



FI000090783B

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT****90783**C (47) Patenti julkaisu
Patent publikat 08 06 1991

(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5

C 08G 67/02

SUOMI-FINLAND**(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	872297
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	25.05.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	25.05.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	28.11.87
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.12.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
27.05.86 NL 8601348 P	

(71) Hakija - Sökande

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

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Doyle, Michael John**, 3, Badhuisweg, 1031 CM Amsterdam, Netherlands, (NL)
2. **van Ravenswaay Claasen, Johan Christiaan**, 3, Badhuisweg, 1031 CM Amsterdam, Netherlands, (NL)
3. **Rosenbrand, Gerrit Gerardus**, 3, Badhuisweg, 1031 CM Amsterdam, Netherlands, (NL)
4. **Wife, Richard Lewin**, 3, Badhuisweg, 1031 CM Amsterdam, Netherlands, (NL)

(74) Asiamies - Ombud: **Oy Kolster Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä polymeerin valmistamiseksi hiilimonoksidista ja olefiinisesti tyydyttämättömästä
orgaanisesta yhdisteestä (yhdisteistä)
Förfarande för framställning av en polymer från kolmonoxid och en olefiniskt omättad
organisk förening (föreningar)**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 121965 (C 08G 67/02), GB A 1081304 (C 08f 1/58), US A 4076911 (C 08F 4/26)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää polymeerien valmistamiseksi siten, että hiilimonoksidin ja yhden tai useamman olefiinisesti tyydyttämättömän orgaanisen yhdisteen seos polymeroidaan saattamalla se kosketuksiin katalyyttikoostumuksen kanssa, jonka perustana on

a) palladiumyhdiste,

b) anionihaposta, jonka pKa on pienempi kuin 2, edellyttäen, että happo ei ole halogeenivetyhappo ja

c) kaksihampainen ligandi, jonka yleiskaava on $R^1R^2-M-R-M^3R^4$, jossa M on fosfori, arseeni tai antimoni, R^1 , R^2 , R^3 ja R^4 merkitsevät hiiliveyradikaaleja, joissa mahdollisesti on substituentteina polaarisia ryhmiä, ja R on kaksivalenttinen orgaaninen siltaryhmä, jonka sillassa on ainakin kaksi hiiliatomia, siten, että läsnä ei ole nestemäistä polymeroitumatonta laimentainta.

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av polymerer, varvid en blandning av kolmonoxid och en eller flera olefiniskt omättade organiska föreningar polymeriseras genom kontaktande av blandningen med en katalysatorkomposition, vilken baserats på

a) en palladiumförening,

b) en anjon av en syra med ett pKa som understiger 2, med villkor att syran ej är en halogenvätesyra, och

c) en tvåtandad ligand med den allmänna formeln $R^1R^2-M-R-M-R^3R^4$, vari M betecknar fosfor, arsenik eller antimon, R^1 , R^2 , R^3 och R^4 är kolvätegrupper, vilka eventuellt är substituerade med polära grupper, och R är en bivalent, organisk brygggrupp, vilken innehåller åtminstone två kolatomer i bryggan, i frånvaro av ett flytande, icke-polymeriserbart utspädningsmedel.

Menetelmä polymeerin valmistamiseksi hiilimonoksidista ja olefiinisesti tyydyttämättömästä orgaanisesta yhdisteestä (yhdisteistä)

5 Keksintö koskee menetelmää polymeerien valmistamiseksi hiilimonoksidista ja yhdestä tai useammasta olefiinisesti tyydyttämättömästä orgaanisesta yhdisteestä.

Suurimolekyyllipainoisia lineaarisia hiilimonoksidin polymeerejä yhden tai useamman olefiinisesti tyydyttämättömän orgaanisen yhdisteen kanssa (joista lyhyiden
10 vuoksi käytetään nimitystä A), joissa monomeeriyksiköt esiintyvät vuorotteisessa järjestyksessä ja joissa on sen vuoksi yleiskaava $-CO-(A')-$ mukaisia yksiköitä, jossa A' merkitsee käytetystä monomeerista A saatua monomeeriyksikköä, voidaan valmistaa käyttämällä katalyyttiyhdistelmiä, joiden perustana on

a) palladiumyhdiste,
b) hapon anioni, jonka pKa on pienempi kuin 2, edellyttäen, että happo ei ole halogeenivetyhappo, ja
20 c) 2-hampainen ligandi, jonka yleiskaava on $R^1R^2-M-R-M-R^3R^4$, jossa M merkitsee fosforia, arseenia tai antimonia, R^1 , R^2 , R^3 ja R^4 merkitsevät hydrokarbyyliryhmiä, joissa voi olla tai ei ole substituentteina polaarisia ryhmiä ja R merkitsee kaksivalenssista orgaanista
25 siltaryhmää, jonka sillassa on ainakin kaksi hiiliatomia.

Toistaiseksi polymeerin valmistus edellä esitettyjä katalyyttiyhdistelmiä käyttäessä on suoritettu nestefaasipolymerointina, jossa monomeerit on saatettu kosketuksiin katalyyttiyhdistelmän kanssa nestemäisessä polymeroitumattomassa laimentimessa. Nestefaasipolymeroinnille on tyypillistä, että käytetyn laimentimen määrä on
30 sellainen, että polymeroinnin aikana nesteenä läsnä olevan laimentimen painomäärä on suurempi kuin muodostuneen polymeerin painomäärä.

35 Polymeerien arvo käyttötarkoituksensa huomioiden on sitä suurempi mitä suurempia niiden molekyyllipainot ovat. Polymeerien molekyyllipainoihin voidaan vaikuttaa lämpötilan

avulla, jossa polymerointi suoritetaan, siten että muuten samanlaisissa reaktio-olosuhteissa reaktiolämpötilan alentuminen aiheuttaa molekyylipainon suurenemisen. Kuitenkin alentuneeseen reaktiolämpötilaan liittyy kaksi
5 muuta vaikutusta. Ensisijaisesti reaktiolämpötilan alentuminen aiheuttaa reaktionopeuden alentumista, ja lisäksi, reaktiolämpötilan alentuminen aiheuttaa polymeerin irtotiheyden alentumista. Tässä polymeroinnissa on edullista, että reaktionopeus on suuri ja että muodostuu suuren irtotiheyden omaavia polymeerejä. Tavallisesti nestefaasi-
10 polymeroinnissa jo reaktiolämpötilan alentaminen, joka on tarpeen molekyylipainon nostamiseksi vain kohtuullisesti, aiheuttaa huomattavan sekä reaktionopeuden että polymeerien irtotiheyden alentumisen.

15 Patentinhakija on suorittanut polymeerin valmistamiseen liittyvän tutkimuksen käyttämällä edellä selostettuja katalyyttiyhdistelmiä. Yllättäen tutkimus on osoittanut, että näillä katalyyttiyhdistelmillä on paljon kiinnostavampi tehokkuus jos polymerointi suoritetaan
20 kaasufaasi-polymerointina, jossa monomeerit saatetaan kosketuksiin katalyyttiyhdistelmän kanssa nestemäistä polymeroitumatonta laimenninta käyttämättä. Näiden katalyyttiyhdistelmien tehokkuuksien vertailu nestefaasi- ja kaasufaasipolymeroinnin yhteydessä osoittaa, että kun
25 molemmassa polymeroinneissa lämpötilaa alennetaan molekyylipainon lisääntymisen saamiseksi samaksi, tämä aiheuttaa huomattavasti pienemmän reaktionopeuden ja irtotiheyden menetyksen kun kyseessä on kaasufaasipolymerointi. Edelleen on todettu, että valmistettaessa molempia polymerointitapoja käyttäen saman molekyylipainon omaavia
30 polymeerejä, nopeus, jolla näitä valmistetaan, on suurempi kun kyseessä on kaasufaasipolymerointi, valmistettujen polymeerien irtotiheyksien ollessa lisäksi suurempia.

Yleisenä käytäntönä valmistettaessa näitä polymeerejä nestefaasipolymeroinnin avulla, on käyttää nes-

35

temäistä polymeroitumatonta laimenninta, johon katalyytti-yhdistelmä liukenee mutta polymeerit eivät liukene. Polymeroitaessa polymeeri saadaan suspensiona laimentimessa. Halutun polymeroitumisasteen saavuttamisen jälkeen polymerointi lopetetaan tavallisesti jäädyttämällä ja poistamalla paine. Polymeeri eristetään suspensiosta esimerkiksi suodattamalla tai sentrifugoimalla. Seuraavaan polymerointiin tarkoitettu puhdas laimennin otetaan talteen jäljellä olevasta nesteestä, esimerkiksi tislaamalla.

10 Etujen lisäksi, ottamalla huomioon edellä mainitut reaktionopeus, molekyylipaino ja irtotiheys, jotka kaasufaasipolymerointi tarjoaa nestefaasipolymerointiin verrattuna, kaasufaasissa tapahtuvan polymeerin valmistuksen
 15 lisäänsiona on se, että edellä mainitut suodatus- tai sentrifugointivaiheet samoin kuin tislausvaihe voidaan jättää pois. Koska teknisessä mittakaavassa suoritettaessa näihin erotus- ja puhdistusvaiheisiin liittyy huomattavia kustannuksia, kaasufaasipolymeroinnista katsotaan olevan suurta etua sikäli, että niiltä voidaan välttyä
 20 suoritettaessa polymerointi tällä tavalla.

Tämä patenttihakemus koskee sen vuoksi polymeerien valmistusmenetelmää, jossa hiilimonoksidin seosta yhden tai useamman olefiinisesti tyydyttämättömän orgaanisen yhdisteen kanssa polymeroidaan saattamalla seos kosketuksiin katalyyttiyhdistelmän kanssa, jonka perustana on

- a) palladiumyhdiste,
- b) hapon anioni, jonka pKa on pienempi kuin 2, edellyttäen, että happo ei ole halogeenivetyhappo, ja
- c) 2-hampainen ligandi, jonka yleiskaava on
 30 $R^1R^2-M-R-M-R^3R^4$, jossa M merkitsee fosforia, arseenia tai antimonia, R^1 , R^2 , R^3 ja R^4 merkitsevät hydrokarbyyliryhmiä, joissa voi olla tai ei ole substituentteina polaarisia ryhmiä ja R merkitsee kaksivalenssista orgaanista siltaryhmää, jonka sillassa on ainakin kaksi hiili-
 35 atomia,
 jolloin läsnä ei ole nestemäistä polymeroitumatonta laimenninta.

Patenttihakemus koskee edelleen näin valmistettuja polymeerejä samoin kuin muovattuja esineitä, jotka sisältävät ainakin osittain näitä polymeerejä.

Katalyyttiyhdistelmien tehokkuuden lisäämiseksi
5 keksinnön mukainen kaasufaasipolymerointi suoritetaan ensisijaisesti siten, että läsnä on vähäinen määrä alkoholia ja/tai vetyä. Hyvin sopivia alkoholeja ovat erityisesti alemmat alkoholit kuten metanoli, etanoli, propanoli, isopropanoli, butanoli ja isobutanoli. Erityinen etusija
10 annetaan metanolin käytölle. Jos keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan alkoholin läsnäollessa, käytettävän alkoholin määrä on valittava niin pieneksi, että polymeroinnin aikana alkoholia on läsnä yksiomaan kaasutilassa. Kaasufaasipolymeroinnin suorittaminen vähäisen vetymäärän
15 läsnäollessa tarjoaa lisäedun sikäli, että voidaan valmistaa erittäin suuren molekyylipainon omaavia polymeerejä. Kuten tässä edellä on selitetty, polymeerin molekyylipainon suurentaminen voidaan saada aikaan sekä nestefaasipolymeroinnin yhteydessä että kaasufaasipolymeroinnin
20 yhteydessä suorittamalla polymerointi alemmassa lämpötilassa. Jos käytettävät reaktiolämpötilat alenevat, alenee reaktionopeuskin. Näin saavutettavissa olevat molekyylipainot ovat sidoksissa tiettyihin maksimiarvoihin, koska lopuksi saavutetaan tila, jossa reaktionopeus putoaa
25 epätyydyttävän alhaiselle tasolle. Yllättäen tutkimus on osoittanut, että suoritettaessa polymerointi kaasufaasissa vähäisen vetymäärän läsnäollessa, tämä mahdollistaa polymeerien valmistamisen hyväksyttävällä reaktionopeudella saavuttamalla molekyylipainoja, jotka pääasiallisesti
30 ylittävät edellä mainitut maksimiarvot, joita voidaan saada ilman vetyä joko nestefaasi- tai kaasufaasipolymeroinnissa.

On olemassa useita tapoja, joilla katalyyttiyhdistelmää voidaan syöttää polymeroitavaan monomeeriseokseen kaasufaasipolymeroinnin aikana. Ensisijaisesti
35

katalyyttiyhdistelmä voidaan lisätä polymerointireaktoriin sellaisenaan, so. kantaja-aineetta. Haluttaessa katalyyttiyhdistelmä voidaan ensin liuottaa tai suspendoida neste-
maiseen laimentajaan, joka pääasiallisesti poistetaan
5 sen jälkeen kun liuos tai suspensio on johdettu reaktoriin, esimerkiksi suihkuttamalla. Esimerkkejä sopivista laimentimista ovat alkoholit, kuten metanoli, hiilivedyt, kuten tolueni, ketonit, kuten asetoni, esterit, kuten metyylipropionaatti ja eetterit, kuten dietyylieetteri.
10 Etusija annetaan alkoholien käytölle laimentimena, erityisesti metanolille. Alkoholien käytettäessä sen poistaminen suoritetaan ensisijaisesti siten, että katalyyttiyhdistelmään jää jäljelle pienempi määrä. Ensisijaisesti kaasufaasipolymerointi suoritetaan käyttämällä kanta-
15 aineella olevaa katalyyttiyhdistelmää. Katalyyttiyhdistelmä voidaan hyvin sopivasti saostaa kantaja-aineelle saatamalla kantaja-aine kosketuksiin katalyyttiyhdistelmän liuoksen tai suspension kanssa nestemäisessä laimentimessa, ja poistamalla sitten pääasiallisesti laimennin.
20 Laimentimena voidaan käyttää tässä edellä mainittuja laimentimia, jolloin etusija annetaan jälleen alkoholille ja erityisesti metanolille. Käytettäessä laimentimena alkoholia, sen poisto suoritetaan ensisijaisesti siten, että vähäinen määrä siitä jää kantajalle olevaan katalyyttiyhdistelmään. Ensisijainen kantaja-aine on huokoinen
25 kantaja-aine. Sopivia katalyyttiyhdistelmien kantaja-aineita ovat sekä orgaaniset että epäorgaaniset kantaja-aineet. Esimerkkejä sopivista kanta-aineista ovat piidioksidi, alumiinioksidi, talkki, puuhiili, selluloosa,
30 dekstroosi ja dekstraanigeeli. Muita käyttökelpoisia kantaja-aineita ovat polymeerit, kuten polyetyleni, polypropyleeni ja polystyreeni. Kun kaasufaasipolymerointi suoritetaan käyttämällä kantaja-aineella olevaa katalyyttiyhdistelmää, tämä johtaa tuotteiden muodostumiseen,
35 joissa on läsnä valmistettua hiilimonoksidisekapolymeeriä

yhdessä käytetyn kantaja-aineen kanssa. Riippuen käytet-
tävän kantaja-aineen luonteesta ja määristä voidaan val-
mistaa ominaisuuksiltaan ja käyttötarkoituksiltaan hyvin
erilaisia tuotteita. Haluttaessa kaikki kantaja-aine tai
5 osa siitä voidaan poistaa tuotteesta polymeroinnin päätyt-
tyä käsittelemällä tuotetta liuottimen kanssa, johon
kantaja-aine voi liueta, mutta johon valmistettu hiili-
monoksidisekapolymeeri ei voi liueta.

Keksinnön mukaisessa kaasufaasipolymeroinnissa
10 ensisijainen katalyyttiyhdistelmän kantaja-aine on hiili-
monoksidin polymeeri yhden tai useamman olefiinisesti
tyydyttämättömän orgaanisen yhdisteen kanssa ja erityi-
sesti sellainen polymeeri, jossa hiilimonoksidista peräi-
sin olevat yksiköt ja olefiinisesti tyydyttämättömistä
15 monomeereista peräisin olevat yksiköt vuorottelevat kes-
kenään. Spesifisemmin etusija annetaan hiilimonoksidi-
sekapolymeereille, jotka on valmistettu käyttämällä
katalyyttiyhdistelmää, jonka perustana ovat komponentit
a) - c). Tarkoitukseen voidaan käyttää sekä polymeerejä,
20 jotka on valmistettu nestefaasipolymerointia käyttäen,
että polymeerejä, jotka on valmistettu kaasufaasi-
polymerointia käyttäen. Tutkimus, jonka patentinhakija
on suorittanut aikaisemmin polymeerin valmistamiseksi
käyttämällä edellä selostettuja katalyyttiyhdistelmiä, on
25 osoittanut, että ainakin osa katalyytistä pysyy polymeer-
issä eikä ole poistettavissa siitä pesemällä. Nyt on
keksitty, että näissä polymeeriessä läsnä olevaa kata-
lyyttiä voidaan käyttää polymeerin lisämäärän valmista-
miseen saattamalla katalyyttipitoiset polymeerit koske-
30 tuksiin monomeerien kanssa siten, että läsnä ei ole neste-
mäistä polymeroitumatonta laimenninta. Tutkimus on edel-
leen osoittanut, että polymeereissä läsnä olevan katalyyt-
tin aktiivisuus ei ole hävinnyt varastoinnin aikana.
Polymeerit, joita oli varastoitu monia kuukausia, olivat
35 tämän varastointiajan päättyessä yhä sopivia käytettä-
viksi edellä mainitussa polymeerin valmistuksessa.

Tässä edellä selostettuja katalyyttipitoisia polymeerejä voidaan käyttää kaasufaasipolymeroinnissa sellaisinaan, so. saostamatta lisää katalyyttiyhdistelmää. Ensisijaisesti lisämäärä katalyyttiyhdistelmää lisätään
5 katalyyttipitoisiin polymeereihin, esimerkiksi saattamalla katalyyttipitoiset polymeerit kosketuksiin katalyyttiyhdistelmän liuoksen tai suspension kanssa nestemäisessä laimentimessa ja poistamalla sen jälkeen pääasiallisesti laimennin. Jälkimmäisessä tapauksessa polymeroitumista
10 katalysoi sekä kantajapolymeerille saostunut katalyyttiyhdistelmä että katalyyttiyhdistelmä, joka on jäänyt kantajapolymeeriin jälkimmäistä valmistettaessa.

Palladiumyhdiste, jota on käytetty komponenttina a) katalyyttiyhdistelmissä, on ensisijaisesti karboksyylihapon palladiumsuolaa ja erityisesti palladiumasetattia. Esimerkkejä sopivista hapoista, joiden pKa on pienempi kuin 2 (määritetty vesiliuoksessa 18 °C:ssa) ovat rikkihappo, perkloorihappo, sulfonihapot kuten metaanisulfonihappo, trifluorimetaanisulfonihappo ja paratolueeni-
20 sulfonihappo ja karboksyylihapot, kuten trikloorietikkahappo, difluorietikkahappo ja trifluorietikkahappo. Etusi- ja annetaan paratolueenisulfonihapolle.

Katalyyttiyhdistelmissä komponenttia b) on läsnä ensisijaisesti määrin 0,5 - 200 ja erityisesti 1,0 - 100
25 ekvivalenttia gramma-atomia kohden palladiumia. Komponentti b) voidaan lisätä katalyyttiyhdistelmiin joko hapon muodossa tai suolan muodossa. Sopivia suoloja ovat epäjalojen siirtymämetallien suolat ja yleisen ryhmän metallisuolat. Esimerkkejä siirtymämetalleista, joiden suolat
30 ovat hyvin sopivia käytettäväksi komponenttina b), ovat ryhmän 4B metalli sirkoni, ryhmän 5B metalli vanadiini, ryhmän 6B metalli kromi, ryhmän 8 metallit rauta ja nikkeli, ryhmän 1B metalli kupari, lantanidi serium ja aktinidit torium ja uraani. Jos komponenttia b) käytetään
35 katalyyttiyhdistelmässä hapon muodossa tai epäjalon siir-

tymämetallisuolan muodossa, suositeltavaa on myös lisätä kinonia komponenttina d) katalyytti-yhdistelmien aktiivisuuden lisäämiseksi. Tähän tarkoitukseen 1,4-bentsokinonien on todettu olevan hyvin sopivia.

5 Esimerkkeinä pääryhmän metalleista, joiden suolat ovat hyvin sopivia käytettäväksi komponenttina b), ovat ryhmän 3A metallit alumiini ja gallium, ryhmän 4A metallit tina ja lyijy ja ryhmän 5A metalli antimoni. Ryhmän 1A metallien kuten litiumin, kaliumin ja natriumin suolat
10 sekä ryhmän 2A metallien kuten magnesiumin suolat, ovat yhtä sopivia tähän tarkoitukseen, edellyttäen, että katalyyttiyhdistelmiin sisällytetään myös eetteriä komponenttina d). Kun komponenttina b) käytetään pääryhmiin 3A-5A kuuluvan metallin suolaa, katalyyttiyhdistelmien
15 aktiivisuuden lisäämiseksi suositeltavaa on lisätä ensisijaisesti myös eetteriä komponenttina d). Kruunu-eetterit ovat osoittautuneet olevan hyvin sopivia eettereitä.

Haluttaessa komponentteja a) ja b) voidaan käyttää yhdistettynä yhdessä yhdisteessä. Eräs esimerkki sellaisesta yhdisteestä on kompleksi $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$,
20 jota voidaan valmistaa antamalla palladiumkloridin reagoi-da paratolueenisulfonihapon hopeasuolan kanssa asetonitriilin ollessa liuottimena.

Kaksihampainen ligandi M on ensisijaisesti fosfori.
25 Kaksihampaisessa ligandissa olevissa ryhmissä R^1 , R^2 , R^3 ja R^4 on ensisijaisesti 6-14 hiiliatomia. Erityinen ensisijaisuus annetaan kaksihampaisille ligandeille, joissa ryhmät R^1 , R^2 , R^3 ja R^4 ovat fenyyli-ryhmiä tai substituoituja fenyyli-ryhmiä. Kaksivalenssisen orgaanisen
30 siltaryhmän R sillassa on ensisijaisesti kolme hiiliatomia. Esimerkkejä sopivista kaksihampaisista ligandeista ovat

1,3-bis(di-p-tolyylifosfiini)propaani,
1,3-bis(di-p-metoksifosfiini)propaani,
35 1,3-bis(difenyylifosfiini)propaani ja
2-metyyli-2-(metyylidifenyylifosfiini)-1,3-bis(di-fenyylifosfiini)propaani.

Etusija annetaan jomman kumman jälkimmäisen kaksihampaisen ligandin käytölle. Kaksihampaista ligandia käytetään ensisijaisesti määrin 0,1-5 ja erityisesti 0,5-1,5 moolia moolia kohden palladiumyhdistettä.

5 Sopivia olefiinisesti tyydyttämättömiä orgaanisia yhdisteitä, joita voidaan polymeroida hiilimonoksidin kanssa keksinnön mukaisesti, ovat sekä yhdisteet, jotka sisältävät ainoastaan hiiltä ja vetyä että yhdisteet, joissa hiilen ja vedyn lisäksi on yksi tai useampi hetero-
10 atomi. Keksinnön mukaista polymerointia käytetään ensisijaisesti hiilimonoksidipolymeerien valmistamiseen yhden tai useamman olefiinisesti tyydyttämättömän hiilivedyn kanssa. Esimerkkejä sopivista hiilivetymonomeereista ovat eteeni ja muut α -olefiinit, kuten propeeni, buteeni-1,
15 hekseeni-1 ja okteeni-1, samoin kuin styreeni ja alkyyli-substituoidut styreenit kuten p-metyylistyreeni ja p-etyylistyreeni. Keksinnön mukainen polymerointi soveltuu erityisesti hiilimonoksidisekapolymeerien valmistamiseen eteenin kanssa ja hiilimonoksiditerpolymeerien valmista-
20 miseen eteenin ja muun olefiinisesti tyydyttämättömän hiilivedyn, erityisesti propeenin kanssa.

Polymeerien valmistuksessa käytettävän katalyytti-yhdistelmän määrä voi vaihdella avarissa rajoissa. Moolia kohden polymeroitavaa olefiinisesti tyydyttämättömyydistettä käytetään ensisijaisesti sellaisin määrin katalyyttiä, että siinä on 10^{-7} - 10^{-3} , ja erityisesti 10^{-6} - 10^{-4} gramma-atomia palladiumia.

Polymeerien valmistus suoritetaan ensisijaisesti lämpötilan ollessa 20-200 °C ja paineen ollessa 1-200 baaria, ja erityisesti lämpötilan ollessa 30-150 °C ja
30 paineen ollessa 20-100 baaria. Polymeroitavassa seoksessa ensisijainen olefiinisesti tyydyttämättömien orgaanisten yhdisteiden moolisuhde hiilimonoksidiin nähden on 10:1-1:5 ja erityisesti 5:1-1:2. Reaktioreita, joiden on todettu olevan sopivia polymeroinnin suorittamiseen, ovat sekä
35

mekaanisesti sekoitettavat reaktorit että "leijukerros"-reaktorit.

Mitä suurempi keksinnön mukaisten polymeerien molekyylipaino on, sitä suurempi on yleensä niiden rajaviskositeettiluku. Keksinnön mukaisen polymeerin rajaviskositeetin määrittämiseksi, kaikista valmistetaan ensin neljä liuosta liuottamalla polymeeri neljänä erilaisena konsentraationa 100 °C:ssa m-kresoliin. Kustakin näistä liuoksista viskositeetti mitataan viskositeettimetrillä 100 °C:ssa m-kresolin suhteen 100 °C:ssa. Jos T_o merkitsee m-kresolin ulosvirtausaikaa ja T_p polymeeriliuoksen ulosvirtausaikaa, suhteellinen viskositeetti (η_{rel}) saadaan yhtälöstä $\eta_{rel} = T_o/T_p$. Arvosta η_{rel} voidaan laskea rajaviskositeetti (η_{inh}) kaavan

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

15 mukaisesti, jossa c merkitsee polymeerin konsentraatiota grammoina 100 ml kohden liuosta. Piirtämällä käyrä η_{inh} -arvoista, jotka on saatu kustakin neljästä polymeeriliuoksesta vastaavaa konsentraatiota (c) vastaan ja ekstrapoloimalla sitten arvoon c=0, saadaan rajaviskositeetti $[\eta]$ arvona dl/g. "Rajaviskositeetin" asemesta tässä patenttihakemuksessa käytetään vastedes termiä, jota on suositellut International Union of Pure and Applied Chemistry, nimittäin termiä "Limiting Viscosity Number" (LVN). Keksinnön mukaisten polymeerien LVN on yleensä välillä 0,2 ja 5 dl/g. Ensisijaisilla polymeereillä LVN on välillä 0,3 ja 4,5 dl/g ja erityisesti LVN on välillä 0,4 ja 4,0 dl/g.

20 Keksintöä valaistaan nyt seuraavien esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

Hiilimonoksidi/eteenisekapolymeeriä valmistettiin seuraavasti. 125 ml metanolia pantiin mekaanisesti sekoitettuun autoklaaviin, jonka tilavuus oli 300 ml. Sen jälkeen kun autoklaavin sisältö oli saatettu 85 °C:n lämpö-

35

tilaan, siihen syötettiin suhteessa 1:1 hiilimonoksidi/eteeniseosta kunnes oli saavutettu 55 baarin paine. Sitten autoklaaviin syötettiin katalyyttiliuos, jossa oli 5,5 ml metanolia, 0,005 mmoolia yhdistettä

- 5 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$, ja 0,005 mmoolia 2-metyyli-2-(metyylidifenyyllifosfiini)-1,3-bis(di-fenyyllifosfiini)-propania.

Polymeroinnin aikana paine pidettiin 55 baarissa lisäämällä paineen alaisena suhteessa 1:1 hiilimonoksidi/eteeniseosta. 3 tunnin kuluttua polymerointi lopetettiin 10 jäädyttämällä reaktioseos huoneen lämpötilaan ja vapauttamalla paine. Sekapolymeeri suodatettiin erileen, pestiin metanolilla ja kuivattiin 50 °C:ssa 16 tuntia. Tuote 15 oli 10 g sekapolymeeriä, jonka LVN oli 0,4 dl/g ja irto-
tiheys 0,17 g/ml. Polymeroitumisnopeus oli 6 600 g sekapolymeeriä/g palladiumia/tunti.

Esimerkki 2

Hiilimonoksidi/eteenisekapolymeeriä valmistettiin seuraavasti. Hiilimonoksidi/eteenisekapolymeeriä, jota oli 20 valmistettu esimerkin 1 mukaisesti (10 g), pantiin mekaanisesti sekoitettuun autoklaaviin, jonka tilavuus oli 300 ml, 3 kuukauden varastointiajan jälkeen. Autoklaavis-
sa ollut ilma karkoitettiin puristamalla autoklaaviin tyyppiä kunnes oli saavutettu 50 baarin paine ja sen jälkeen 25 paine vapautettiin, joka menettely toistettiin vielä kaksi kertaa. Autoklaaviin syötettiin paineen alaisena suhteessa 1:1 hiilimonoksidi/eteeniseosta. Saman aikaisesti autoklaavin sisältöä lämmitettiin kunnes oli saavutettu 85 °C:n lämpötila ja 55 baarin paine. Polymeroinnin aikana 30 paine pidettiin 55 baarissa syöttämällä astiaan suhteessa 1:1 hiilimonoksidi/eteeniseosta. 42 tunnin kuluttua polymerointi lopetettiin jäädyttämällä huoneen lämpötilaan ja vapauttamalla paine. Saatiin 30 g sekapolymeeriä.

Esimerkki 3

Hiilimonoksidi/eteenisekapolymeeriä valmistettiin pääasiallisesti samalla tavalla kuin esimerkin 1 sekapolymeeriä, lukuun ottamatta seuraavia eroavuuksia:

- 5 a) autoklaavin tilavuus oli 1 000 ml ja siinä oli 500 ml metanolia,
 b) katalyyttiliuoksessa oli 7 ml metanolia,
 c) reaktiopaine oli 60 baaria ja reaktiolämpötila 65 °C ja
 10 d) polymerointi lopetettiin 23,3 tunnin kuluttua. Tuote oli 35 g sekapolymeeriä, jonka LVN oli 1,0 dl/g ja irtotiheys 0,10 g/ml.

Polymeroitumisnopeus oli 2 900 g sekapolymeeriä/g palladiumia/tunti. Saatu sekapolymeeri jaettiin 5 erään, 15 kussakin 7 g. Kutakin näistä eristä käytettiin kantajana katalyytin valmistamiseksi, joka oli tarkoitus käyttää kaasufaasikokeessa (esimerkit 4, 5, 7, 8 ja 9).

Esimerkki 4

20 Hiilimonoksidi/eteenisekapolymeeriä valmistettiin seuraavasti. Katalyyttiä valmistettiin antamalla katalyyttiliuoksen, jossa oli 2 ml metanolia, 0,0095 mmoolia palladiumasetaatia, 0,0095 mmoolia 1,3-bis(difenyyli-
 fosfiini)propania ja 0,0190 mmoolia para-tolueenisulfo-
 nihappoa, absorboitua 7 grammaan esimerkin 3 mukaisesti
 25 valmistettuja sekapolymeerejä. Näin valmistettu katalyytti syötettiin mekaanisesti sekoitettuun autoklaaviin, jonka tilavuus oli 300 ml. Autoklaavissa ollut ilma karkoitettiin puristamalla autoklaaviin tyypeä kunnes oli saavutettu 50 baarin paine ja sitten paine vapautettiin, mikä
 30 menettely toistettiin vielä kaksi kertaa. Autoklaaviin syötettiin paineen alaisena suhteessa 1:1 hiilimonoksidi/eteeniseosta. Saman aikaisesti autoklaavin sisältöä lämmitettiin kunnes oli saavutettu 85 °C:n lämpötila ja 55 baarin paine. Polymeroinnin aikana paine pidettiin
 35 55 baarissa syöttämällä astiaan suhteessa 1:1 hiili-

monoksidi/eteeniseosta. 21 tunnin kuluttua polymerointi lopetettiin jäädyttämällä huoneen lämpötilaan ja vapauttamalla paine. Sekapolymeeriä kuivattiin 50 °C:ssa 16 tuntia. Saatiin sekapolymeeriä, jonka LVN oli
5 1,4 dl/g ja irtotiheys 0,26 g/ml. Polymeroitumisnopeus oli 3 200 g sekapolymeeriä/g palladiumia/tunti.

Esimerkki 5

Hiilimonoksidi/eteenisekapolymeeriä valmistettiin pääasiallisesti samalla tavalla kuin esimerkin 4 sekapoly-
10 meeriä, lukuun ottamatta seuraavia eroavuuksia:

a) katalyytti-liuos sisälsi 2 ml metanolia, 0,02 mmoolia palladiumasettaattia, 0,02 mmoolia 1,3-bis-(difenyylifosfiini)propania ja 0,04 mmoolia para-tolueenisulfonihappoa,

15 b) reaktiolämpötila oli 65 °C ja

c) polymerointi lopetettiin 3 tunnin kuluttua.

Saatiin sekapolymeeriä, jonka LVN oli 2,4 dl/g ja irtotiheys 0,24 g/ml. Polymeroitumisnopeus oli 3 000 g sekapolymeeriä/g palladiumia/tunti.

20 Esimerkki 6

Hiilimonoksidi/eteenisekapolymerin ja β -syklodekstriinin seosta valmistettiin pääasiallisesti samalla tavalla kuin esimerkin 4 hiilimonoksidi/eteenisekapoly-
meeriä, lukuunottamatta seuraavia eroavuuksia:

25 a) käytettiin katalyyttiä, jota oli valmistettu antamalla katalyyttiliuoksen, jossa oli 2 ml metanolia, 0,019 mmoolia palladiumasettaattia, 0,019 mmoolia 1,3-bis(difenyylifosfiini)propania ja 0,038 mmoolia para-tolueenisulfonihappoa, absorboitua 5 g:aan β -syklodekstriiniä (syklohepta-amyloosi), ja

b) polymerointi lopetettiin 5 tunnin kuluttua.

Saatiin hiilimonoksidi/eteenisekapolymerin ja β -syklodekstriinin seosta, jonka seoksen LVN oli 0,6 dl/g ja irtotiheys 0,16 g/ml. Hiilimonoksidi/eteenisekapoly-
35 meerin polymeroitumisnopeus oli 1 100 g sekapolymeeriä/g palladiumia/tunti.

Esimerkki 7

Seosta, jossa oli hiilimonoksidi/eteeni/propeeniterpolymeeriä ja hiilimonoksidi/eteenisekapolymeeriä, valmistettiin pääasiallisesti samalla tavalla kuin esimerkin 4 hiilimonoksidi/eteenisekapolymeeriä, lukuun
5 ottamatta seuraavia eroavuuksia:

a) katalyyttiliuoksessa oli 2 ml metanolia, 0,05 mmoolia yhdistettä $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$ ja 0,05 mmoolia 2-metyyli-2-(metyylidifenyyli fosfiini)-1,3-
10 bis(difenyyli fosfiini)propaania,

b) autoklaaviin syötettiin lisäksi 20 ml nestemäistä propeenaa,

c) polymeroinnin aikana autoklaaviin syötettiin nestemäistä propeenaa nopeudella 0,5 ml/tunti ja

15 d) polymerointi lopetettiin 46 tunnin kuluttua. Saatiin hiilimonoksidi/eteeni/propeeniterpolymerin ja hiilimonoksidi/eteenisekapolymerin seosta, jonka seoksen sulamispiste oli 206°C , LVN 0,4 dl/g ja irto-
tiheys 0,4 g/ml. Hiilimonoksidi/eteeni/propeeniterpoly-
20 meerin polymeroitumisnopeus oli 400 g terpolymeeriä/g palladiumia/tunti.

Esimerkki 8

Hiilimonoksidi/eteenisekapolymeeriä valmistettiin seuraavasti. Katalyyttiä valmistettiin antamalla katalyyttiliuoksen, jossa oli 2 ml asetonia, 0,0047 mmoolia
25 palladiumasetaattia, 0,0047 mmoolia 1,3-bis(difenyyli fosfiini)propaania ja 0,0095 mmoolia para-tolueenisulfonihappoa, absorboitua 7 grammaa esimerkin 3 mukaisesti valmistettua sekapolymeeriä. Näin valmistettu katalyytti
30 pantiin mekaanisesti sekoitettuun autoklaaviin, jonka tilavuus oli 300 ml. Autoklaavissa ollut ilma karkoitetiin painamalla autoklaaviin tyypeä kunnes oli saavutettu
50 baarin paine ja vapauttamalla sitten paine, joka menettely toistettiin kerran. Autoklaaviin johdettiin suhteessa 1:1 hiilimonoksidin ja eteenin seosta kunnes oli
35

saavutettu 20 baarin paine, ja sen jälkeen vetyä kunnes oli saavutettu 25 baarin kokonaispaine. Sen jälkeen autoklaavin sisältämän seoksen lämpötila nostettiin 85 °C:seen ja siihen johdettiin suhteessa 1:1 hiilimonoksidi/eteeniseosta painetta käyttäen kunnes oli saavutettu 55 baarin paine. Polymeroinnin aikana paine pidettiin 55 baarissa lisäämällä suhteessa 1:1 hiilimonoksidi/eteeniseosta. 11,6 tunnin kuluttua polymerointi lopetettiin jäädyttämällä huoneen lämpötilaan ja vapauttamalla paine. Sekapolymeeriä kuivattiin 50 °C:ssa 16 tuntia. Saatiin sekapolymeeriä, jonka LVN oli 2,1 dl/g ja irtotiheys 0,2 g/ml. Polymeroitumisnopeus oli 1 600 g sekapolymeeriä/g palladiumia/tunti.

Esimerkki 9

Hiilimonoksidi/eteenisekapolymeeriä valmistettiin pääasiallisesti samalla tavalla kuin esimerkin 8 sekapolymeeriä, lukuun ottamatta seuraavia eroavuuksia:

- a) reaktiolämpötila oli 65 °C ja
- b) polymerointi lopetettiin 66,2 tunnin kuluttua.

Saatiin sekapolymeeriä, jonka LVN oli 10,9 dl/g ja irtotiheys 0,17 g/ml. Polymeroitumisnopeus oli 600 g sekapolymeeriä/g palladiumia/tunti.

Esimerkki 10

Hiilimonoksidi/eteeni/propeeniterpolymeeriä valmistettiin seuraavasti. Mekaanisesti sekoitettuun autoklaaviin, jonka tilavuus oli 3,785 litraa, pantiin 1,42 kg metanolia ja 227 g propeenaa. Sen jälkeen kun autoklaavin sisällön lämpötila oli saatettu 45 °C:seen, paineen alaisena siihen johdettiin suhteessa 1:1 hiilimonoksidi/eteeniseosta kunnes oli saavutettu 45 baarin paine. Sen jälkeen autoklaaviin johdettiin katalyyttiliuos, jossa oli 4,7 ml metanolia, 0,0475 mmoolia palladiumasettaattia, 0,0475 mmoolia 1,3-bis(difenyyli fosfiini)propania ja 0,95 mmoolia trifluorietikkahappoa.

Polymeroinnin aikana paine pidettiin 45 baarissa lisäämällä suhteessa 1:1 hiilimonoksidi/eteeniseosta. 136 tunnin kuluttua polymerointi lopetettiin jäädyttämällä reaktioseos huoneen lämpötilaan ja vapauttamalla 5 paine. Terpolymeeri suodatettiin erilleen, pestiin metanolilla ja kuivattiin typen suojaamana 50 °C:ssa. Saatiin terpolymeeriä, jonka LVN oli 1,3 dl/g, irtotiheys 0,37 g/ml ja sulamispiste 206 °C. Polymeroitumisnoepus oli 260 g terpolymeeriä/g palladiumia/tunti.

10 Esimerkki 11

Seosta, jossa oli hiilimonoksidi/eteenisekapolymeeriä ja hiilimonoksidi/eteeni/propeeniterpolymeeriä, valmistettiin seuraavasti. Katalyyttiä valmistettiin impregnoimalla 10 g esimerkin 10 mukaisesti valmistettua terpolymeeriä katalyyttiliuoksella, jossa oli 20 ml asetonia, 15 0,0377 mmoolia palladiumasetaattia, 0,0412 mmoolia 2-metyyli-2-(metyylidifenyylifosfiini)-1,3-bis(difenyyli-fosfiini)propaania ja 0,0752 mmoolia para-tolueenisulfonihappoa.

20 Impregnoinnin päätyttyä katalyytti kuivattiin typen suojaamana 60 °C:ssa. Näin valmistettu katalyytti lisättiin "leijukerros"-reaktoriin, jonka pituus oli 175 cm ja läpimitta 2 cm. Kaikki reaktorissa ollut ilma karkoitettiin typen avulla. Sen jälkeen kun reaktorin sisällön 25 lämpötila oli saatettu 85 °C:seen, siihen johdettiin suhteessa 1:1 hiilimonoksidi/eteeniseosta ja vetyä painetta käyttäen kunnes oli saavutettu 50 baarin kokonaispaine (hiilimonoksidi 22 baaria, eteeni 22 baaria ja vety 6 baaria). Kiertokaasukompressorin avulla, joka oli yh- 30 distetty reaktoriin, reaktorissa säilytettiin polymeroinnin ajan lineaarinen kaasunnopeus 4,2 cm/s. 5 tunnin kuluttua polymerointi lopetettiin jäädyttämällä huoneen lämpötilaan ja vapauttamalla paine.

35 Saatiin hiilimonokdidi/eteenisekapolymeerin ja hiilimonoksidi/eteenipropeeniterpolymeerin seosta,

jonka LVN oli 0,96 dl/g ja irtotiheys 0,39 g/ml. Hiilimonoksidi/eteenisekapolymeerin polymeroitumisnopeus oli 1 700 g sekapolymeeriä/g palladiumia/tunti.

Esimerkki 12

5 Hiilimonoksidi/eteenisekapolymeerin ja hiilimonoksidi/eteeni/propeeniterpolymeerin seosta valmistettiin pääasiallisesti samalla tavalla kuin esimerkin 11 seosta, lukuun ottamatta seuraavia eroavuuksia:

a) sen jälkeen kun ilma oli karkoitettu reaktorista siihen lisättiin 10 ml metanolia,

b) sen jälkeen kun reaktorin sisällön lämpötila oli saatettu 85 °C:seen, lisättiin suhteessa 1:1 hiilimonoksidi/eteeniseosta kunnes oli saavutettu 50 baarin kokonaispaine.

15 Saatiin hiilimonoksidi/eteenisekapolymeerin ja hiilimonoksidi/eteenipropeeniterpolymeerin seosta, jonka LVN oli 1,11 dl/g ja irtotiheys 0,40 g/dl. Hiilimonoksidi/eteenisekapolymeerin polymeroitumisnopeus oli 770 g sekapolymeeriä/g palladiumia/tunti.

20 Tässä edellä selostetuista esimerkeistä esimerkit 2, 4-9, 11 ja 12 ovat keksinnön mukaisia esimerkkejä. Näissä esimerkeissä polymeroinnit suoritettiin kaasufaasipolymerointeina. Esimerkit 1, 3 ja 10, joissa polymeroinnit suoritettiin nestefaasipolymerointeina, eivät sisälly 25 keksinnön piiriin; ne on sisällytetty patenttihakemukseen vertailua varten.

Laskettaessa esimerkeissä 4, 5, 7-9, 11 ja 12 ilmoitettuja polymeroitumisnopeuksia oletettiin, että polymeriset katalyyttikantajat sisälsivät kaiken palladiumin, jota oli käytetty niiden valmistuksessa.

30 Esimerkkien 1 ja 3 tulosten vertailu osoittaa, että nestefaasipolymeroinnissa reaktiolämpötilan alentaminen 85 °C:sta 65 °C:seen aiheuttaa LVN:n lisääntymisen arvosta 0,4 arvoon 1,0 dl/g ($\Delta = 0,65$ dl/g), johon liittyy 35 irtotiheyden putoaminen arvosta 0,17 arvoon 0,10 g/ml

($\Delta = 0,07$ g/ml) samoin kuin polymeroitumisnopeuden putoamisen arvosta 6 600 arvoon 2 900 g/g/tunti ($\Delta = 3 700$ g/g/ml).

Esimerkkien 4 ja 5 tulosten vertailu osoittaa, että kaasufaasipolymeroinnissa samanlainen reaktiolämpötilan alentuminen 85 °C:sta 65 °C:seen aiheuttaa LVN:n lisääntymisen arvosta 1,4 arvoon 2,4 dl/g ($\Delta = 1,0$ dl/g), johon liittyy irtotiheyden putoaminen arvosta 0,26 arvoon 0,24 g/ml ($\Delta = 0,02$ g/ml) ja polymeroitumisnopeuden putoaminen arvosta 3 200 arvoon 3 000 g/g/tunti ($\Delta = 200$ g/g/tunti).

Esimerkkien 4 ja 8 tulosten vertailu, jotka molemmat suoritettiin kaasufaasissa 85 °C:ssa, osoittaa, että suoritettaessa polymerointi vetymäärän läsnäollessa (esimerkki 8) tuloksena on polymeerejä, joiden LVN-arvot ovat suuremmat. Sama ilmiö on nähtävissä vertailtaessa esimerkkien 5 ja 9 tuloksia, jotka molemmat suoritettiin kaasufaasissa 65 °C:ssa, jolloin esimerkki 9 suoritettiin vedyn läsnäollessa. Esimerkissä 9 saavutettiin erittäin suuri LVN-arvo, 10,9 dl/g, johtuen alhaisesta reaktiolämpötilasta.

Suuri vaikutus LVN-arvoon vedyn läsnäollessa kaasufaasipolymeroinnissa ilmenee selvästi verrattaessa esimerkkien 8 ja 9 tuloksia esimerkkien 4 ja 5 tuloksiin. Kummassakin tapauksessa reaktiolämpötilan alentuminen 85 °C:sta 65 °C:seen aiheuttaa LVN:n suurenemisen. Kun esimerkeissä 4 ja 5, jotka suoritettiin ilman vetyä, LVN suurenee arvosta 1,4 arvoon 2,4 dl/g ($\Delta = 1,0$ dl/g), LVN:n havaitaan suurenevan arvosta 2,1 arvoon 10,9 dl/g ($\Delta = 8,8$ dl/g) esimerkeissä 8 ja 9, jotka suoritettiin vedyn läsnäollessa.

¹³C-NMR-analyysin perusteella osoitettiin, että hiilimonoksidi/eteenisekapolymeereillä, jotka oli valmistettu esimerkkien 1-6, 8, 9, 11 ja 12 mukaisesti, oli lineaarinen vuorottainen rakenne ja sen vuoksi ne

koostuivat kaavan $-\text{CO}-(\text{C}_2\text{H}_4)-$ mukaisista yksiköistä. Sekapolymeerien sulamispiste oli 257°C .

^{13}C -NMR-analyysin perusteella osoitettiin myös, että esimerkkien 7 ja 10 mukaisesti valmistetuilla hiili-
5 monoksidi/eteeni/propeeniterpolymeereillä oli lineaarinen rakenne niiden koostuessa kaavan $-\text{CO}-(\text{C}_2\text{H}_4)-$ mukaisista yksiköistä ja kaavan $-\text{CO}-(\text{C}_3\text{H}_8)-$ mukaisista yksiköistä, jotka yksiköt olivat jakautuneet terpolymeereissä sattumanvaraisesti.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä polymeerien valmistamiseksi saattamalla hiilimonoksidin ja yhden tai useamman olefiinisesti tyydyttymättömän orgaanisen yhdisteen seos kosketukseen katalyyttikoostumuksen kanssa, jonka perustana on

5

a) palladiumyhdiste,

b) hapon anioni, jonka pKa on pienempi kuin 2, edellyttäen, että happo ei ole halogeenivetyhappo ja

10

c) kaksihampainen ligandi, jonka yleiskaava on $R^1R^2-M-R-MR^3R^4$, jossa M merkitsee fosforia, arseenia tai antimonia, R^1 , R^2 , R^3 ja R^4 merkitsevät hydrokarbyyliryhmiä, joissa voi olla substituentteina polaarisia ryhmiä, ja R merkitsee kaksivalenssista orgaanista siltaryhmää, jonka sillassa on ainakin kaksi hiiliatomia,

15

t u n n e t t u siitä, että seos saatetaan kosketukseen katalyyttikoostumuksen kanssa kaasufaasissa siten, että läsnä ei ole nestemäistä polyeroitumatonta laimenninta.

20

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi suoritetaan alkoholin läsnäollessa, jonka määrä on valittu niin pieneksi, että polymeroinnin aikana sitä on läsnä ainoastaan kaasutilassa.

25

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytettävä alkoholi on metanoli.

30

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi suoritetaan pienen vetymäärän läsnäollessa.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyyttikoostumus on saostettu kantaja-aineelle.

35

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kantaja-aine on hiilimonok-

sidin polymeeri yhden tai useamman olefiinisesti tyydyttymättömän yhdisteen kanssa.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että polymeeri-kantaja-aineessa
5 hiilimonoksidiperäiset yksiköt ja olefiinisesti tyydyttämättömistä monomeereistä peräisin olevat yksiköt esiintyvät vuorotteisessa järjestyksessä.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että kantaja-aine on valmistettu
10 käyttämällä katalyyttikoostumusta, joka perustuu patenttivaatimuksessa 1 mainittuihin komponentteihin a) - c).

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että katalyyttikoostumukseen määrän lisäksi, joka on jäänyt jäljelle kantaja-aineeseen
15 jälkimmäistä valmistettaessa, kantaja-aineessa on lisämäärä katalyyttikoostumusta, joka on saostettu siihen, esimerkiksi saattamalla katalyyttipitoinen kantaja-aine kosketukseen nestemäisessä laimentimessa olevan katalyyttikoostumuksen liuoksen tai suspension kanssa.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av polymerer genom att bringa en blandning av kolmonoxid och en eller flera olefiniskt omättade organiska föreningar i kontakt med en katalysator-komposition, som baserar sig på

- 5 a) en palladiumförening,
 b) en anjon av en syra med ett pKa mindre än 2, förutsatt, att syran icke är en halogenvätesyra och
 10 c) en tvåtandad ligand med den allmänna formeln $R^1R^2-M-R-MR^3R^4$, där M betecknar fosfor, arsen eller antimon, R^1 , R^2 , R^3 och R^4 betecknar hydrokarbylgrupper, som kan vara substituerade med polära grupper, och R betecknar en tvåvärd organisk brygggrupp, som i bryggan innehåller åtminstone två kolatomer,

15 k ä n n e t e c k n a t därav, att blandningen bringas i kontakt med katalysator-kompositionen i gasfas så, att ett vätskeformat opolymeriserbart utspädningsmedel ej är närvarande.

20 2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymerisationen utförs i närvaro av en alkohol i en så liten mängd, att den under polymerisationen är närvarande endast i gastillstånd.

25 3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att alkoholen, som används, är metanol.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymerisationen utförs i närvaro av en liten mängd väte.

30 5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att katalysator-kompositionen utfällts på ett bärarmaterial.

35 6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att bärarmaterialet utgörs av en polymer av kolmonoxid med en eller flera olefiniskt omättade föreningar.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att enheterna, som härstammar från
kolmonoxid, och enheterna, som härstammar från olefiniska
omättade monomerer, förekommer i polymerbärarmaterialet i
5 turvis ordning.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att bärarmaterialet framställts ge-
nom att använda en katalysatorkomposition, som baserar
sig på komponenterna a) - c), som nämnts i patentkravet
10 1.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att förutom katalysatorkomposi-
tionsmängden, som blivit kvar i bärarmaterialet vid fram-
ställning av den senare, innehåller katalysatorkomposi-
15 tionen en ytterligare mängd av katalysatorkomposi-
tion, vilken utfälls på denna, till exempel genom att bringa
det katalysatorhaltiga bärarmaterialet i kontakt med en
lösning eller suspension av katalysatorkompositionen i
ett vätskeformat utspädningsmedel.

20