
Octrooiraad



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8701799**

Nederland

⑲ **NL**

⑤4 **Bereiding van polymeren.**

⑤1 Int.Cl.⁴: C08G 67/02.

⑦1 Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.

⑦4 Gem.: Drs. O. Aalbers c.s.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8701799.

②2 Ingediend 30 juli 1987.

③2 - -

③3 - -

③1 - -

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 16 februari 1989.

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

BEREIDING VAN POLYMEREN

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

Hoogmoleculaire lineaire polymeren van koolmonoxide met één of meer olefinisch onverzadigde verbindingen (kortheidshalve aangeduid als A) waarin de monomeereenheden alternerend voorkomen en welke derhalve bestaan uit eenheden met de algemene formule $-(CO)-A'-$ waarin A' een monomeereenheid voorstelt afkomstig van een toegepast monomeer A, kunnen worden bereid onder toepassing van katalysatorcomposities op basis van

- a) een palladiumverbinding,
- b) een anion van een zuur met een pKa van minder dan 6, en
- c) een verbinding met de algemene formule $R_1R_2M_1-R-M_2R_3R_4$ waarin M_1 en M_2 gelijke of verschillende elementen zijn gekozen uit de groep gevormd door arseen, antimoon, fosfor en stikstof, waarin R_1 t/m R_4 gelijke of verschillende eventueel door polaire groepen gesubstitueerde koolwaterstofgroepen voorstellen en waarin R een tweewaardige bruggroep voorstelt welke tenminste twee koolstofatomen in de brug bevat.

De bereiding van de polymeren onder toepassing van de bovenbeschreven katalysatorcomposities kan worden uitgevoerd door de monomeren in contact te brengen met een oplossing van de katalysatorcompositie in een organisch verdunningsmiddel waarin de polymeren onoplosbaar zijn. Tijdens de polymerisatie worden de polymeren in de vorm van een suspensie in het verdunningsmiddel verkregen. Nadat de vereiste polymerisatiegraad is bereikt wordt de polymerisatie als regel beeindigd door koeling en aflaten van de druk. Uit de suspensie kunnen de polymeren worden geïsoleerd bijvoorbeeld door filtreren of centrifugeren. Als organische verdunningsmiddelen zijn alifatische alcoholen met ten hoogste 10 koolstofatomen in het molecuul (kortheidshalve aangeduid als C_{10} alcoholen) zoals methanol, ethanol en propanol zeer geschikt gebleken.

Met het oog op hun toepassingsmogelijkheden zijn de polymeren waardevoller naarmate zij een hoger moleculairgewicht

bezitten. Het moleculairgewicht van de polymeren kan worden beïnvloed door de temperatuur waarbij de polymerisatie wordt uitgevoerd, in die zin dat bij overigens gelijke reactiecondities een verlaging van de reaktietemperatuur leidt tot een stijging
5 van het moleculair gewicht. Een verlaging van de reaktietemperatuur brengt echter nog een tweetal andere effecten met zich mee. In de eerste plaats gaat een daling van de reaktietemperatuur gepaard met een afname van de polymerisatiesnelheid. Verder leidt een verlaging van de reaktietemperatuur tot een
10 daling van het stortgewicht van de polymeren. Bij de onderhavige polymerisatie is zowel een hoge reaktiesnelheid als de vorming van polymeren met een hoog stortgewicht gewenst. Gebleken is dat in het algemeen geldt dat bij uitvoering van de polymerisatie in een C_{10} alcohol als verdunningsmiddel, een verlaging van de
15 reaktietemperatuur ter bereiking van een stijging van het moleculairgewicht, een daling zowel van de polymerisatiesnelheid als van het stortgewicht van de polymeren met zich meebrengt.

Door Aanvraagster is een onderzoek uitgevoerd inzake bovengenoemde polymeerbereiding ten einde na te gaan of door
20 gebruikmaking van andere organische verdunningsmiddelen dan de tot nu toe voor dit doel gangbare C_{10} alcoholen, een verbetering kan worden verkregen in het gedrag van de katalysatoren met betrekking tot enerzijds de polymerisatiesnelheid en anderzijds het moleculairgewicht en stortgewicht van de verkregen polymeren.
25 In het onderzoek werden zowel enkelvoudige verdunningsmiddelen als mengsels van verdunningsmiddelen betrokken. De aanvankelijke resultaten van het onderzoek waren teleurstellend. Weliswaar kon door geheel of gedeeltelijke vervanging van de C_{10} alcoholen door andere verdunningsmiddelen zoals alifatische ketonen met ten
30 hoogste 10 koolstofatomen in het molecule (korthedshalve aangeduid als C_{10} ketonen), alifatische carbonzuren esters en alifatische koolwaterstoffen, worden bereikt dat bij overigens gelijke reactiecondities een stijging van het moleculairgewicht optrad, doch dit ging in alle gevallen gepaard met een sterke
35 daling van de polymerisatiesnelheid. Daarnaast werd veelal

8701799

bovendien een daling van het stortgewicht van de polymeren waargenomen. Verrassenderwijze werd echter gevonden dat bij overigens gelijke reactiecondities een gedeeltelijke vervanging van de C_{10} alcoholen door één of meer C_{10} ketonen en wel zodanig dat het verdunningsmiddel voor meer dan 50 vol % uit één of meer C_{10} ketonen en voor meer dan 5 vol % uit één of meer C_{10} alcoholen bestaat, leidt tot een toename zowel van het moleculairgewicht als van het stortgewicht van de polymeren en dat terwijl de polymerisatiesnelheid constant blijft.

10 De onderhavige octrooiaanvraag heeft derhalve betrekking op een werkwijze voor de bereiding van polymeren, waarbij een mengsel van koolmonoxide met één of meer olefinisch onverzadigde verbindingen wordt gepolymeriseerd door het mengsel in contact te brengen met een katalysatorcompositie op basis van

- 15 a) een palladiumverbinding,
b) een anion van een zuur met een pKa van minder dan 6, en
c) een verbinding met de algemene formule $R_1R_2M_1-R-M_2R_3R_4$ waarin M_1 en M_2 gelijke of verschillende elementen zijn gekozen uit de groep gevormd door arseen, antimoon, fosfor en stikstof, waarin
20 R_1 t/m R_4 gelijke of verschillende eventueel door polaire groepen gesubstitueerde koolwaterstofgroepen voorstellen en waarin R een tweewaardige bruggroep voorstelt welke ten minste twee koolstofatomen in de brug bevat, welke katalysatorcompositie is opgelost in een keton/alcohol mengsel dat voor meer dan 50 vol % bestaat uit één of meer C_{10} ketonen en voor meer dan 5 vol % bestaat uit
25 één of meer C_{10} alcoholen.

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

- 30 De als component a) in de katalysatorcomposities toegepaste palladiumverbinding is bij voorkeur een palladiumzout van een carbonzuur en in het bijzonder palladiumacetaat. Als component b) wordt in de katalysatorcomposities bij voorkeur een anion van een zuur met een pKa van minder dan 4 (gemeten in waterige oplossing bij 18 °C) toegepast en in het bijzonder een anion van een zuur
35

met een pKa van minder dan 2. Meer in het bijzonder gaat de voorkeur uit naar een anion van een sulfonzuur zoals para-tolueensulfonzuur of een anion van een carbonzuur zoals trifluorazijnzuur. In de katalysatorcomposities is component b) bij voorkeur aanwezig in een hoeveelheid van 0,5 tot 200 en in het bijzonder van 1,0 tot 100 equivalenten per gat palladium. Component b) kan in de katalysatorcomposities worden opgenomen in de vorm van een zuur en/of in de vorm van een zout. Als zouten komen onder andere in aanmerking niet-edele overgangsmetaalzouten en in het bijzonder koperzouten. Desgewenst kunnen de componenten a) en b) gecombineerd in één verbinding worden toegepast. Een voorbeeld van een dergelijke verbinding is het complex $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$ dat kan worden bereid door reactie in acetonitril hetzij van palladiumchloride met zilver para-tosylaet, hetzij van palladiumacetaet met para-tolueensulfonzuur.

In de als component c) toegepaste verbindingen zijn M_1 en M_2 bij voorkeur aan elkaar gelijk. De bijzondere voorkeur gaat uit naar componenten c) waarin M_1 en M_2 beide fosfor voorstellen. In de katalysatorcomposities is component c) bij voorkeur aanwezig in een hoeveelheid van 0,1-2 en in het bijzonder van 0,75-1,5 mol per mol palladiumverbinding. De in de als component c) toegepaste verbindingen aanwezige groepen R_1 t/m R_4 zijn bij voorkeur eventueel door polaire groepen gesubstitueerde arylgroepen en in het bijzonder eventueel door polaire groepen gesubstitueerde fenylgroepen. Bij voorkeur bevat ten minste één van de groepen R_1 t/m R_4 ten minste één polaire substituent. Als polaire substituenten komen onder andere in aanmerking dialkylaminogroepen zoals dimethylaminogroepen en alkoxygroepen zoals methoxy- en tert. butoxygroepen. De voorkeur gaat uit naar alkoxygroepen en in het bijzonder naar methoxygroepen als polaire substituenten. De bijzondere voorkeur gaat uit naar componenten c) waarin de groepen R_1 t/m R_4 onderling gelijk zijn. Indien één of meer van de groepen R_1 t/m R_4 arylgroepen zijn welke één of meer polaire substituenten bevatten, bevindt zich bij voorkeur ten minste één van deze polaire substituenten ortho-standig

t.o.v. het fosforatoom waaraan de arylgroep is gebonden. Voorbeelden van dergelijke polair gesubstitueerde arylgroepen zijn de 2-methoxyfenylgroep en de 2,4-dimethoxyfenylgroep. De voorkeur gaat uit naar componenten c) waarin de groepen R_1 t/m R_4 2-methoxyfenylgroepen zijn.

In de als componenten c) in de katalysatorcomposities toegepaste verbindingen met de algemene formule $R_1R_2M_1-R-M_2R_3R_4$ stelt R een tweewaardige bruggroep voor welke tenminste twee koolstofatomen in de brug bevat. Bij voorkeur bevat de bruggroep R drie atomen in de brug waarvan er ten minste twee koolstofatomen zijn. Voorbeelden van geschikte bruggroepen R zijn de $-CH_2-CH_2-CH_2-$ groep, de $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ groep, de $-CH_2-Si(CH_3)_2-CH_2-$ groep en de $-CH_2-C(R_5)(R_6)-CH_2-$ groep waarin R_5 een methylgroep en R_6 een difenylfosfinomethyl groep voorstelt.

Ter verhoging van de aktiviteit van de onderhavige katalysatorcomposities wordt daarin bij voorkeur als component d) een 1,4-chinon opgenomen. Naast eventueel alkylgesubstitueerde 1,4-benzochinonen komen ook andere 1,4-chinonen zoals eventueel alkylgesubstitueerde 1,4-naftochinonen voor toepassing in aanmerking. Voorkeur bestaat voor het gebruik van 1,4-benzochinon en 1,4-naftochinon als aktiviteitspromotor. De toegepaste hoeveelheid 1,4-chinon bedraagt bij voorkeur 10-1000 molen en in het bijzonder 25-250 molen per gat palladium.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding dient de polymerisatie te worden uitgevoerd in een keton/alcohol mengsel dat voor meer dan 50 vol % bestaat uit één of meer C_{10} ketonen en voor meer dan 5 vol % bestaat uit één of meer C_{10} alcoholen. Voorkeur bestaat voor het gebruik van keton/alcohol mengsels welke minder dan 25 vol % alcohol bevatten. Voorbeelden van geschikte C_{10} ketonen zijn aceton, methylethylketon, diethylketon, ethylpropylketon, dipropylketon en methylisobutylketon. Bij voorkeur worden in het verdunningsmiddel ketonen toegepast met drie of vier koolstofatomen in het molecule. Voorbeelden van geschikte C_{10} alcoholen zijn methanol, ethanol, n-propanol, iso-propanol,

n-butanol, iso-butanol, n-pentanol en n-hexanol en glycol. Bij voorkeur worden in het verdunningsmiddel alcoholen toegepast met één of twee koolstofatomen in het molecule. Verder bestaat voorkeur voor het gebruik van verdunningsmiddelen welke slechts
5 één C_{10} keton en slechts één C_{10} alcohol bevatten zoals een mengsel van aceton met methanol of een mengsel van methylethylketon met methanol.

Als olefinisch onverzadigde organische verbindingen welke volgens de uitvinding kunnen worden gepolymeriseerd met
10 koolmonoxide, komen zowel verbindingen in aanmerking welke uitsluitend uit koolstof en waterstof bestaan als verbindingen welke naast koolstof en waterstof één of meer heteroatomen bevatten. De werkwijze volgens de uitvinding worden bij voorkeur toegepast voor de bereiding van polymeren van koolmonoxide met
15 één of meer olefinisch onverzadigde koolwaterstoffen. Voorbeelden van geschikte koolwaterstofmonomeren zijn etheen en andere α -olefinen zoals propen, buteen-1, hexeen-1 en octeen-1 alsmede styreen en alkylgesubstitueerde styrenen zoals p-methylstyreen en p-ethylstyreen. De werkwijze volgens de uitvinding is vooral zeer
20 geschikt om te worden toegepast voor de bereiding van copolymeren van koolmonoxide met etheen en voor de bereiding van terpolymeren van koolmonoxide met etheen en met een andere olefinisch onverzadigde koolwaterstof in het bijzonder propen.

De hoeveelheid katalysatorcompositie welke bij de bereiding
25 van de polymeren wordt toegepast kan binnen ruime grenzen variëren. Per mol te polymeriseren olefinisch onverzadigde verbinding wordt een hoeveelheid katalysator toegepast welke bij voorkeur 10^{-7} - 10^{-3} en in het bijzonder 10^{-6} - 10^{-4} gat palladium bevat.

30 De bereiding van de polymeren wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van 20-200 °C en een druk van 1-200 bar en in het bijzonder bij een temperatuur van 30-150 °C en een druk van 20-100 bar. De molaire verhouding van de olefinisch onverzadigde organische verbindingen ten opzichte van koolmonoxide in het te
35 polymeriseren mengsel bedraagt bij voorkeur 10:1-1:5 en in het bijzonder 5:1-1:2. Het koolmonoxide dat bij de bereiding van de

polymeren volgens de uitvinding wordt toegepast behoeft niet zuiver te zijn. Het mag verontreinigingen bevatten zoals waterstof, kooldioxyde en stikstof.

Naarmate de polymeren bereid volgens de uitvinding een hoger
5 molecuulgewicht bezitten zullen zij als regel ook een hogere
intrinsieke viscositeit vertonen. Voor de bepaling van de
intrinsieke viscositeit van een polymeer bereid volgens de
uitvinding worden eerst een viertal oplossingen bereid door het
polymeer in vier verschillende concentraties bij 100 °C op te
10 lossen in m-cresol. Voor elk van deze oplossingen wordt in een
viscometer de viscositeit bij 100 °C bepaald ten opzichte van
m-cresol bij 100 °C. Indien T_0 de uitstroomtijd van m-cresol
voorstelt en T_p de uitstroomtijd van de polymeeroplossing wordt
de relatieve viscositeit (η_{rel}) gevonden uit $\eta_{rel} = T_0/T_p$. Uit
15 η_{rel} kan de inherente viscositeit (η_{inh}) worden berekend volgens
de formule $\eta_{inh} = \ln \eta_{rel} / c$ waarin c de concentratie van het
polymeer in grammen per 100 ml oplossing voorstelt. Door nu de
voor elk van de vier polymeeroplossingen gevonden η_{inh} grafisch
uit te zetten tegen de daarbij behorende concentratie (c) en
20 vervolgens te extrapoleren naar $c=0$ wordt de intrinsieke
viscositeit $[\eta]$ in dl/g gevonden. In deze octrooiaanvraag zal
verder in plaats van "intrinsieke viscositeit" de door de
International Union of Pure and Applied Chemistry aanbevolen
benaming "Limiting Viscosity Number" (LVN) worden gebruikt.
25 De uitvinding wordt thans toegelicht aan de hand van de
volgende voorbeelden.

Voorbeeld 1

Een koolmonoxide/etheen copolymeer werd als volgt bereid. In een
mechanisch geroerde autoclaaf met een inhoud van 300 ml werd
30 250 ml methanol gebracht. Nadat de inhoud van de autoclaaf op
85 °C was gebracht werd er een 1:1 koolmonoxide/etheen mengsel
ingeperst tot een druk van 55 bar was bereikt. Vervolgens werd in
de autoclaaf een katalysatoroplossing gebracht bestaande uit
5,5 ml methanol,
35 0,019 mmol palladiumacetaat,

0,038 mmol para-tolueensulfonzuur, en
0,023 mmol 1,3-bis(difenylfosfino) propaan.

Tijdens de polymerisatie werd de druk op 55 bar gehandhaafd door inpersen van een 1:1 koolmonoxide/etheen mengsel. Na 3 uren
5 werd de polymerisatie beëindigd door koeling van het reactie-
mengsel tot kamertemperatuur en afdrukken van de druk. Het
copolymeer werd afgefilterd, gewassen en gedroogd bij 50 °C.
Verkregen werd een copolymeer met een LVN van 0,4 dl/g en een
stortgewicht van 0,12 g/ml. De polymerisatiesnelheid bedroeg
10 3000 g copolymeer/g palladium/uur.

Voorbeeld 2

Een koolmonoxide/etheen copolymeer werd in hoofdzaak op dezelfde
wijze bereid als het copolymeer in voorbeeld 1, echter met het
15 verschil dat een polymerisatietemperatuur van 62 °C in plaats van
85 °C werd toegepast. Verkregen werd een copolymeer met een LVN
van 1,2 dl/g en een stortgewicht van 0,09 g/ml. De polymerisatie-
snelheid bedroeg 820 g copolymeer/g palladium/uur.

20 Voorbeeld 3

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

- a) in de autoclaaf werd 250 ml aceton gebracht in plaats van
25 250 ml methanol, en
- b) de katalysatoroplossing bevatte 5,5 ml aceton in plaats van
5,5 ml methanol, en
- c) de polymerisatieduur bedroeg 1,5 uur in plaats van 3 uren.

Verkregen werd een copolymeer met een LVN van 1,0 dl/g en
30 een stortgewicht van 0,07 g/ml. De polymerisatiesnelheid bedroeg
730 g copolymeer/g palladium/uur.

Voorbeeld 4

Een koolmonoxide/etheen copolymeer werd in hoofdzaak op dezelfde wijze bereid als het copolymeer in voorbeeld 1, echter met het verschil dat in de autoclaaf een mengsel van 225 ml methylpro-
5 pionaat en 19,5 ml methanol werd gebracht inplaats van 250 ml methanol. Verkregen werd een copolymeer met een LVN van 0,7 dl/g en een stortgewicht van 0,09 g/ml. De polymerisatie-
snelheid bedroeg 1100 g copolymeer/g palladium/uur.

10 Voorbeeld 5

Een koolmonoxide/etheen copolymeer werd in hoofdzaak op dezelfde wijze bereid als het copolymeer in voorbeeld 1, echter met het verschil dat in de autoclaaf een mengsel van 144,5 ml methanol en
50 ml n-heptaan werd gebracht in plaats van 250 ml methanol.
15 Verkregen werd een copolymeer met een LVN van 0,8 dl/g en een stortgewicht van 0,12 g/ml. De polymerisatiesnelheid bedroeg
2300 g copolymeer/g palladium/uur.

Voorbeeld 6

20 Een koolmonoxide/etheen copolymeer werd in hoofdzaak op dezelfde wijze bereid als het copolymeer in voorbeeld 1, echter met de volgende verschillen
a) in de autoclaaf werd een mengsel van 170 ml methylethylketon
en 24,5 ml methanol gebracht in plaats van 250 ml methanol, en
25 b) de polymerisatieduur bedroeg 4,7 uur inplaats van 3 uren.
Verkregen werd een copolymeer met een LVN van 0,9 dl/g en
een stortgewicht van 0,20 g/ml. De polymerisatiesnelheid bedroeg
3000 g copolymeer/g palladium/uur.

30 Voorbeeld 7

Een koolmonoxide/etheen copolymeer werd in hoofdzaak op dezelfde wijze bereid als het copolymeer in voorbeeld 1, echter met het verschil dat de katalysatoroplossing 0,023 mmol
2-methyl-2-(difenyfosfinomethyl)-1,3-bis(difenyfosfino)propaan
35 bevatte in plaats van 0,023 mmol 1,3-bis(difenyfosfino)propaan.

Verkregen werd een copolymeer met een LVN van 0,4 dl/g en een stortgewicht van 0,10 g/ml. De polymerisatiesnelheid bedroeg 4500 g copolymeer/g palladium/uur.

5 Voorbeeld 8

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

- 10 a) in de autoclaaf werd een mengsel van 225 ml aceton en 19,5 ml methanol gebracht in plaats van 250 ml methanol,
- b) de katalysatoroplossing bevatte 0,023 mmol 2-methyl-2-(difenyldifosfinomethyl)-1,3-bis(difenyldifosfino)propaan in plaats van 0,023 mmol 1,3-bis(difenyldifosfino)propaan, en
- c) de polymerisatieduur bedroeg 2,6 uur inplaats van 3 uren.

- 15 Verkregen werd een copolymeer met een LVN van 0,6 dl/g en een stortgewicht van 0,24 g/ml. De polymerisatiesnelheid bedroeg 4600 g copolymeer/g palladium/uur.

Voorbeeld 9

- 20 Een koolmonoxide/etheen copolymeer werd in hoofdzaak op dezelfde wijze bereid als het copolymeer in voorbeeld 1, echter met de volgende verschillen

- a) in de autoclaaf werd 250 ml aceton gebracht in plaats van 250 ml methanol,
- 25 b) de katalysatoroplossing bevatte 0,023 mmol 2-methyl-2-(difenyldifosfinomethyl)-1,3-bis(difenyldifosfino)propaan in plaats van 0,023 mmol 1,3-bis(difenyldifosfino)propaan en verder 5,5 ml aceton in plaats van 5,5 ml methanol.

- 30 Verkregen werd een copolymeer met een LVN van 0,6 dl/g en een stortgewicht van 0,08 g/ml. De polymerisatiesnelheid bedroeg 1000 g copolymeer/g palladium/uur.

- Van de voorbeelden 1-9 zijn de voorbeelden 6 en 8 volgens de uitvinding. In deze voorbeelden werden de monomeren in kontakt
- 35 gebracht met een oplossing van de katalysatorcompositie in een

keton/alcohol mengsel dat voor meer dan 50 vol % bestond uit een C_{10} keton en voor meer dan 5 vol % uit een C_{10} alcohol. De voorbeelden 1-5, 7 en 9 vallen buiten het kader van de uitvinding. Zij zijn ter vergelijking in de octrooiaanvraag
5 opgenomen. In de voorbeelden 1,2 en 7 werd de polymerisatie uitgevoerd in methanol als verdunningsmiddel en in de voorbeelden 3 en 9 in aceton als verdunningsmiddel. In de voorbeelden 4 en 5 werden als verdunningsmiddelen resp. een mengsel van methylpropionaat en methanol en een mengsel van n-heptaan en methanol
10 toegepast.

Bij vergelijking van de resultaten van de voorbeelden 1 en 2 blijkt dat bij de polymerisatie in methanol als verdunningsmiddel een verlaging van de reaktietemperatuur van 85 tot 62 °C leidt tot een stijging van de LVN van 0,4 tot 1,2 dl/g in combinatie
15 met een daling van het stortgewicht van 0,12 tot 0,09 g/ml en een daling van de polymerisatiesnelheid van 3000 tot 820 g/g/uur. Bij vergelijking van de resultaten van voorbeeld 1 met voorbeeld 3 en van voorbeeld 7 met voorbeeld 9 blijkt dat vervanging van methanol als verdunningsmiddel door aceton een zelfde gevolg
20 heeft als een verlaging van de reaktietemperatuur, namelijk een stijging van de LVN in combinatie met de daling van het stortgewicht en de polymerisatiesnelheid. Dit verschijnsel treedt eveneens op bij de in voorbeeld 4 uitgevoerde gedeeltelijke vervanging van methanol door methylpropionaat. Bij de in
25 voorbeeld 5 uitgevoerde gedeeltelijke vervanging van methanol door n-heptaan werd naast een stijging van de LVN een daling van de polymerisatiesnelheid waargenomen.

Bij vergelijking van de resultaten van voorbeeld 1 met voorbeeld 6 en van voorbeeld 7 met voorbeeld 8 blijkt dat bij
30 gedeeltelijke vervanging van methanol door methylethylketon of aceton en wel zodanig dat het aldus verkregen verdunningsmiddel voor meer dan 50 vol % bestaat uit keton en voor meer dan 5 vol % uit alcohol, een stijging van de LVN optreedt in combinatie met een sterke stijging van het stortgewicht en dat terwijl de
35 polymerisatiesnelheid constant blijft.

Met behulp van ^{13}C -NMR analyse werd vastgesteld dat de koolmonoxide/etheen copolymeren bereid volgens de voorbeelden 1-9 een lineaire alternerende structuur bezaten en derhalve bestonden uit eenheden met de formule $-(\text{CO})-\text{C}_2\text{H}_4-$.

T 141 NET

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de bereiding van polymeren, met het kenmerk,
5 dat een mengsel van koolmonoxide met één of meer olefinisch
onverzadigde verbindingen wordt gepolymeriseerd door het mengsel
in kontakt te brengen met een katalysatorcompositie op basis van
a) een palladiumverbinding,
b) een anion van een zuur met een pKa van minder dan 6, en
10 c) een verbinding met de algemene formule $R_1R_2M_1-R-M_2R_3R_4$
waarin M_1 en M_2 gelijke of verschillende elementen zijn
gekozen uit de groep gevormd door arseen, antimoon, fosfor
en stikstof, waarin R_1 t/m R_4 gelijke of verschillende
eventueel door polaire groepen gesubstitueerde koolwaterstof-
15 groepen voorstellen en waarin R een tweewaardige bruggroep
voorstelt welke tenminste twee koolstofatomen in de brug
bevat,
welke katalysatorcompositie is opgelost in een keton/alcohol
mengsel dat voor meer dan 50 vol % bestaat uit één of meer
20 alifatische ketonen met ten hoogste 10 koolstofatomen en voor
meer dan 5 vol % bestaat uit één of meer alifatische alcoholen
met ten hoogste 10 koolstofatomen.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een
katalysatorcompositie wordt toegepast welke is gebaseerd op een
25 palladiumzout van een carbonzuur zoals palladiumacetaat als
component a) en een anion van een zuur met een pKa van minder dan
2 als component b).
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat een
katalysatorcompositie wordt toegepast welke is gebaseerd op een
30 anion van een sulfonzuur zoals para-tolueensulfonzuur of van een
carbonzuur zoals trifluorazijnzuur als component b) en dat
component b) in de katalysatorcompositie aanwezig is in een
hoeveelheid van 1,0 tot 100 equivalenten per gat palladium.
4. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-3, met het
35 kenmerk, dat een katalysatorcompositie wordt toegepast waarin

8701789

component b) is opgenomen in de vorm van een zuur of in de vorm van een niet-edel overgangsmetaalzout zoals een koperzout.

- 5 5. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat een katalysatorcompositie wordt toegepast waarin M_1 en M_2 in component c) beide fosfor voorstellen.
6. Katalysatorcomposities volgens één of meer der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat een katalysatorcompositie wordt toegepast waarin component c) aanwezig is in een hoeveelheid van 0,75-1,5 mol per mol palladiumverbinding.
- 10 7. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat een katalysatorcompositie wordt toegepast waarin de in component c) aanwezige groepen R_1 t/m R_4 eventueel door polaire groepen gesubstitueerde arylgroepen zijn.
- 15 8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat een katalysatorcompositie wordt toegepast waarin de in component c) aanwezige groepen R_1 t/m R_4 eventueel door polaire groepen gesubstitueerde fenylgroepen zijn.
- 20 9. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat een katalysatorcompositie wordt toegepast waarin ten minste één van de in component c) aanwezige groepen R_1 t/m R_4 ten minste één polaire substituent bevat.
- 25 10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat een katalysatorcompositie wordt toegepast waarin de eventueel in de groepen R_1 t/m R_4 aanwezige polaire groepen alkoxygroepen zoals methoxygroepen zijn.
- 30 11. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-10, met het kenmerk, dat een katalysatorcompositie wordt toegepast waarin de in component c) aanwezige groepen R_1 t/m R_4 onderling gelijk zijn.
- 35 12. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-11, met het kenmerk, dat een katalysatorcompositie wordt toegepast waarin één of meer van de in component c) aanwezige groepen R_1 t/m R_4 polair gesubstitueerde arylgroepen zijn, waarin ten minste één van de polaire substituenten zich ortho-standig bevindt t.o.v. het fosforatoom waaraan de arylgroep is gebonden.

13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat een katalysatorcompositie wordt toegepast waarin de in component c) aanwezige groepen R_1 t/m R_4 2-methoxyfenylgroepen zijn.
14. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-13, met het kenmerk, dat een katalysatorcompositie wordt toegepast waarin de in component c) aanwezige tweewaardige bruggroep drie atomen in de brug bevat waarvan er tenminste twee koolstofatomen zijn.
15. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-14, met het kenmerk, dat een katalysatorcompositie wordt toegepast waarin als component d) bovendien een 1,4-chinon voorkomt.
16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat een katalysatorcompositie wordt toegepast waarin als component d) 1,4-benzochinon of 1,4-naftochinon voorkomt in een hoeveelheid van 25-250 molen per gat palladium.
17. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-16, met het kenmerk, dat het keton/alcohol mengsel minder dan 25 vol % alcohol bevat.
18. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-17, met het kenmerk, dat in het keton/alcohol mengsel ketonen worden toegepast met drie of vier koolstofatomen per molecule.
19. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-18, met het kenmerk, dat in het keton/alcohol mengsel alcoholen worden toegepast met één of twee koolstofatomen per molecule.
20. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-19, met het kenmerk, dat een keton/alcohol mengsel wordt toegepast dat slechts één keton en slechts één alcohol bevat zoals een mengsel van aceton met methanol of een mengsel van methylethylketon met methanol.
21. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-20, met het kenmerk, dat als olefinisch onverzadigde verbindingen, koolwaterstoffen worden toegepast zoals etheen of een mengsel van etheen en een andere olefinisch onverzadigde koolwaterstof zoals propheen.
22. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 1-21, met het kenmerk, dat deze wordt uitgevoerd bij een temperatuur van

30-150 °C, een druk van 20-100 bar en een molaire verhouding van de olefinisch onverzadigde organische verbindingen t.o.v.

koolmonoxide in het te polymeriseren mengsel van 5:1-1:2 en dat per mol te polymeriseren olefinisch onverzadigde organische

- 5 verbinding een hoeveelheid katalysatorcompositie wordt toegepast welke 10^{-6} - 10^{-4} gat palladium bevat.

23. Werkwijze voor de bereiding van polymeren volgens conclusie 1, in hoofdzaak zoals in het voorafgaande beschreven en in het bijzonder onder verwijzing naar de voorbeelden 6 en 8.

- 10 24. Polymeren bereid volgens conclusie 23.

25. Gevormde voorwerpen, met het kenmerk, dat deze ten minste voor een deel bestaan uit polymeren volgens conclusie 24.