtien mesityleenistä muuttamalla tämä yhdiste halogenoimalla, esim. N-bromisukkinimidillä, 1,3,5-tris(halogeenimetyyli)bentseeniksi, ja antamalla sitten tämän yhdisteen reagoida epihalogeenihydriinin, kuten epibromohydriinin, kanssa. Saatavat 1,3,5-tris[(1,3-dihalogeeni-2-propoksi)metyyli]bentseenit ovat uusia. Tämä patenttihakemus koskee myös näitä uusia yhdisteitä ja niiden valmistusta. Näiden uusien heksakisfosfiinien valmis-

tuksessa tarvittavat halogeeniyhdisteet voidaan valmistaa myös halometyloimalla mesityleeniä esimerkiksi paraformaldehydillä ja vetybromidihapolla, mitä seuraa näin saadun 1,3,5-tris(halogeenimetyyli)-2,4,6-trimetyylibenseenin reaktio epihalohydriinin, kuten epibromohydriinin, kanssa. Saadut 1,3,5-tris[(1,3-dihalogeeni-2-propoksi)metyyli]-2,4,6-trimetyylibentseenit ovat uusia. Tämä patenttihakemus koskee myös näitä uusia yhdisteitä ja niiden valmistusta. Tämän keksinnön mukaisina uusina yhdisteinä voidaan mainita seuraavat yhdisteet:

a) 1,3,5-tris[(1,3-dibromi-2-propoksi)metyyli]-bentseeni, joka on valmistettu 1,3,5-tris(bromimetyyli)-bentseenin reaktiolla epibromohydriinin kanssa,

b) 1,3,5-tris[(1,3-dibromi-2-propoksi)metyyli]-2,4,6-trimetyylibentseeni, joka on valmistettu 1,3,5-tris-(bromimetyyli)-2,4,6-trimetyylibentseenin reaktiolla epibromohydriinin kanssa,

c) 1,3,5-tris[(1,3-bis(bis(2-metoksifenyyli)fosfiino)-2-propoksi)metyyli]bentseeni, joka on valmistettu antamalla natriumdi(2-metoksifenyyli)fosfidin, joka on saatu natriumin reaktiolla nestemäisessä ammoniakissa tris-(2-metoksifenyyli)fosfiinin kanssa, reagoida kohdassa a) mainitun uuden heksahalogeeniyhdisteen kanssa, sekä

d) 1,3,5-tris[(1,3-bis(bis(2-metoksifenyyli)fosfiino)-2-propoksi)metyyli]-2,4,6-trimetyylibentseeni, joka on valmistettu antamalla natriumdi(2-metoksifenyyli)fosfidin, joka on saatu kuten kohdassa c) esitettiin, reagoida kohdassa b) mainitun uuden heksahalogeeniyhdisteen kanssa.

Polymerointi, jossa käytetään tämän keksinnön mukaisia katalyyttikoostumuksia, suoritetaan kontaktoimalla monomeerejä kohotetussa lämpötilassa ja paineessa katalyyttikoostumuksen liuoksella laimennusaineessa, johon polymeeri on liukenematonta tai lähes liukenematonta. Laimennusaineiksi ovat erittäin sopivia alemmat alkoholit, kuten metanoli. Niiksi olefiinisesti tyydyttymättömiksi

yhdisteiksi joita voidaan polymeroida hiilimonoksidin kanssa käyttäen tämän keksinnön mukaisia katalyyttikoostumuksia, ovat sopivia yhdisteet, jotka koostuvat pelkästään hiilestä ja vedystä, samoin kuin yhdisteet, jotka hiilen ja vedyn lisäksi sisältävät yhden tai useamman heteroatomin. Tämän keksinnön mukaisia katalyyttikoostumuksia käytetään edullisesti hiilimonoksidin polymeerien yhden tai useamman olefiinisesti tyydyttymättömän hiilivedyn kanssa valmistamiseen. Esimerkkejä sopivista hiilivetymonomeereistä ovat eteeni, propeeni, 1-buteeni, 1-hekseeni, 1-okteeni, styreeni, syklopenteeni, norborneeni ja disyklopentadieeni. Tämän keksinnön mukaiset katalyyttikoostumukset ovat erityisen sopivia käytettäviksi hiilimonoksidin kopolymeerien eteenin kanssa, sekä hiilimonoksidin terpolymeerien eteenin ja alfa-olefiinin, erityisesti propeenin kanssa valmistamisessa.

Polymeerien valmistamisessa käytettävä katalyyttikoostumuksen määrä voi vaihdella laajalla alueella. Edullisesti käytetään sellaista määrää katalyyttikoostumusta, joka sisältää 10^{-7} - 10^{-3}, ja erityisesti 10^{-6} - 10^{-4} g ryhmän VIII metalliatomeja yhtä moolia polymeroitavaa olefiinisesti tyydyttymätöntä yhdistettä kohti.

Polymeerien valmistus suoritetaan edullisesti lämpötilassa välillä 25 - 150 °C ja paineessa 2 - 150 bar ja erityisesti lämpötilassa 30 - 130 °C ja paineessa 5 - 100 bar. Olefiinisesti tyydyttymättömien yhdisteiden moolisuhde hiilimonoksidiin polymeroitavassa seoksessa on edullisesti välillä 10:1 - 1:10, ja erityisesti välillä 5:1 - 1:5.

Tätä keksintöä kuvataan seuraavissa esimerkeissä.

Esimerkki 1

1,3,5-tris(bromimetyyli)bentseeniä valmistettiin seuraavalla tavalla. Seosta 0,5 moolista mesityleeniä, 1,6 moolista N-bromisukkinimidiä, 50 mg:sta dibentsoyyliperoksidia ja 1,3 litrasta tetrakloorimetaania keitettiin palautusjäähdytyksellä samalla sekoittaen ja säteilyttäen 375 watin valokuvauslampulla. Jäähdytyksen ja suodatuksen jälkeen reaktioseos pestiin peräkkäin natriumbikarbonaatin vesiliuoksella ja kahdesti vedellä, kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja konsentroitiin 400 ml:ksi. Sitten lisättiin petrolieetteriä, jonka kiehumisalue oli välillä 60 - 85 °C, ja seosta säilytettiin 0 °C:ssa. Muodostuneet kiteet suodatettiin erilleen ja puhdistettiin uudelleenkiteyttämällä trikloorimetaanin ja petrolieetterin seoksesta. 1,3,5-tris(bromimetyyli)bentseenin saanto: 40 g (23 %).

Esimerkki 2

1,3,5-tris(bromimetyyli)-2,4,6-trimetyylibentseeniä valmistettiin seuraavalla tavalla. 12,0 g:n (0,10 mol) mesityleeniä, 10,0 g:n (0,33 mol) paraformaldehydiä ja 55 ml:n jääetikkaa seokseen lisättiin nopeasti 70 ml 31 %:sta vetybromidihapon liuosta etikkahapossa. Seos lämmitettiin 1 tunnin aikana 90 °C:een ja pidettiin tässä lämpötilassa 8 tunnin ajan. Seoksen jäähdyttämisen jälkeen kiintoaine suodatettiin erilleen ja pestiin pentaanilla. 1,3,5-tris(bromimetyyli)-2,4,6-trimetyylibentseeninsaanto oli 36,3 g (91%). Käyttämällä emäliuosta seuraavassa valmistuksessa saantoa voitiin parantaa lähes 100 %:iin.

Esimerkki 3

1,3,5-tris[(1,3-dibromi-2-propoksi)metyyli]bentseeniä valmistettiin seuraavalla tavalla. 24,6 g:n (0,18 mol) epibromohydriiniä, 20,22 g:n (0,0567 mol) esimerkin 1 mukaan valmistettua 1,3,5-tris(bromimetyyli)bentseeniä ja 20 mg:n elohopeadikloridia seosta lämmitettiin 9 tunnin ajan 160 °C:ssa. Sen jälkeen kun oli lisätty

3,4 g (0,024 mol) epibromohydriiniä, seosta lämmitettiin vielä 4 tuntia 160 °C:ssa. Ylimääräinen epibromohydriini tislattiin pois alennetussa paineessa. 1,3,5-tris[(1,3-dibromi-2-propoksi)metyyli]bentseenin saanto oli 37 g (85 %).

Esimerkki 4

1,3,5-tris[(1,3-dibromi-2-propoksi)metyyli]-2,4,6-trimetyylibentseeniä valmistettiin seuraavalla tavalla. 9,27 g:n epibromohydriiniä, 7,5 g:n esimerkin 2 mukaan valmistettua 1,3,5-tris(bromimetyyli)-2,4,6-trimetyylibentseeniä ja 10 mg:n elohopeadikloridia seosta lämmitettiin 12 tunnin ajan 160 °C:ssa. Reaktioseos jäähdytettiin ja pestiin pentaanilla. 1,3,5-tris[(1,3-dibromi-2-propoksi)metyyli]-2,4,6-trimetyylibentseenin saanto oli 13,2 g (100 %).

Esimerkki 5

1,3,5-tris[(1,3-bis(bis(2-metoksifenyyli)fosfiino)-2-propoksi)metyyli]bentseeniä valmistettiin seuraavalla tavalla. (Kaikki vaiheet suoritettiin argonkaasussa.) 125 ml:aan kuivaa ammoniakkia, jota pidettiin -78 °C:ssa, lisättiin 0,4 g (17,5 mmol) natriumia, 3,1 g (8,75 mmol) tris(2-metoksifenyyli)fosfiinia ja 12,5 ml tetrahydrofuraania, joka oli kuivattu natriumilla. Sen jälkeen kun oli sekoitettu 6 tunnin ajan -78 °C:ssa, lisättiin 0,467 g (8,75 mmol) ammoniumkloridia. 30 minuutin kuluttua lisättiin 4,3 mmol 1,3,5--tris[(1,3-dibromi-2-propoksi)metyyli]bentseeniä, joka oli valmistettu esimerkin 3 mukaan ja liuotettu 50 ml:aan tetrahydrofuraania. Ammoniakin haihduttamisen jälkeen reaktioseos puhdistettiin seuraavasti (puhdistusmenetelmä 1). Liuotin poistettiin alennetussa paineessa. Jäljelle jäänyt kiintoaine liuotettiin 50 ml:aan dikloorimetaania ja pestiin 50 ml:lla ammoniumkloridin 5-%:sta vesiliuosta. Sitten liuotin poistettiin ja lisättiin 50 ml tetrahydrofuraania. Liuos suodatettiin, konsentroitiin 10 ml:ksi ja lisättiin 50 ml metanolia,

mikä aiheutti heksakisfosfiinin saostumisen. 1,3,5-tris-[(1,3-bis(bis(2-metoksifenyyli)fosfiino)-2-propoksi)metyyli]bentseenin saanto oli 1,2 g (48 %).

Haluttaessa reaktioseos voidaan puhdistaa myös seuraavalla tavalla (puhdistusmenetelmä 2). 50 ml dietyylieetteriä lisätään reaktioseokseen ja suspensiota sentrifugoidaan 5 minuutin ajan kierrosnopeudella 3 300 rpm. Liuoksen konsentroimisen jälkeen lisätään metanolia, mikä aiheuttaa heksakisfosfiinin saostumisen.

Esimerkki 6

1,3,5-tris[(1,3-bis(bis(2-metoksifenyyli)fosfiino)-2-propoksi)metyyli]-2,4,6-trimetyylibentseeniä valmistettiin olennaielta osin samalla tavalla kuin 1,3,5-tris-[(1,3-bis(bis(2-metoksifenyyli)fosfiino)-2-propoksi)metyyli]bentseeniä esimerkissä 5, paitsi että käytettiin esimerkin 4 mukaan valmistettua 1,3,5-tris[(1,3-dibromi-2-propoksi)metyyli]-2,4,6-trimetyylibentseeniä 1,3,5-tris-[(1,3-dibromi-2-propoksi)metyyli]bentseenin sijasta. 1,3,5-tris[(1,3-bis(bis(2-metoksifenyyli)fosfiino)-2-propoksi)metyyli]-2,4,6-trimetyylibentseenin saanto oli 95 %.

Esimerkki 7

Valmistettiinhiilimonoksidi/eteeni/propeeni-terpolymeeriä seuraavalla tavalla. Sekoitettuun autoklaaviin, jonka tilavuus oli 300 ml, pantiin katalyyttiliuosta, joka sisälsi:

135 ml metanolia,

4 ml asetonia,

0,009 mmol palladiumasetaattia,

0,19 mmol trifluorietikkahappoa, ja

0,01 mmol 1,3-bis[bis(2-metoksifenyyli)fosfiino]-propaania.

Ilma poistettiin autoklaavista paineistamalla autoklaavi hiilimonoksidilla paineeseen 50 bar, mitä seurasi paineen alentaminen takaisin ympäristön paineeseen, ja nämä vaiheet toistettiin vielä kaksi kertaa. Sen jälkeen

kun autoklaavi oli lämmitetty 82 °C:een, syötettiin sisään 25 bar hiilimonoksidia, sitten 10 bar propeenia ja lopuksi 15 bar eteeniä. Polymeroinnin aikana paine autoklaavissa pidettiin 52 baarissa syöttämällä 1:1 hiilimonoksidi/eteeniseosta. 8,2 tunnin jälkeen polymerointi lopetettiin jäähdyttämällä huoneen lämpötilaan ja poistamalla ylipaine.

Saatiin polymeerisuspensiota, joka sisälsi 12,3 g terpolymeeriä. 12,4 g terpolymeeriä jäi autoklaaviin, joten reaktorin likaantuminen tässä tapauksessa oli

$$\frac{12,4}{12,3 + 12,4} \times 100 = 50\ \%$$

Reaktion nopeus oli 3,1 kg terpolymeeriä/ (g palladiumia x h).

Esimerkki 8

Valmistettiinhiilimonoksidi/eteeni/propeeni-terpolymeeriä olennaiselta osin samalla tavalla kuin esimerkissä 7, mutta seuraavin eroavaisuuksin:

a) katalyyttiliuos sisälsi 0,01 mmol [(1,3-bis(bis(2-metoksifenyyli)fosfiino)-2-propoksi)metyyli]bentseeniä 1,3-bis[bis(2-metoksifenyyli)fosfiino]propaanin sijasta,

b) reaktion lämpötila oli 77 °C 82 °C:een sijasta, ja

c) reaktion aika oli 3,5 h 8,2 h:n sijasta.

Saatiin polymeerisuspensiota, joka sisälsi 10,0 g terpolymeeriä. 7,9 g terpolymeeriä jäi jäljelle autoklaaviin, joten reaktorin likaantuminen tässä tapauksessa oli 44 %. Reaktion nopeus oli 5,3 g terpolymeeriä/(g palladiumia x h).

Esimerkki 9

Valmistettiin hiilimonoksidi/eteeni/propeeni-terpolymeeriä olennaiselta osin samalla tavalla kuin esimerkissä 7, mutta seuraavin eroavaisuuksin:

a) katalyyttiliuos sisälsi 0,005 mmol 1,4-bis[1,3-bis(bis(2-metoksifenyyli)fosfiino)-2-propoksi)metyyli]-bentseeniä1,3-bis[bis(2-metoksifenyyli)fosfiino]propaanin sijasta,

b) reaktion lämpötila oli 80 °C 82 °C:een sijasta, ja

c) reaktion aika oli 2,7 h 8,2 h:n sijasta.

Saatiin polymeerisuspensiota, joka sisälsi 12,8 g terpolymeeriä. 6,1 g terpolymeeriä jäi jäljelle autoklaaviin, joten reaktorin likaantuminen tässä tapauksessa oli 32 %. Reaktion nopeus oli 7,3 g terpolymeeriä/(g palladiumia x h).

Esimerkki 10

Valmistettiinhiilimonoksidi/eteeni/propeeni-terpolymeeriä olennaiselta osin samalla tavalla kuin esimerkissä 7, mutta seuraavin eroavaisuuksin:

a) katalyyttiliuos sisälsi 0,003 mmol esimerkin 5 mukaan valmistettua 1,3,5-tris[(1,3-bis(bis(2-metoksifenyyli)fosfiino)-2-propoksi)metyyli]bentseeniä 1,3-bis[bis(2-metoksifenyyli)fosfiino]propaanin sijasta,

b) reaktion lämpötila oli 80 °C 82 °C:een sijasta, ja

c) reaktion aika oli 2,7 h 8,2 h:n sijasta.

Saatiin polymeerisuspensiota, joka sisälsi 8,7 g terpolymeeriä. 0,3 g terpolymeeriä jäi jäljelle autoklaaviin, joten reaktorin likaantuminen tässä tapauksessa oli 3 %. Reaktion nopeus oli 3,5 g terpolymeeriä/(g palladiumia x h).

Esimerkki 11

Valmistettiinhiilimonoksidi/eteeni/propeeni-terpolymeeriä olennaiselta osin samalla tavalla kuin esimerkissä 7, mutta seuraavin eroavaisuuksin:

a) katalyyttiliuos sisälsi 0,003 mmol esimerkin 6 mukaan valmistettua 1,3,5-tris[(1,3-bis(bis(2-metoksifenyyli)fosfiino)-2-propoksi)metyyli]-2,4,6-trimetyylibent-

seeniä 1,3-bis[bis(2-metoksifenyyli)fosfiino]propaanin sijasta,

b) reaktion lämpötila oli 85 °C 82 °C:een sijasta, ja

c) reaktion aika oli 5,1 h 8,2 h:n sijasta.

Saatiin polymeerisuspensiota, joka sisälsi 13,7 g terpolymeeriä. 1,5 g terpolymeeriä jäi jäljelle autoklaaviin, joten reaktorin likaantuminen tässä tapauksessa oli 10 %. Reaktion nopeus oli 3,1 g terpolymeeriä/(g palladiumia x h).

Esimerkeistä 1 - 11 ovat esimerkit 3 - 6, 10 ja 11 tämän keksinnön mukaisia. Esimerkit 3 - 4 koskevat uusien heksahalogeeniyhdisteiden valmistusta, joita käytettiin esimerkeissä 5 ja 6 uusien heksakisfosfiinien valmistuksessa. Esimerkit 10 ja 11 koskevat hiilimonoksidi/eteeni/-propeeni-terpolymeerien valmistusta käyttäen tämän keksinnön mukaisia uusia katalyyttikoostumuksia. Esimerkit 1, 2 ja 7 - 9 ovat tämän keksinnön suojapiirin ulkopuolella. Esimerkit 1 ja 2 koskevat trihalogenidien valmistusta, joita käytettiin esimerkeissä 3 ja 4 uusien heksahalogenidien valmistuksessa. Esimerkit 7 - 9 koskevat hiilimonoksidi/eteeni/propeeni-terpolymeerien valmistusta käyttämällä katalyyttikoostumuksia, jotka sisältävät bis- tai tetrakisfosfiinia.

^{13}C-NMR-analyysillä todettiin, että esimerkkien 7 - 11 mukaan valmistetut hiilimonoksidi/eteeni/propeeni-terpolymeerit koostuivat lineaarisista ketjuista, joissa toisaalta hiilimonoksidista peräisin olevat yksiköt ja toisaalta eteenistä ja propeenista peräisin olevat yksiköt olivat vuorottelevassa järjestyksessä. Eteenistä ja propeenista peräisin olevat yksiköt olivat polymeeriketjuissa satunnaisessa järjestyksessä.

Edullinen vaikutus katalyyttikoostumusten käyttäytymisessä, joka tapahtuu kun yleiskaavan $(R^1R^2P)_2R^3$ mukainen bisfosfiini tai yleiskaavan $(R^1R^2P)_4R^4$ mukainen tetrakisfos-

fiini korvataan yleiskaavan $(R^1R^2P)_6R^5$ mukaisella heksakis-fosfiinilla, voidaan havaita vertaamalla esimerkkien 7 - 9 tuloksia esimerkkien 10 ja 11 tuloksiin (reaktorin likaantuminen väheni 32 - 50 %:sta 3 - 10 %:iin).

Patenttivaatimukset:

1. Katalyyttikoostumukset, t u n n e t t u j a siitä, että ne sisältävät ryhmän VIII metallia ja yleiskaavan $(R^1R^2P)_6R^5$ mukaista heksakisfosfiinia, jossa R^1 ja R^2 esittävät identtisiä tai erilaisia valinnaisesti polaarisubstituoituja hiilivetyryhmiä, ja jossa R^5 on heksavalenttinen orgaaninen yhdistävä ryhmä joka yhdistää kuusi fosforiatomia toisiinsa ja jonka rakenne on sellainen, että kunkin kahden fosforiatomin välissä on aina vähintään kaksi hiiliatomia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset katalyyttikoostumukset, t u n n e t t u j a siitä, että että ne sisältävät palladiumia ryhmän VIII metallina.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset katalyyttikoostumukset, t u n n e t t u j a siitä, että ne sisältävät lisäksi sellaisen hapon anionia, jonka pKa on alle 4, määränä 1 - 100 mol/ g ryhmän VIII metalliatomia.

4. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 3 mukaiset katalyyttikoostumukset, t u n n e t t u j a siitä, että ne sisältävät heksakisfosfiinia määränä 0,1 - 1,0 mol/ g ryhmän VIII metalliatomia.

5. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 4 mukaiset katalyyttikoostumukset, t u n n e t t u j a siitä, että ne sisältävät heksakisfosfiinia, jossa ryhmät R^1 ja R^2 ovat identtiset aryyliryhmät jotka sisältävät ainakin yhden alkoksisubstituentin orto-asemassa suhteessa siihen fosforiatomiin, johon aryyliryhmä on kiinnittynyt.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukaiset katalyyttikoostumukset, t u n n e t t u j a siitä, että ne sisältävät heksakisfosfiinia, jossa ryhmät R^1 ja R^2 ovat 2-metoksifenyyliryhmiä.

7. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 6 mukaiset katalyyttikoostumukset, t u n n e t t u j a siitä, että ne sisältävät heksakisfosfiinia, jossa yhdistävä

ryhmä R^5 koostuu bentseenirenkaasta, joka sisältää substituenttina 1-, 3- ja 5-asemissa ryhmän $(-CH_2)_2CH-O-C^*H_2-$, joka on kiinnittynyt bentseenirenkaaseen tähdellä (*) merkityn hiiliatomin kautta, ja joka bentseenirengas sisältää valinnaisesti metyyliryhmiä substituentteina 2-, 4- ja 6-asemissa.

8. Menetelmä polymeerien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että hiilimonoksidin seosta yhden tai useamman olefiinisesti tyydyttymättömän yhdisteen kanssa kontaktoidaan kohotetussa lämpötilassa ja paineessa yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 7 mukaisella katalyyttikoostumuksella, joka on liuotettu laimennusaineeseen, johon polymeerit ovat liukenemattomia tai lähes liukenemattomia, kuten metanoliin.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se suoritetaan lämpötilassa 25 - 150 °C, paineessa 2 - 150 bar ja olefiinisesti tyydyttymättömien yhdisteiden moolisuhteen hiilimonoksidiin polymeroitavassa seoksessa ollessa 10:1 - 1:10 ja että yhtä moolia polymeroitavaa olefiinisesti tyydyttymätöntä yhdistettä kohti käytetään sellainen määrä katalyyttikoostumusta, joka sisältää 10^{-7} - 10^{-3} g ryhmän VIII metalliatomia.

10. Yleiskaavan $[(R^6)_2P]_6R^5$ mukaiset heksakisfosfiinit, t u n n e t t u j a siitä, että R^6 esittää aryyliryhmää, joka sisältää ainakin yhden alkoksisubstituentin orto-asemassa suhteessa siihen fosforiatomiin, johon aryyliryhmä on kiinnittynyt, ja jossa R^5 on heksavalenttinen orgaaninen yhdistävä ryhmä, joka yhdistää kuusi fosforiatomia toisiinsa ja joka koostuu bentseenirenkaasta, joka sisältää substituenttina 1-, 3- ja 5-asemissa ryhmän $(-CH_2)_2CH-O-C^*H_2-$, joka on kiinnittynyt bentseenirenkaaseen tähdellä (*) merkityn hiiliatomin kautta, ja joka bentseenirengas sisältää valinnaisesti metyyliryhmiä substituentteina 2-, 4- ja 6-asemissa.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukaiset heksakisfosfiinit, t u n n e t t u j a siitä, että ne on valittu ryhmästä, johon kuuluvat 1,3,5-tris[(1,3-bis(bis(2-metoksifenyyli)fosfiino)2-propoksi)metyyli]bentseeni ja 1,3,5-tris[(1,3-bis(bis(2-metoksifenyyli)fosfiino)2-propoksi)metyyli]-2,4,6-trimetyylibentseeni.

12. Heksahalogeeniyhdiste, joka soveltuu patenttivaatimuksen 10 mukaisten heksakisfosfiinien valmistamiseen, t u n n e t t u siitä, että se on valittu ryhmästä, johon kuuluvat 1,3,5-tris[(1,3-dibromi-2-propoksi)metyyli]bentseeni ja 1,3,5-tris[(1,3-dibromi-2-propoksi)metyyli]-2,4,6-trimetyylibentseeni.

13. Menetelmä patenttivaatimuksen 12 mukaisten heksahalogeeniyhdisteiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että epibromohydriinin annetaan reagoida vastaavasti 1,3,5-tris(bromimetyyli)bentseenin tai 1,3,5-tris(bromimetyyli)-2,4,6-trimetyylibentseenin kanssa.

14. Menetelmä patenttivaatimuksen 10 mukaisten heksakisfosfiinien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että yleiskaavan $MP(R^6)_2$ mukaisen alkalimetallidiaryylifosfidin, jossa M esittää alkalimetallia, annetaan reagoida sellaisen heksahalogeeniyhdisteen kanssa, joka koostuu bentseenirenkaasta jossa on substituentteina 1-, 3- ja 5-asemissa $(CH_2X)_2CH\text{-}O\text{-}CH_2$-ryhmät, joissa X esittää halogeenia ja jossa bentseenirenkaassa on valinnaisesti substituentteina metyyliryhmiä 2-, 4- ja 6-asemissa.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että heksakisfosfiinien valmistamisessa tarvittava alkalimetallidiaryylifosfidi on saatu alkalimetallin M reaktiolla nestemäisessä ammoniakissa yleiskaavan $(R^6)_3P$ mukaisen trisfosfiinin kanssa.

16. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että heksakisfosfiinin valmistuksessa tarvittava heksahalogeeniyhdiste on saatu patenttivaatimuksen 13 mukaisesti.