



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 15 094 A1 2004.10.14**

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 15 094.3**

(22) Anmeldetag: **02.04.2003**

(43) Offenlegungstag: **14.10.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08F 2/20**

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

**Schmid, Markus, Dr., 67146 Deidesheim, DE;
Chowdhry, Mubarik Mahmood, Dr.,
Straßburg/Strasbourg, FR; Preishuber-Pflügl,
Peter, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE; Sava, Xavier,
Dr., 68161 Mannheim, DE; Weiß, Horst, Dr., 67141
Neuhofen, DE; Mecking, Stefan, Dr., 79110
Freiburg, DE; Kolb, Ludmilla, 77933 Lahr, DE;
Zuideveld, Martin, Dr., 79112 Freiburg, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerisatdispersion unter Verwendung eines wasserunlöslichen Polymerisationskatalysators**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerisatdispersion durch Polymerisation wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung (Monomer) unter Verwendung wenigstens eines wasserunlöslichen Polymerisationskatalysators und wenigstens eines Dispergiermittels in wässrigem Medium, wobei man zunächst eine Lösung eines Dispergiermittels in Wasser herstellt, danach den wasserunlöslichen Polymerisationskatalysator entweder in fester Form oder vermischt mit einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel oder aber vermischt mit einer selbstdispergierenden ethylenisch ungesättigten Verbindung in die wässrige Lösung des Dispergiermittels einbringt, anschließend den wasserunlöslichen Polymerisationskatalysator durch mechanischen Energieeintrag dispergiert und mithilfe der auf diese Weise erhaltenen wässrigen Dispersion danach eine Polymerisation wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung durchführt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerisatdispersion durch Polymerisation wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung (Monomer) unter Verwendung wenigstens eines wasserunlöslichen Polymerisationskatalysators und wenigstens eines Dispergiermittels in wässrigem Medium, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man zunächst eine Lösung eines Dispergiermittels in Wasser herstellt, danach den wasserunlöslichen Polymerisationskatalysator entweder in fester Form oder vermengt mit einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel oder aber vermengt mit einer selbstdispergierenden ethylenisch ungesättigten Verbindung in die wässrige Lösung des Dispergiermittels einbringt, anschließend den wasserunlöslichen Polymerisationskatalysator durch mechanischen Energieeintrag dispergiert und mit Hilfe der auf diese Weise erhaltenen wässrigen Dispersion danach eine Polymerisation wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung durchführt.

[0002] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen wässrigen Polymerisatdispersionen sowie deren Verwendung für Papieranwendungen, Anstrichlacke, Klebrohstoffe, Formschäume, Textil- oder Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen oder pharmazeutische Applikationen.

[0003] Wässrige Dispersionen von Polymerisaten werden in zahlreichen sehr unterschiedlichen Anwendungen kommerziell verwertet. Bisher war es schwierig, wässrige Dispersionen von Polyolefinen und von Polyketonen herzustellen, da diese Polymerisate meist nur schlecht wasserlöslich sind. Um dennoch ausgehend von kostengünstigen Monomeren wie Olefine oder Kohlenmonoxid zu Polymerisatdispersionen auf Basis von Polyolefinen oder Polyketonen zu kommen, setzt man geeignete, wasserlösliche Polymerisationskatalysatoren ein, die synthetisch aufwendig hergestellt werden müssen. Weiterhin ist es möglich, wässrige Dispersionen von Polyolefinen oder Polyketonen durch eine sogenannte Miniemulsionspolymerisation herzustellen, in denen der Polymerisationskatalysator in einem organischen Lösungsmittel gelöst und emulgiert wird. Eine derartige Miniemulsionspolymerisation erfordert aber einen zusätzlichen Herstellungsschritt und ist apparativ relativ aufwendig.

[0004] Die Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe von sogenannten Metallocenen wird bereits seit längerem angewandt (H.-H. Brintzinger et al. in *Angew. Chem.* 1995, 107, 1255 oder in *Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1143). Die verwendeten Metallocene sind aber feuchtigkeitsempfindlich und eignen sich daher wenig für die Synthese von Polyolefinen in der Emulsionspolymerisation. Darüber hinaus wird in der WO 98/42665 und der WO 98/42664 berichtet, dass bestimmte Nickelkomplexe mit stickstoffhaltigen ringförmigen Liganden in Anwesenheit von geringen Mengen Wasser Ethylen polymerisieren können. Unter den dabei beschriebenen Bedingungen kann aber keine Emulsionspolymerisation durchgeführt werden.

[0005] Übergangsmetallkatalysierte Verfahren zur Herstellung von Polyketonen sind ebenfalls bekannt (Bianchini C; Meli. A., *Coord. Chem. Rev.* 2002, 225, 35). Beispielsweise wird in der EP-A 0 121 965 ein mit bidentaten Phosphinliganden chelatisierter cis-Palladiumkomplex, $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)](\text{OAc})_2$ (Ph = Phenyl, Ac = Acetyl), eingesetzt. Die Kohlenmonoxidcopolymerisation kann in Suspension, wie in der EP-A 0 305 011 beschrieben, oder in der Gasphase, beispielsweise gemäß EP-A 0 702 045, durchgeführt werden. Häufig eingesetzte Suspensionsmittel sind zum einen niedermolekulare Alkohole, insbesondere Methanol (s.a. EP-A 0 428 228), zum anderen unpolare oder polare aprotische Flüssigkeiten wie Dichlormethan, Toluol oder Tetrahydrofuran (vgl. EP-A 0 460 743 und EP-A 0 590 942). Als gut geeignet für die genannten Copolymerisationsverfahren haben sich insbesondere Komplexverbindungen mit Bisphosphinchelatliganden erwiesen, deren Reste am Phosphor Aryl- oder substituierte Arylgruppen darstellen. Besonders häufig werden demgemäß als Chelatliganden 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan oder 1,3-Bis[di-(o-methoxyphenyl)phosphino]propan eingesetzt (s.a. Drent et al., *Chem. Rev.*, 1996, 96, S. 663 bis 681). Üblicherweise wird die Kohlenmonoxidcopolymerisation in den genannten Fällen in Gegenwart von Säuren durchgeführt.

[0006] Die Kohlenmonoxidcopolymerisation in niedermolekularen Alkoholen wie Methanol ist mit dem Nachteil behaftet, dass das sich bildende Kohlenmonoxidcopolymerisat eine hohe Aufnahmefähigkeit für diese Flüssigkeiten besitzt und bis zu 80 Vol.-% an z.B. Methanol durch das Kohlenmonoxidcopolymerisat gebunden bzw. aufgenommen werden. Demzufolge ist ein hoher Energieaufwand erforderlich, um die Kohlenmonoxidcopolymerisate zu trocknen und rein zu isolieren. Von Nachteil ist weiterhin, dass selbst nach einem intensiven Trocknungsvorgang immer noch Restmengen an Alkohol im Kohlenmonoxidcopolymerisat verbleiben. In der EP-A 0 485 035 wird die Verwendung von Zusätzen an Wasser in Anteilen von 2,5 bis 15 Gew.-% zum alkoholischen Suspensionsmittel vorgeschlagen, um die Restmengen an niedermolekularem Alkohol im Kohlenmonoxidcopolymerisat zu eliminieren. Allerdings führt auch diese Vorgehensweise nicht zu methanolfreien Co-

polymerisaten. Die Verwendung halogenierter Kohlenwasserstoffe oder Aromaten wie Dichlormethan oder Chlorbenzol bzw. Toluol bringt andererseits Probleme insbesondere bei der Handhabung und der Entsorgung mit sich.

[0007] Verspui et al., Chem. Commun., 1998, S. 401 bis 402, gelingt die Steigerung der Katalysatoraktivität bei der Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Ethen, indem sie den genannten Chelatliganden in wesentlich reinerer Form einsetzen. Weiterhin ist die Gegenwart einer Brönsted-Säure erforderlich, um zu besseren Katalysatoraktivitäten zu gelangen. Die in der Publikation beschriebenen Polyketone, hergestellt aus Kohlenmonoxid und Ethylen, besitzen den Nachteil, dass ihr Molekulargewicht unter dem vergleichbarer, aber in Methanol als Lösungsmittel hergestellter Polyketone liegt.

[0008] Den vorgenannten Synthesen gemeinsam ist, dass die gebildeten Kohlenmonoxidcopolymerisate (im folgenden "Copolymerisate" genannt) in den organischen Suspensionsmitteln ausfallen, durch Filtration von den organischen Suspensionsmitteln abgetrennt und in Substanz weiterverarbeitet werden. In vielen Anwendungsbereichen ist es jedoch vorteilhaft, wenn die Copolymerisate nicht in Substanz, sondern in Form wässriger Copolymerisatdispersionen vorliegen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Copolymerisate beispielsweise als Bindemittel in Klebstoffen, Dichtmassen, Kunststoffputzen oder Anstrichmitteln verwendet werden sollen.

[0009] Die Herstellung wässriger Copolymerisatdispersionen kann prinzipiell durch entsprechende Suspensionspolymerisation in organischen Lösemitteln, Filtration, Trocknung, Mahlung und Dispergierung der gemahlten Copolymerisatteilchen in wässrigem Medium erfolgen (sogenannte Sekundärdispersionen). Nachteilig an diesem Stufenkonzept ist, dass es insgesamt sehr aufwendig ist und die Copolymerisate, insbesondere aufgrund des hohen Lösemittelgehaltes, schlecht mahlbar sind (Verkleben der Mühlen), die durch Mahlung erhaltenen Copolymerisatteilchen – wenn überhaupt – nur unter Verwendung hoher Emulgatormengen in wässrigem Medium dispergiert werden können und diese wässrigen Sekundärdispersionen aufgrund ihrer sehr breiten Teilchengrößenverteilung instabil sind und zu Koagulatbildung oder Sedimentation neigen.

[0010] Zur Herstellung sogenannter primärer wässriger Copolymerisatdispersionen, d.h. wässrige Copolymerisatdispersionen, die direkt durch Copolymerisation von Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen in wässrigem Medium zugänglich sind, ist von folgendem Stand der Technik auszugehen.

[0011] In der DE-A 10061877 werden stabile wässrige Copolymerisatdispersionen erhalten, wenn die Copolymerisation von Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen in wässrigem Medium unter Verwendung spezieller wasserlöslicher Metallkatalysatoren und unter Verwendung spezieller Comonomerer erfolgt.

[0012] In der DE-A 10125238 sind stabile wässrige Copolymerisatdispersionen offenbart, deren Herstellung durch Copolymerisation von Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen in wässrigem Medium unter Verwendung der in der vorgenannten Anmeldung genannten wasserlöslichen Metallkatalysatoren und unter Verwendung spezieller Comonomerer in Anwesenheit sogenannter Wirtsverbindungen erfolgt. Darüber hinaus offenbart die Schrift, dass auch ohne die Verwendung spezieller Comonomerer stabile Copolymerisatdispersionen zugänglich sind. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Copolymerisation von Kohlenmonoxid und der olefinisch ungesättigten Verbindungen in Anwesenheit ethoxylierter Emulgatoren durchgeführt wird.

[0013] Gegenstand der WO 97/18266 sind Sekundärdispersionen von Polyketonen, die dadurch erhalten werden, dass zunächst ein niedermolekulares Polyketon in einem organischen Lösungsmittel hergestellt wird und anschließend in Wasser mit Emulgatoren dispergiert wird. Nachteilig an dem beschriebenen Herstellverfahren ist der zusätzliche Emulgierungsschritt. Darüber hinaus zeichnen sich Sekundärdispersionen durch eine prinzipiell breite Teilchengrößenverteilung auf, welches für einige Anwendungsbereiche ungünstig ist.

[0014] Darüber hinaus ist aus P.W. Mul et al., Inorg. Chim. Acta 2002, 327, 147–159 die katalysierte Terpolymerisation von Ethylen, Propylen und Kohlenmonoxid in Gemischen aus Wasser, Alkohol und anderen Lösungsmitteln beschrieben. Dabei kann durch Phasenseparation das gelöste Terpolymerisat von der wässrigen Phase, in der sich auch der Katalysator befindet, abgetrennt werden. Beim Katalysator handelt es sich um einen sulfonierten Diphos-Palladium(II)-acetat-Komplex, der mit starken Säuren aktiviert wird. Dabei entsteht aber keine Polymerisatdispersion.

[0015] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, den geschilderten Nachteilen abzuhe-

fen und ein neues Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerisatdispersion bereitzustellen, bei welchem synthetisch einfache, wasserunlösliche Polymerisationskatalysatoren eingesetzt werden können, ohne dass die Polymerisationskatalysatoren direkt in einem Lösungsmittel gelöst werden müssen.

[0016] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerisatdispersion durch Polymerisation wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung (Monomer) gefunden, unter Verwendung wenigstens eines wasserunlöslichen Polymerisationskatalysators und wenigstens eines Dispergiermittels in wässrigem Medium, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man zunächst eine Lösung eines Dispergiermittels in Wasser herstellt, danach den wasserunlöslichen Polymerisationskatalysator entweder in fester Form oder vermengt mit einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel oder aber vermengt mit einer selbstdispergierenden ethylenisch ungesättigten Verbindung in die wässrige Lösung des Dispergiermittels einbringt, anschließend den wasserunlöslichen Polymerisationskatalysator durch mechanischen Energieeintrag dispergiert und mit Hilfe der auf diese Weise erhaltenen wässrigen Dispersion danach eine Polymerisation wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung durchführt.

[0017] Die wässrigen Polymerisatdispersionen werden erhalten durch Polymerisation wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung (Monomer) unter Verwendung eines wasserunlöslichen Polymerisationskatalysators.

[0018] Als ethylenisch ungesättigte Verbindungen kommen sowohl reine Kohlenwasserstoffverbindungen als auch heteroatomhaltige α -Olefine, wie (Meth)acrylsäureester oder -amide sowie Homoallyl- oder Allylalkohole, -ether oder -halogenide in Betracht. Unter den reinen Kohlenwasserstoffen sind C_2 - bis C_{20} -1-Alkene geeignet. Unter diesen sind die niedermolekularen Olefine, z.B. Ethen oder α -Olefine mit 3 bis 20 C-Atomen, wie Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen hervorzuheben. Selbstverständlich können auch cyclische Olefine, z.B. Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, aromatische Olefinverbindungen, wie Styrol oder α -Methylstyrol oder Vinylester, wie Vinylacetat eingesetzt werden. Besonders geeignet sind jedoch die C_2 - bis C_{20} -1-Alkene. Unter diesen sind Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen oder 1-Octen sowie 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen und 1-Octadecen sowie diese enthaltende Olefinfraktionen eines Crackers hervorzuheben. Selbstverständlich ist es erfindungsgemäß möglich, vorgenannte olefinisch ungesättigte Verbindungen einzeln oder im Gemisch einzusetzen.

[0019] Darüber hinaus ist es auch möglich, die vorgenannten olefinisch ungesättigten Verbindungen im Gemisch mit solchen Verbindungen einzusetzen, welche das Strukturelement der allgemeinen Formel (IV)



aufweisen.

[0020] Dabei ist Q eine unpolare organische Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend lineares oder verzweigtes C_1 - bis C_{20} -Alkyl, oft C_2 - bis C_{18} -Alkyl und häufig C_3 - bis C_{14} -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, n-, i- oder neo-Pentyl, -Hexyl, -Heptyl, -Octyl, -Nonyl, -Decyl, -Undecyl, -Dodecyl, -Tridecyl oder -Tetradecyl, C_3 - bis C_{14} -Cycloalkyl, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, C_6 - bis C_{14} -Aryl, beispielsweise Phenyl, Naphthyl oder Phenanthryl sowie Alkylaryl mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, beispielsweise Benzyl.

[0021] An die unpolare Gruppe Q sind π polare Gruppen Pol gebunden. Dabei ist π eine ganze Zahl ungleich 0. Bevorzugt ist π 1, 2, 3 oder 4. Selbstverständlich kann π auch ein höherer Zahlenwert sein.

[0022] Pol ist ein polarer Rest, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Carboxyl ($-\text{CO}_2\text{H}$), Sulfonyl ($-\text{SO}_3\text{H}$), Sulfat ($-\text{OSO}_3\text{H}$), Phosphonyl ($-\text{PO}_3\text{H}$), Phosphat ($-\text{OPO}_3\text{H}_2$) sowie deren Alkalimetallsalze, insbesondere Natrium- oder Kaliumsalze, Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Magnesium- oder Calciumsalze und/oder Ammoniumsalze.

[0023] Von Pol ebenfalls umfasst sind die durch Protonierung oder Alkylierung zugänglichen Alkanolammonium-, Pyridinium-, Imidazolium-, Oxazolium-, Morpholinium-, Thiazolium-, Chinolinium-, Isochinolinium-, Tropylium-, Sulfonium-, Guanidinium- und Phosphoniumverbindungen sowie insbesondere Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel (V)



[0024] Hierbei steht R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff und lineares oder verzweigtes C₁- bis C₂₀-Alkyl, häufig C₁- bis C₁₀-Alkyl und oft C₁- bis C₅-Alkyl, wobei Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, n-, i- oder neo-Pentyl, -Hexyl, -Heptyl, -Octyl, -Nonyl, -Decyl, -Undecyl, -Dodecyl, -Tridecyl oder -Tetradecyl ist. Die korrespondierenden Anionen der vorgenannten Verbindungen sind nicht-nucleophile Anionen, wie beispielsweise Perchlorat, Sulfat, Phosphat, Nitrat und Carboxylate, wie Acetat, Trifluoracetat, Trichloracetat, Propionat, Oxalat, Citrat, Benzoat, sowie konjugierte Anionen von Organosulfonsäuren, wie zum Beispiel Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat und para-Toluolsulfonat, weiterhin Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, Tetrakis[bis(3,5-trifluormethyl)phenyl]borat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat oder Hexafluoroantimonat.

[0025] Der polare Rest Pol kann aber auch eine Gruppe der allgemeinen Formel (VI), (VII) oder (VIII)



sein, wobei

EO für eine -CH₂-CH₂-O-Gruppe,

PO für eine -CH₂-CH(CH₃)-O- oder eine -CH(CH₃)-CH₂-O-Gruppe steht und k und l für Zahlenwerte von 0 bis 50, häufig von 0 bis 30 und oft von 0 bis 15 stehen, wobei aber k und l nicht gleichzeitig 0 sind.

[0026] Weiterhin sollen in

Formel (VI) und (VII): (EO)_k ein Block aus k -CH₂-CH₂-O-Gruppen, und (PO)_l ein Block aus l -CH₂-CH(CH₃)-O- oder -CH(CH₃)-CH₂-O-Gruppen, und Formel (VIII): (EO_k/PO_l) ein Gemisch aus k -CH₂-CH₂-O-Gruppen und l -CH₂-CH(CH₃)-O- oder -CH(CH₃)-CH₂-O-Gruppen in statistischer Verteilung bedeuten.

[0027] R* steht für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁- bis C₂₀-Alkyl, oft C₁- bis C₁₀-Alkyl und häufig C₁- bis C₆-Alkyl oder -SO₃H sowie dessen entsprechendes Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Ammoniumsalz. Hierbei steht Alkyl beispielsweise für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, n-, i- oder neo-Pentyl, -Hexyl, -Heptyl, -Octyl, -Nonyl, -Decyl, -Undecyl, -Dodecyl, -Tridecyl oder -Tetradecyl, Alkalimetall beispielsweise für Natrium oder Kalium und Erdalkalimetall beispielsweise für Calcium oder Magnesium.

[0028] Als das Strukturelement der allgemeinen Formel (IV) enthaltende Verbindungen werden erfindungsgemäß insbesondere α-Olefine der allgemeinen Formel (IX)



verwendet, worin Q, Pol und π die voran angegebenen Bedeutungen haben.

[0029] Bevorzugte Olefine (IX) sind 10-Undecensäure, 3-Butensäure, 4-Pentensäure, 5-Hexensäure sowie Styrol-4-sulfonsäure.

[0030] Der Mengenanteil der das Strukturelement der allgemeinen Formel (IV) enthaltenden ethylenisch ungesättigten Verbindungen) im zu polymerisierenden Monomergemisch, bestehend aus wenigstens einer das Strukturelement der allgemeinen Formel (IV) enthaltenden ethylenisch ungesättigten Verbindung und wenigstens einer der voran genannten ethylenisch ungesättigten Verbindung beträgt 0 bis 100 Gew.-%, häufig 0,5 bis 80 Gew.-% und oft 1,0 bis 60 Gew.-% oder 2,0 bis 40 Gew.-%.

[0031] Als ethylenisch ungesättigte Verbindungen werden erfindungsgemäß insbesondere Ethen, Propen, 1-Buten, i-Buten, 1-Penten, Cyclopenten, 1-Hexen, Cyclohexen, 1-Octen und/oder Norbornen oder diese im Gemisch mit 10-Undecensäure, 3-Butensäure, 4-Pentensäure, 5-Hexensäure und/oder Styrol-4-sulfonsäure eingesetzt.

[0032] Neben den ethylenisch ungesättigten Verbindungen kann erfindungsgemäß noch Kohlenmonoxid mitverwendet werden, wodurch letztlich Polymerisatdispersionen auf Basis von Polyketonen entstehen, welche im allgemeinen aus alternierenden Strukturelementen ausgehend von geeigneten ethylenisch ungesättigten

Verbindungen einerseits und Kohlenmonoxid andererseits bestehen. Dabei empfiehlt es sich, das Mengenverhältnis zwischen der oder den ethylenisch ungesättigten Verbindungen einerseits und dem Kohlenmonoxid andererseits auf 80 mol-% bis 20 mol-%, insbesondere auf 60 mol-% bis 40 mol-% einzustellen. Für die Herstellung von Polyketonen besonders gut geeignete ethylenisch ungesättigte Verbindungen sind insbesondere unpolare ethylenisch ungesättigte Verbindungen, beispielsweise Ethylen oder α -Olefine mit 3 bis 20 C-Atomen.

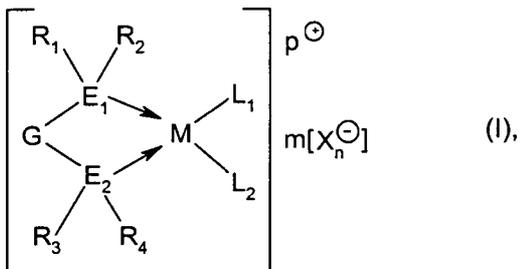
[0033] Werden nur ethylenisch ungesättigte Verbindungen einpolymerisiert, so entstehen letztlich wässrige Polymerisatdispersionen auf Basis von Polyolefinen.

[0034] Für das erfindungsgemäße Verfahren können alle diejenigen wasserunlöslichen Polymerisationskatalysatoren verwendet werden, die in der Lage sind, die vorgenannten Monomere, also die ethylenisch ungesättigten Verbindungen entweder untereinander oder aber in Verbindung mit Kohlenmonoxid zu polymerisieren.

[0035] Unter der Bezeichnung wasserunlösliche Polymerisationskatalysatoren versteht man insbesondere solche Polymerisationskatalysatoren, die eine Wasserlöslichkeit von weniger als 10^{-4} g Katalysator pro 100 g Wasser, vorzugsweise von weniger als 10^{-5} g Katalysator pro 100 g Wasser aufweisen.

[0036] Falls mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens Polymerisatdispersionen auf Basis von Polyketonen hergestellt werden sollen, so empfiehlt es sich, die Umsetzung der ethylenisch ungesättigten Verbindungen und des Kohlenmonoxids im wässrigen Medium mit Hilfe der folgenden Polymerisationskatalysators durchzuführen:

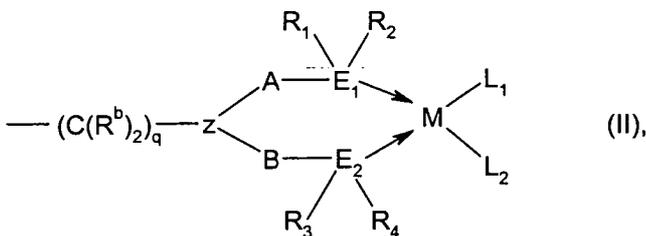
Metallkomplexe der allgemeinen Formel (I)



in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

G $-(CR_{2r}^b)_r$ oder $-(CR_{2s}^b)_s-Si(R^a)_2-(CR_{2t}^b)_t$, -A-O-B- oder -A-Z(R^5)-B- mit

R^5 Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{14} -Aryl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C_6 - bis C_{14} -Aryl, Aralkyl mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 14 C-Atomen im Arylrest, Heteroaryl, langkettige Reste mit 5 bis 30 C-Atomen in der Kette, die über polare oder geladene Endgruppen verfügen, $-N(R^b)_2$, $-Si(R^c)_3$ oder einen Rest der allgemeinen Formel (II)



in der

q eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeutet und die weiteren Substituenten in Formel (II) die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) haben,

A, B $-(CR_{2r}^b)_r$ oder $-(CR_{2s}^b)_s-Si(R^a)_2-(CR_{2t}^b)_t$ oder $-N(R^b)_-$, ein r'-, s- oder t-atomiger Bestandteil eines Ringsystems oder zusammen mit Z ein (r'+1)-, (s+1)- oder (t+1)-atomiger Bestandteil eines Heterocyclus,

R^a unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{14} -Aryl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C_6 - bis C_{14} -Aryl, Aralkyl mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,

R^b wie R^a und zusätzlich Wasserstoff und $-Si(R^c)_3$,

R^c lineares oder verzweigtes C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{14} -Aryl oder Aralkyl mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,

r 1, 2, 3 oder 4 und

r' 1 oder 2,

s, t 0, 1 oder 2, wobei $1 \leq s+t \leq 3$

Z ein Element aus der Gruppe VA des Periodensystems der Elemente

M ein Metall ausgewählt aus den Gruppen VIII B, IB oder IIB des Periodensystems der Elemente,

E¹, E² ein nichtmetallisches Element aus der Gruppe VA des Periodensystems der Elemente,

R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₄-Aryl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C₆- bis C₁₄-Aryl, Aralkyl mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 14 C-Atomen im Arylrest oder Heteroaryl,

L¹, L² formal geladene oder neutrale Liganden,

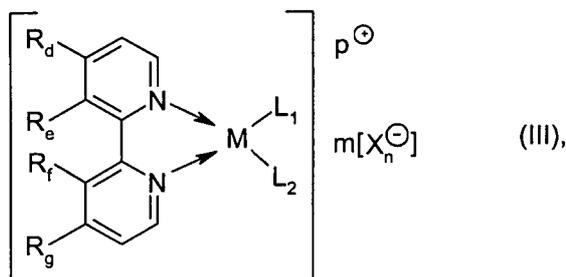
X formal ein- oder mehrwertige Anionen,

p 0, 1, 2, 3 oder 4,

m, n 0, 1, 2, 3 oder 4,

wobei $p = m \times n$,

oder eine Verbindung der allgemeinen Formel (III)



worin

R^d, R^e, R^f, R^g unabhängig voneinander für Wasserstoff, linear oder verzweigtes C₁- bis C₆-Alkyl oder

R^e und R^f zusammen für einen fünf- oder sechsgliedrigen Carbo- oder Heterocyclus stehen und die übrigen Substituenten und Indizes die unter Formel (I) angegebene Bedeutung annehmen.

[0037] Die Synthese derartiger Metallkomplexe der Formeln I, II und III ist an sich bekannt (Lindner et al. J. Organomet. Chem. 2000, 602, 173).

[0038] In Bezug auf die Herstellung der Polymerisationsdispersionen auf Basis von Polyketonen liegt den Bezeichnungen für die Gruppen des Periodensystems der Elemente die vom Chemical Abstracts Service bis 1986 verwendete Nomenklatur zugrunde (so enthält beispielsweise die Gruppe VA die Elemente N, P, As, Sb, Bi; die Gruppe IB enthält Cu, Ag, Au).

[0039] Als Metalle M der erfindungsgemäß einzusetzenden Metallkomplexe eignen sich die Metalle der Gruppen VIII B, IB und IIB des Periodensystems der Elemente, also beispielsweise neben Kupfer, Silber oder Zink, auch Eisen, Cobalt und Nickel sowie die Platinmetalle wie Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium und Platin, wobei Nickel und Palladium ganz besonders bevorzugt ist.

[0040] Als Elemente E¹ und E² der Chelatliganden kommen die nichtmetallischen Elemente der 5. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, also beispielsweise Stickstoff, Phosphor oder Arsen in Betracht. Besonders geeignet sind Stickstoff oder Phosphor, insbesondere Phosphor. Die Chelatliganden können unterschiedliche Elemente E¹ und E² enthalten, so zum Beispiel Stickstoff und Phosphor.

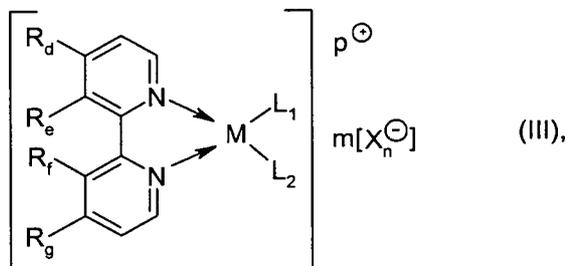
[0041] Bei der Struktureinheit G im Metallkomplex (I) handelt es sich um eine ein- oder mehratomige verbrückende Struktureinheit. Unter einer verbrückenden Struktureinheit wird grundsätzlich eine Gruppierung verstanden, die die Elemente E¹ und E² in Struktur (I) miteinander verbindet.

[0042] Unter den einatomig verbrückten Struktureinheiten sind solche mit einem verbrückenden Atom aus der Gruppe IVA des Periodensystems der Elemente, wie -C(R^b)₂- oder -Si(R^a)₂-, worin R^a unabhängig voneinander insbesondere für lineares oder verzweigtes C₁- bis C₁₀-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl, C₃- bis C₆-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl oder Cyclohexyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C₆- bis C₁₀-Aryl, beispielsweise Toly, (Trifluormethyl)phenyl, Dimethylaminophenyl, p-Methoxyphenyl oder partiell oder perhalogeniertes Phenyl, Aralkyl mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylteil und

6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, beispielsweise Benzyl, und R^b insbesondere für Wasserstoff und daneben für die vorstehend für R^a angegebenen Bedeutungen stehen, bevorzugt. R^a stellt insbesondere eine Methylgruppe, R^b insbesondere Wasserstoff dar.

[0043] Unter den mehratomig verbrückten Systemen sind die zwei- und dreiatomig verbrückten Struktureinheiten hervorzuheben, wobei letztere in der Regel bevorzugt eingesetzt werden.

[0044] Allgemein sind als Komplexe mit zweiatomig verbrückten Struktureinheiten auch Verbindungen der allgemeinen Formel (III) geeignet



worin

R^d , R^e , R^f , R^g unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettig oder verzweigtes C_1 - bis C_6 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl oder *i*-Propyl, oder

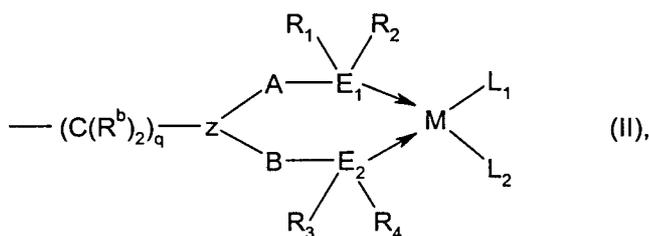
R^e und R^f zusammen für einen fünf- oder sechsgliedrigen Carbo- oder Heterocyclus stehen und die übrigen Substituenten und Indizes die unter Formel (I) angegebene allgemeine und bevorzugte Bedeutung annehmen können.

[0045] Auf zweiatomig verbrückte Struktureinheiten gehen zum Beispiel Chelatliganden wie 1,10-Phenanthrolin, 2,2'-Bipyridin oder 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin oder deren substituierte Derivate zurück.

[0046] Geeignete dreiatomig verbrückte Struktureinheiten basieren im allgemeinen auf einer Kette aus Kohlenstoffatomen, also zum Beispiel Propylen ($-CH_2CH_2CH_2-$), oder auf einer Brückeneinheit mit einem Heteroatom aus der Gruppe IVA, VA oder VIA des Periodensystems der Elemente, wie Silizium, Stickstoff, Phosphor oder Sauerstoff im Kettengerüst.

[0047] Bei vollständig aus Kohlenstoffatomen aufgebauten Brücken können die freien Valenzen durch C_1 - bis C_6 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl oder *t*-Butyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, wie Phenyl, oder durch funktionelle Gruppen wie Triorganosilyl, Dialkylamino oder Halogen substituiert sein. Geeignete substituierte Propylenbrücken sind zum Beispiel solche mit einer Methyl-, Phenyl- oder Methoxygruppe in 2-Position.

[0048] Unter den dreiatomig verbrückten Struktureinheiten mit einem Heteroatom im Kettengerüst werden vorteilhaft Verbindungen eingesetzt, in denen Z Stickstoff bedeutet (siehe oben bei Formel (I)). Der Rest R^5 an Z kann insbesondere bedeuten: Wasserstoff lineares oder verzweigtes C_1 - bis C_{10} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, *i*-Propyl oder *t*-Butyl, C_3 - bis C_6 -Cycloalkyl, wie Cyclopropyl oder Cyclohexyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, beispielsweise Phenyl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C_6 - bis C_{10} -Aryl, wie Toly, Mesityl, Aralkyl mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, Pyridyl, langkettige Reste mit 12 bis 22 C-Atomen in der Kette, die über polare oder geladene Endgruppen verfügen, wie $-SO_3^-$, $-CO_2^-$, $-CO_2R$, $-CONR_2$, Halogen, insbesondere $-F$, $-Cl$, $-Br$ oder $-I$, Hydroxy, $-OR$, Tosyl, $-NR_2$ oder $-NR_3^+$, $-NH_2$ (R steht ganz allgemein für einen Aryl- oder Alkylrest oder für Wasserstoff), Dialkylamino, zum Beispiel Dimethyl-, Dibenzyl- oder Diphenylamino, Triorganosilyl, wie Trimethyl-, Triphenyl-, Triethyl- oder *t*-Butyldiphenylsilyl oder einen Rest der allgemeinen Formel (II)



in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:
q eine ganze Zahl von 1 bis 20,

A, B $-(CR^b_2)_r-$ oder $-(CR^b_2)_s-Si(R^a)_2-(CR^b_2)_t-$ oder $-N(R^b)-$, ein r^r-, s- oder t-atomiger Bestandteil eines Ringsystems oder zusammen mit Z ein (r^r+1)-, (s+1)- oder (t+1)-atomiger Bestandteil eines Heterocyclus,
 R^a unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁- bis C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl, C₃- bis C₆-Cycloalkyl, zum Beispiel Cyclohexyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, zum Beispiel Phenyl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C₆- bis C₁₀-Aryl, wie Toly, Trifluormethylphenyl, Aminophenyl, Hydroxyphenyl, Anisyl oder Mono- oder Dichlorphenyl, Aralkyl mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, beispielsweise Benzyl,
 R^b wie R^b und zusätzlich Wasserstoff und $-Si(R^c)_3$,
 R^c lineares oder verzweigtes C₁- bis C₁₀-Alkyl, wie Methyl oder Ethyl, C₃- bis C₆-Cycloalkyl, zum Beispiel Cyclohexyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, zum Beispiel Phenyl oder Aralkyl mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, beispielsweise Benzyl, womit z.B. Trimethyl-, Triethyl-, Triphenyl- oder t-Butyldiphenylsilyl unter die Formel $-Si(R^c)_3$ fallen
 und die übrigen Substituenten und Indizes die unter Formel (I) angegebene Bedeutung haben.

[0049] Unter den mit einatomig verbrückten Liganden chelatisierten Metallkomplexen (I) sind beispielsweise jene bevorzugt, in denen M als zweiwertig positiv geladenes Palladium vorliegt, die Elemente E¹ und E² Phosphor und die verbrückende Struktureinheit G Methylen, Ethyliden, 2-Propyliden, Dimethylsilylen oder Diphenylsilylen, insbesondere Methylen bedeuten. Vorteilhafterweise weisen die einatomig verbrückten Metallkomplexe Reste R¹ bis R⁴ auf, von denen mindestens einer ein nicht-aromatischer Rest ist. Unter den aromatischen Resten sind vor allem Phenyl und Toly sowie o-, m- oder p-Anisyl hervorzuheben, unter den aliphatischen Resten sind dieses Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, n-, i- oder neo-Pentyl, -Hexyl, -Heptyl, -Octyl, -Nonyl, -Decyl, -Undecyl, -Dodecyl, -Tridecyl oder -Tetradecyl.

[0050] Besonders bevorzugt sind Metallkomplexe (I), die über eine dreiatomige Verbrückung verfügen. Hierunter fallen zum Beispiel Verbindungen, in denen die Elemente E¹ und E² durch eine Propyleneinheit $(-CH_2CH_2CH_2-)$ verbunden werden und die weiteren Substituenten in Formel (I) die folgenden Bedeutung haben:

M Palladium oder Nickel, insbesondere Palladium,

E¹, E² Phosphor oder Stickstoff, insbesondere Phosphor,

R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C₁- bis C₂₀-Alkyl, häufig C₁- bis C₁₀-Alkyl und oft C₁- bis C₅-Alkyl, wobei Alkyl beispielsweise für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, n-, i- oder neo-Pentyl, -Hexyl, -Heptyl, -Octyl, -Nonyl, -Decyl, -Undecyl, -Dodecyl, -Tridecyl oder -Tetradecyl steht, substituiertes und unsubstituiertes C₃- bis C₆-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclohexyl oder 1-Methylcyclohexyl, insbesondere Cyclohexyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C₆- bis C₁₀-Aryl, wie lineares oder verzweigtes C₁- bis C₆-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl, t-Butyl, partiell oder perhalogeniertes C₁- bis C₆-Alkyl, beispielsweise Trifluormethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, Triorganosilyl, wie Trimethylsilyl, Triethylsilyl oder t-Butyldiphenylsilyl, Amino, beispielsweise Dimethylamino, Diethylamino oder Di-i-propylamino, Alkoxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy oder t-Butoxy, oder Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, Aralkyl mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, beispielsweise Benzyl, oder Heteroaryl, wie Pyridyl,

L¹, L² Acetonitril, Acetylaceton, Trifluoracetat, Benzonnitril, Tetrahydrofuran, Diethylether, Acetat, Tosylat oder Wasser, sowie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Phenyl oder Benzyl,

X Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Pentafluorbenzoat, Trifluormethansulfonat, Trifluoracetat, Perchlorat, p-Toluolsulfonat oder Tetraarylborate wie Tetrakis(pentafluorphenyl)borat oder Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat,

p 0, 1, 2, 3 oder 4,

m, n 0, 1, 2, 3 oder 4,

wobei $p = m \times n$.

[0051] Beispiele für bevorzugte propylenverbrückte Metallkomplexe sind

[1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]-,

[1,3-Bis(di(2-methoxyphenyl)phosphino)propan]-,

[1,3-Bis(dimethylphosphino)propan]-,

[1,3-Bis(diethylphosphino)propan]-,

[1,3-Bis(di(n-propyl)phosphino)propan]-,

[1,3-Bis(di(iso-propyl)phosphino)propan]-,

[1,3-Bis(di(n-butyl)phosphino)propan]-,

[1,3-Bis(di(2-methoxyphenyl)phosphino)-2,2-diethyl-propan]-,

[1,3-Bis(di(n-pentyl)phosphino)propan]-,
 [1,3-Bis(di(n-hexyl)phosphino)propan]-,
 [1,3-Bis(di(iso-hexyl)phosphino)propan]-,
 [1,3-Bis(di(neo-hexyl)phosphino)propan]-,
 [1,3-Bis(di(n-heptyl)phosphino)propan]-,
 [1,3-Bis(di(3-(cyclopentyl)propyl)phosphino)propan]-,
 [1,3-Bis(di(n-octyl)phosphino)propan]-,
 [1,3-Bis(di(n-nonyl)phosphino)propan]-,
 [1,3-Bis(di(n-decyl)phosphino)propan]-,
 [1,3-Bis(di(n-dodecyl)phosphino)propan]-,
 [1,3-Bis(di(n-tetradecyl)phosphino)propan]-,
 (1,3-Bis(di(3-(cyclohexyl)propyl)phosphino)propan]- oder [1,3-Bis(di(n-hexadecyl)phosphino)propan]-palladium-(II)-acetat.

[0052] Weitere bevorzugte Metallkomplexe weisen zweizählige Liganden auf, welche Bipyridinstrukturen enthalten.

[0053] Unter den dreiatomig verbrückten Metallkomplexen (I) sind jene mit einer verbrückenden Struktureinheit -A-N(R⁵)-B- ebenfalls bevorzugt. Die Substituenten und Indizes in diesen Metallkomplexen (I) nehmen dabei vorteilhafterweise die folgende Bedeutung an:

M Palladium oder Nickel, insbesondere Palladium,

E¹, E² Phosphor oder Stickstoff, insbesondere Phosphor,

R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C₁- bis C₂₀-Alkyl, häufig C₁- bis C₁₀-Alkyl und oft C₁- bis C₅-Alkyl, wobei Alkyl beispielsweise für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, n-, i- oder neo-Pentyl, -Hexyl, -Heptyl, -Octyl, -Nonyl, -Decyl, -Undecyl, -Dodecyl, -Tridecyl oder -Tetradecyl steht, substituiertes und unsubstituiertes C₃- bis C₆-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclohexyl oder 1-Methylcyclohexyl, insbesondere Cyclohexyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C₆- bis C₁₀-Aryl, wie lineares oder verzweigtes C₁- bis C₆-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl, t-Butyl, partiell oder perhalogeniertes C₁- bis C₆-Alkyl, beispielsweise Trifluormethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, Triorganosilyl, wie Trimethylsilyl, Triethylsilyl oder t-Butyldiphenylsilyl, Amino, beispielsweise Dimethylamino, Diethylamino oder Di-i-propylamino, Alkoxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy oder t-Butoxy, oder Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, Aralkyl mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, beispielsweise Benzyl, oder Heteroaryl, wie Pyridyl,

L¹, L² Acetonitril, Benzonitril, Aceton, Acetylaceton, Diethylether, Tetrahydrofuran, Acetat, Trifluoracetat oder Benzoat, sowie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Phenyl oder Benzyl,

X p-Toluolsulfonat, Methylsulfonat, Trifluormethansulfonat, Perchlorat, Acetat, Trifluoracetat, Tetrafluorborat, Tetraphenylborat, Hexafluorophosphat, Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat,

A, B -(CR^b)_r- mit r' gleich 1 oder 2, insbesondere 1, und R^b wie unter Formel II beschrieben, insbesondere Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

p 0, 1, 2, 3 oder 4,

m, n 0, 1, 2, 3 oder 4,

wobei p = m × n.

[0054] Die bevorzugten Reste R⁵ entsprechen den bereits weiter oben genannten.

[0055] Beispiele hierfür sind

[N,N-Bis(di(2-methoxyphenyl)phosphinomethyl)phenylamin]-palladium(II)-acetat, [N,N-Bis(diphenylphosphinomethyl)t-butylamin]-palladium(II)-acetat, [N,N-Bis(di(2-methoxy)phenylphosphinomethyl)t-butylamin]-palladium(II)-acetat.

[0056] Weitere Beispiele für besonders bevorzugte Metallkomplexe (I) sind

Bis(Acetonitril)[N,N-Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylamin]-,
 Bis(Acetonitril)[N,N-Bis(di(2-methoxyphenyl)phosphinomethyl)phenylamin]-,
 Bis(Acetonitril)[N,N-Bis(diphenylphosphinomethyl)t-butylamin]-,
 Bis(Acetonitril)[N,N-Bis(di(2-methoxy)phenylphosphinomethyl)t-butylamin]-,
 Bis(Acetonitril)[1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]-,
 Bis(Acetonitril)[1,3-Bis(di(2-methoxyphenyl)phosphino)propan]-,
 Bis(Acetonitril)[1,3-Bis(dimethylphosphino)propan]-,

Bis(Acetonitril)(1,3-Bis(diethylphosphino)propan]-,
 Bis(Acetonitril)[1,3-Bis(di(n-propyl)phosphino)propan]-,
 Bis(Acetonitril)(1,3-Bis(di(iso-propyl)phosphino)propan]-,
 Bis(Acetonitril)(1,3-Bis(di(n-butyl)phosphino)propan]-,
 Bis(Acetonitril)[1,3-Bis(di(n-pentyl)phosphino)propan]-,
 Bis(Acetonitril)(1,3-Bis(di(n-hexyl)phosphino)propan]-,
 Bis(Acetonitril)[1,3-Bis(di(iso-hexyl)phosphino)propan]-,
 Bis(Acetonitril)(1,3-Bis(di(neo-hexyl)phosphino)propan]-,
 Bis(Acetonitril)[1,3-Bis(di(n-heptyl)phosphino)propan]-,
 Bis(Acetonitril)[1,3-Bis(di(3-(cyclopentyl)propyl)phosphino)propan]-,
 Bis(Acetonitril)[1,3-Bis(di(n-octyl)phosphino)propan]-,
 Bis(Acetonitril)[1,3-Bis(di(n-nonyl)phosphino)propan]-,
 Bis(Acetonitril)[1,3-Bis(di(n-decyl)phosphino)propan]-,
 Bis(Acetonitril)[1,3-Bis(di(n-dodecyl)phosphino)propan]-,
 Bis(Acetonitril)[1,3-Bis(di(n-tetradecyl)phosphino)propan]-,
 Bis(Acetonitril)[1,3-Bis(di(3-(cyclohexyl)propyl)phosphino)propan]- oder
 Bis(Acetonitril)[1,3-Bis(di(n-hexadecyl)phosphino)propan]-palladium-(II)-bis(tetrafluoroborat) und die entsprechenden -bis(perchlorate), -bis(tetraphenylborate) oder -bis(tetrakis(tris(2,4,6-trifluormethyl)phenyl)borate) sowie die entsprechenden Komplexe, in denen die Bis(Acetonitril)-Einheit durch eine Bis(Tetrahydrofuran)- oder eine Bis(Aqua)-Einheit ersetzt ist.

[0057] Sofern die eingesetzten Metallkomplexe positiv geladen sind, kommen als nichtkoordinierende Gegenionen insbesondere BF_4^- , SO_4^{2-} , Trifluoressigsäure, Nitrat, Perchlorat, Tosylat, Trifluormethansulfonat oder Methansulfonat in Frage.

[0058] In einem bevorzugten Verfahren werden die vorgenannten Metallkomplexe in Gegenwart von Säuren, welche man auch als sogenannte Aktivatoren bezeichnet, eingesetzt.

[0059] Als Aktivatorverbindungen kommen sowohl mineralische Protonensäuren als auch Lewis-Säuren in Frage. Geeignet als Protonensäuren sind zum Beispiel Schwefelsäure, Salpetersäure, Borsäure, Tetrafluorborosäure, Perchlorsäure, p-Toluolsulfonsäure, Trifluoressigsäure, Trifluormethansulfonsäure oder Methansulfonsäure. Bevorzugt wird auf p-Toluolsulfonsäure und Tetrafluorborosäure zurückgegriffen. Als Lewis-Säuren kommen beispielsweise Borverbindungen, wie Triphenylboran, Tris(pentafluorphenyl)boran, Tris(p-chlorphenyl)boran oder Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)boran oder Aluminium-, Zink-, Antimon- oder Titanverbindungen mit lewischem Charakter in Frage. Es können auch Mischungen von Protonensäuren bzw. Lewis-Säuren sowie Protonen- und Lewis-Säuren im Gemisch eingesetzt werden.

[0060] Das molare Verhältnis von optional eingesetzter Säure zu Metallkomplex, bezogen auf die Menge an Metall M, liegt im allgemeinen im Bereich von 60:1 bis 1:1, häufig von 25:1 bis 2:1 und oft von 12:1 bis 3:1.

[0061] In einem ebenfalls bevorzugten Verfahren werden die vorgenannten Metallkomplexe gemeinsam mit den Säuren in Gegenwart von organischen Hydroxyverbindungen eingesetzt.

[0062] Geeignete organische Hydroxyverbindungen sind alle niedermolekularen organischen Stoffe ($M_w \leq 500$), die eine oder mehrere Hydroxylgruppen besitzen. Bevorzugt sind niedere Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-Butanol, s-Butanol oder t-Butanol. Außerdem können aromatische Hydroxyverbindungen, wie z.B. Phenol, eingesetzt werden. Ebenfalls geeignet sind z.B. Zucker, wie Fructose, Glucose oder Lactose. Weiterhin geeignet sind Polyalkohole, wie Ethylenglykol, Glycerin oder auch Polyvinylalkohol. Selbstverständlich können auch Mischungen mehrerer Hydroxyverbindungen eingesetzt werden.

[0063] Das molare Verhältnis von optional eingesetzter Hydroxyverbindung zu Metallkomplex, bezogen auf die Menge an Metall M, liegt im allgemeinen im Bereich von 0 bis 100000, oft von 500 bis 50000 und häufig von 1000 bis 10000.

[0064] Generell können die Metalle M in den Komplexen formal ungeladen, formal einfach positiv oder vorzugsweise formal zweifach positiv geladen vorliegen.

[0065] Geeignete formal geladene anionische Liganden L^1 , L^2 sind Hydrid, Sulfate, Phosphate oder Nitrate. Des Weiteren sind geeignet Carboxylate oder Salze organischer Sulfonsäuren wie Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat oder p-Toluolsulfonat. Unter den Salzen organischer Sulfonsäuren ist p-Toluolsulfonat bevorzugt.

Als formal geladene Liganden L^1 , L^2 sind Carboxylate, bevorzugt C_1 - bis C_{20} -Carboxylate und insbesondere C_1 - bis C_7 -Carboxylate, also z.B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Oxalat, Citrat oder Benzoat bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Acetat.

[0066] Geeignete formal geladene organische Liganden L^1 , L^2 sind auch C_1 - bis C_{20} -aliphatische Reste, C_3 - bis C_{14} -cycloaliphatische Reste, C_1 - bis C_{20} -Arylalkylreste mit C_6 - bis C_{14} -Arylresten und C_1 - bis C_6 -Alkylresten sowie C_6 - bis C_{14} -aromatische Reste, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, t-Butyl, n-, i-Pentyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl und aliphatisch oder aromatisch substituierte Phenylreste.

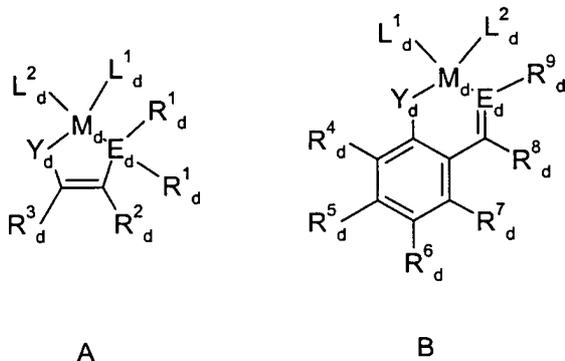
[0067] Als formal ungeladene Liganden L^1 , L^2 sind generell Lewisbasen geeignet, also Verbindungen mit mindestens einem freien Elektronenpaar. Besonders gut geeignet sind Lewisbasen, deren freies Elektronenpaar oder deren freie Elektronenpaare sich an einem Stickstoff- oder Sauerstoffatom befinden, also beispielsweise Nitrile, R-CN, Ketone, Ether, Alkohole oder Wasser. Vorzugsweise verwendet man C_1 - bis C_{10} -Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Benzonnitril oder C_2 - bis C_{10} -Ketone wie Aceton, Acetylaceton oder aber C_2 - bis C_{10} -Ether, wie Dimethylether, Diethylether, Tetrahydrofuran. Insbesondere verwendet man Acetonitril, Tetrahydrofuran oder Wasser.

[0068] Grundsätzlich können die Liganden L^1 und L^2 in jeder beliebigen Ligandkombination vorliegen, d.h. die Metallkomplexe (I) oder (III) bzw. der Rest gemäß Formel (II) können zum Beispiel einen Nitrat- und einen Acetatrest, einen p-Toluolsulfonat- und einen Acetatrest oder einen Nitrat- und einen formal geladenen organischen Liganden wie Methyl enthalten. Bevorzugt liegen in den Metallkomplexen L^1 und L^2 als identische Liganden vor.

[0069] Je nach formaler Ladung des das Metall M enthaltenden Komplexfragments enthalten die Metallkomplexe Anionen X. Ist das M-enthaltende Komplexfragment jedoch formal ungeladen, so enthält der erfindungsgemäße Komplex gemäß Formel (I) oder (III) kein Anion X. Vorteilhafterweise werden Anionen X eingesetzt, die möglichst wenig nucleophil sind, d.h. eine möglichst geringe Tendenz haben, mit dem Zentralmetall M eine starke Wechselwirkung, ob ionisch, koordinativ oder kovalent, einzugehen.

[0070] Geeignete Anionen X sind beispielsweise Perchlorat, Sulfat, Phosphat, Nitrat und Carboxylate, wie beispielsweise Acetat, Trifluoracetat, Trichloracetat, Propionat, Oxalat, Citrat, Benzoat, sowie konjugierte Anionen von Organosulfonsäuren wie zum Beispiel Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat und p-Toluolsulfonat, weiterhin Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, Tetrakis[bis(3,5-trifluormethyl)phenyl]borat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat oder Hexafluoroantimonat. Vorzugsweise verwendet man Perchlorat, Trifluoracetat, Sulfonate wie Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat, p-Toluolsulfonat, Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat und insbesondere Trifluormethylsulfonat, Trifluoracetat, Perchlorat oder p-Toluolsulfonat.

[0071] Falls mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens Polymerisattdispersionen auf Basis von Polyolefinen hergestellt werden sollen, so empfiehlt es sich, die Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Verbindungen im wässrigen Medium mit Hilfe des folgenden Polymerisationskatalysators durchzuführen: Komplexverbindungen der allgemeinen Formel A oder B oder einem Gemisch dieser Komplexverbindungen A und B



wobei die Reste wie folgt definiert sind:

M_d ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente (gemäß der ab 1987 verwendeten Nomenklatur), vorzugsweise Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Palladium,

L_d^1 Phosphane $(R_d^{16})_xPH_{3-x}$ oder Amine $(R_d^{16})_xNH_{3-x}$ mit gleichen oder verschiedenen Resten R_d^{16} , Ether $(R_d^{16})_2O$, H_2O , Alkoholen $(R_d^{16})OH$, Pyridin, Pyridinderivate der Formel $C_5H_{5-x}(R_d^{16})_xN$, CO, C_1 - C_{12} -Alkylnitrile,

C_6-C_{14} -Arylnitrile oder ethylenisch ungesättigten Doppelbindungssystemen, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet,

L_d^2 Halogenidionen, Amidionen R_dhNH_{2-h} , wobei h eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, und weiterhin C_1-C_6 -Alkylanionen, Allylanionen, Benzylanionen oder Arylanionen, wobei L_d^1 und L_d^2 miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft sein können,

E_d Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon,

X_d $-SO_3^-$, $-O-PO_3^{2-}$, $NH(R_d^{15})_2^+$, $N(R_d^{15})_3^+$ oder $-(OCH_2CH_2)_nOH$,

n eine ganze Zahl von 0 bis 15,

Y_d Sauerstoff, Schwefel, $N-R_d^{10}$ oder $P-R_d^{10}$,

R_d^1 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkylgruppen, C_7-C_{13} -Aralkylresten und C_6-C_{14} -Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X_d ,

R_d^2 und R_d^3 Wasserstoff, hydrophile Gruppen X_d ,

C_1-C_{12} -Alkyl, wobei die Alkylgruppen verzweigt oder unverzweigt sein können,

C_1-C_{12} -Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C_1-C_{12} -Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X_d , C_1-C_{12} -Alkoxygruppen oder C_1-C_{12} -Thioethergruppen,

C_7-C_{13} -Aralkyl,

C_3-C_{12} -Cycloalkyl,

C_3-C_{12} -Cycloalkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C_1-C_{12} -Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X_d , C_1-C_{12} -Alkoxygruppen oder C_1-C_{12} -Thioethergruppen,

C_6-C_{14} -Aryl,

C_6-C_{14} -Aryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere C_1-C_{12} -Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X_d , ein- oder mehrfach halogenierte C_1-C_{12} -Alkylgruppen, C_1-C_{12} -Alkoxygruppen, Silyloxygruppen $O-SiR_d^{10}R_d^{11}R_d^{12}$, Aminogruppen $NR_d^{13}R_d^{14}$ oder C_1-C_{12} -Thioethergruppen,

C_1-C_{12} -Alkoxygruppen,

Silyloxygruppen $OSiR_d^{10}R_d^{11}R_d^{12}$,

Halogene

oder Aminogruppen $NR_d^{13}R_d^{14}$,

wobei die Reste R_d^2 und R_d^3 miteinander einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können,

und wobei

mindestens ein Rest R_d^1 , R_d^2 oder R_d^3 eine hydrophile Gruppe X_d trägt;

R_d^4 bis R_d^7 Wasserstoff,

hydrophile Gruppen X_d ,

C_1-C_{12} -Alkyl, wobei die Alkylgruppen verzweigt oder unverzweigt sein können,

C_1-C_{12} -Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C_1-C_{12} -Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X_d , C_1-C_{12} -Alkoxygruppen oder C_1-C_{12} -Thioethergruppen,

C_7-C_{13} -Aralkyl,

C_3-C_{12} -Cycloalkyl,

C_3-C_{12} -Cycloalkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch

C_1-C_{12} -Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X_d , C_1-C_{12} -Alkoxygruppen oder C_1-C_{12} -Thioethergruppen,

C_6-C_{14} -Aryl,

C_6-C_{14} -Aryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere C_1-C_{12} -Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X_d , ein- oder mehrfach halogenierte C_1-C_{12} -Alkylgruppen, C_1-C_{12} -Alkoxygruppen, Silyloxygruppen $O-SiR_d^{10}R_d^{11}R_d^{12}$, Aminogruppen $NR_d^{13}R_d^{14}$ oder C_1-C_{12} -Thioethergruppen,

C_1-C_{12} -Alkoxygruppen,

Silyloxygruppen $OSiR_d^{10}R_d^{11}R_d^{12}$,

Halogene,

NO_2 -Gruppen

oder Aminogruppen $NR_d^{13}R_d^{14}$,

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R_d^4 bis R_d^7 miteinander einen gesättigten oder ungesättigten 5-8-gliedrigen Ring bilden können,

R_d^8 und R_d^9 Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkylgruppen, C_7-C_{13} -Aralkylgruppen und C_6-C_{14} -Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X_d ,

R_d^{10} bis R_d^{15} Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkylgruppen, die ihrerseits mit $O(C_1-C_6-Alkyl)$ oder $N(C_1-C_6-Alkyl)_2$ -Gruppen substituiert sein können, C_3-C_{12} -Cycloalkylgruppen, C_7-C_{13} -Aralkylresten und C_6-C_{14} -Arylgruppen;

R_d^{16} Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkylgruppen, die ihrerseits mit $O(C_1-C_6-Alkyl)$ oder $N(C_1-C_6-Alkyl)_2$ -Gruppen substituiert sein können,

C_3-C_{12} -Cycloalkylgruppen, C_7-C_{13} -Aralkylresten und C_6-C_{14} -Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X_d .

[0072] In einer bevorzugten Ausführungsform sind dabei L¹d und L²d durch eine oder mehrere kovalente Bindungen miteinander verknüpft. Beispiele für derartige Liganden sind 1,5-Cyclooctadienyl-Liganden („COD“), 1,6-Cyclodeceny-Liganden oder 1,5,9-alltrans-Cyclododecatrienyl-Liganden.

[0073] Derartige Komplexverbindungen der allgemeinen Formel A oder B, ihre Herstellung, ihre speziellen Ausgestaltungen und besonders geeignete Vertreter dieser Komplexverbindungen sind im Detail in der WO 01/44325 beschrieben, auf deren Offenbarungsgehalt hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

[0074] Die Verbindungen A und B können in einem Verhältnis von 0 : 100 bis 100 : 0 mol-% eingesetzt werden. Bevorzugte Ausführungsformen sind 0 : 100 mol-%, 10 : 90 mol-%, 50 : 50 mol-%, 90 : 10 mol-% und 100 : 0 mol-%.

[0075] Zahlreiche Komplexe der allgemeinen Formel A oder B sind für sich polymerisationsinaktiv. Sie benötigen einen Aktivator, der nach gängiger Vorstellung den Liganden L¹d abstrahiert. Bei dem Aktivator kann es sich um Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels handeln.

[0076] Bevorzugte, kommerziell bei Aldrich erhältliche Nickel-(Olefin)_y Komplexe sind Ni(C₂H₄)₃, Ni(1,5-Cyclooctadien)₂ „Ni(COD)₂“, Ni(1,6-Cyclodecadien)₂, oder Ni(1,5,9-all-trans-Cyclododecatrien)₂. Besonders bevorzugt ist Ni(COD)₂.

[0077] Besonders geeignet sind gemischte Ethylen/1,3-Dicarbonylkomplexe des Rhodiums, beispielsweise Rhodium-Acetylacetonat-Ethylen Rh(acac)(CH₂=CH₂)₂, Rhodium-Benzoylacetonat-Ethylen Rh(C₆H₅-CO-CH-CO-CH₃)(CH₂=CH₂)₂ oder Rh(C₆H₅-CO-CH-CO-C₆H₅)(CH₂=CH₂)₂. Am besten geeignet ist Rh(acac)(CH₂=CH₂)₂. Diese Verbindung lässt sich nach der Rezeptur von R. Cramer aus Inorg. Synth. 1974, 15, 14 synthetisieren.

[0078] Einige Komplexe der allgemeinen Formel A oder B lassen sich durch Ethylen aktivieren. Die Leichtigkeit der Aktivierungsreaktion hängt entscheidend von der Natur des Liganden L¹d ab. So konnte gezeigt werden, dass für den Fall, dass L¹d ein Tetramethylethylen-diamin-Ligand ist, kein Aktivator erforderlich ist.

[0079] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Dispergiermittel können Emulgatoren oder Schutzkolloide sein.

[0080] Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyalkylenglykole, Alkalimetallsalze von Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren, Gelatinederivate oder Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder 4-Styrolsulfonsäure enthaltende Copolymerisate und deren Alkalimetallsalze aber auch N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Acrylamid, Methacrylamid, amingruppentragende Acrylate, Methacrylate, Acrylamide und/oder Methacrylamide enthaltende Homo- und Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420.

[0081] Es empfiehlt sich, das erfindungsgemäße Verfahren in der Weise auszugestalten, dass möglichst oberhalb der sogenannten kritischen Micellenkonzentration gearbeitet wird. Darunter versteht man die Emulgatorkonzentration, ab der sich in der wässrigen Lösung Micellen bilden. Auf diese Weise ist es möglich, den Polymerisationskatalysator in eine Emulgatormicelle zu laden, wo dieser dann die angebotenen Monomere zu Polymerisaten umsetzt.

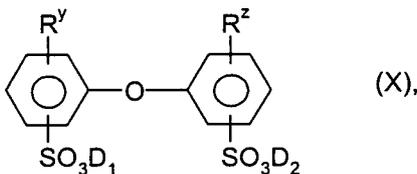
[0082] Selbstverständlich können auch Gemische aus Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren eingesetzt werden. Häufig werden als Dispergiermittel ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 1000 liegen. Sie können sowohl anionischer, kationischer oder nichtionischer Natur sein. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Im allgemeinen sind anionische Emulgatoren untereinander und mit nichtionischen Emulgatoren verträglich. Desgleichen gilt auch für kationische Emulgatoren, während anionische und kationische Emulgatoren meistens nicht miteinander verträglich sind. Eine Übersicht geeigneter Emulgatoren findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 192 bis 208.

[0083] Erfindungsgemäß werden als Dispergiermittel insbesondere anionische, kationische und/oder nichtionische Emulgatoren eingesetzt.

[0084] Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₂) sowie ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C₈ bis C₃₈). Beispiele hierfür sind die Lutensol[®] A-Marken (C₁₂C₁₄-Fettalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 8), Lutensol[®] AO-Marken (C₁₃C₁₅-Oxoalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 30), Lutensol[®] AT-Marken (C₁₆C₁₈-Fettalkoholethoxylate, EO-Grad: 11 bis 80), Lutensol[®] ON-Marken (C₁₀-Oxoalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 11) und die Lutensol[®] TO-Marken (C₁₃-Oxoalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 20) der Fa. BASF AG.

[0085] Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₂), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉ bis C₁₈).

[0086] Als weitere anionische Emulgatoren haben sich ferner Verbindungen der allgemeinen Formel (X)



worin R^y und R^z H-Atome oder C₄- bis C₂₄-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig H-Atome sind, und D¹ und D² Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können, erwiesen. In der allgemeinen Formel (X) bedeuten R^y und R^z bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen oder Wasserstoff, wobei R^y und R^z nicht beide gleichzeitig H-Atome sind. D¹ und D² sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammonium, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen (X), in denen D¹ und D² Natrium, R^y ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R^z ein H-Atom oder R^y ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, wie beispielsweise Dowfax[®] 2A1 (Marke der Dow Chemical Company). Die Verbindungen (X) sind allgemein bekannt, z.B. aus US-A 4 269 749, und im Handel erhältlich.

[0087] Geeignete kationenaktive Emulgatoren sind in der Regel einen C₆- bis C₁₈-Alkyl-, -Alkylaryl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliumsalze, Oxazoliumsalze, Morpholiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Sulfat, die Sulfate oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumsulfat, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumsulfat, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumsulfat, N-Octyl-N,N,N-trimethylammoniumsulfat, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumsulfat sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)ethylendiamindsulfat, ethoxyliertes Talgfettalkyl-N-methylammoniumsulfat und ethoxyliertes Oleylamin (beispielsweise Uniperol[®] AC der Fa. BASF AG, ca. 12 Ethylenoxideinheiten). Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989. Wesentlich ist, dass die anionischen Gegengruppen möglichst gering nucleophil sind, wie beispielsweise Perchlorat, Sulfat, Phosphat, Nitrat und Carboxylate, wie beispielsweise Acetat, Trifluoracetat, Trichloracetat, Propionat, Oxalat, Citrat, Benzoat, sowie konjugierte Anionen von Organosulfonsäuren, wie zum Beispiel Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat und para-Toluolsulfonat, weiterhin Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, Tetrakis[bis(3,5-trifluormethyl)phenyl]borat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat oder Hexafluoroantimonat.

[0088] Die als Dispergiermittel bevorzugt eingesetzten Emulgatoren werden vorteilhaft in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,01 bis 7 Gew.-Teilen, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile der olefinisch ungesättigten Verbindungen, eingesetzt. Dabei wird die Emulgatormenge häufig so gewählt, dass innerhalb der wässrigen Phase die kritische Micellbildungskonzentration der verwendeten Emulgatoren im wesentlichen nicht überschritten wird.

[0089] Die Gesamtmenge der als Dispergiermittel zusätzlich oder stattdessen eingesetzten Schutzkolloide beträgt oft 0,1 bis 10 Gew.-Teile und häufig 0,2 bis 7 Gew.-Teile, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile der olefinisch ungesättigten Verbindungen.

[0090] Im erfindungsgemäßen Verfahren können optional auch gering in Wasser lösliche organische Lösemittel eingesetzt werden. Geeignete Lösemittel sind flüssige aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 30 C-Atomen, wie beispielsweise n-Pentan und Isomere, Cyclopentan, n-Hexan und Isomere, Cyclohexan, n-Heptan und Isomere, n-Octan und Isomere, n-Nonan und Isomere, n-Decan und Isomere, n-Dodecan und Isomere, n-Tetradecan und Isomere, n-Hexadecan und Isomere, n-Octadecan und Isomere, Eicosan, Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Cumol, o-, m- oder p-Xylol, Mesitylen, sowie allgemein Kohlenwasserstoffgemische im Siedebereich von 30 bis 250°C. Ebenfalls einsetzbar sind Hydroxyverbindungen, wie gesättigte und ungesättigte Fettalkohole mit 10 bis 32 C-Atomen, beispielsweise n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol und deren Isomeren oder Cetylalkohol, Cerylalkohol oder Myricylalkohol (Gemisch aus C₃₀- und C₃₁-Alkoholen) Ester, wie beispielsweise Fettsäureester mit 10 bis 32 C-Atomen im Säureteil und 1 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil oder Ester aus Carbonsäuren und Fettalkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen im Carbonsäureteil und 10 bis 32 C-Atomen im Alkoholteil. Selbstverständlich ist es auch möglich, Gemische vorgenannter Lösemittel einzusetzen.

[0091] Die Lösemittelgesamtmenge beträgt bis zu 15 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,001 bis 10 Gew.-Teilen und insbesondere bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser.

[0092] Lösemittel werden insbesondere dann eingesetzt, wenn die olefinisch ungesättigten Verbindungen unter Reaktionsbedingungen (Druck/Temperatur) gasförmig sind, wie dies beispielsweise bei Ethen, Propen, 1-Buten und/oder i-Buten der Fall ist.

[0093] Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst eine Lösung eines oder mehrerer der vorstehend beschriebenen Dispergiermittel in Wasser herstellt und danach den wasserunlöslichen Polymerisationskatalysator in die wässrige Lösung des Dispergiermittels einbringt.

[0094] Der wasserunlösliche Polymerisationskatalysator kann dabei entweder in fester Form oder vermengt mit einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel oder aber vermengt mit einer selbstdispergierenden ethylenisch ungesättigten Verbindung in die wässrige Lösung des Dispergiermittels eingebracht werden.

[0095] Falls der wasserunlösliche Polymerisationskatalysator als fester oder öliges Metallkomplex in die wässrige Lösung des Dispergiermittels eingebracht wird, empfiehlt es sich, dies bei Temperaturen von 0 bis 100°C, insbesondere von 20 bis 80°C und besonders bevorzugt bei 40 bis 60°C durchzuführen.

[0096] Es ist auch möglich, den wasserunlöslichen Polymerisationskatalysator vor oder während des mechanischen Energieeintrages durch Umsetzung der entsprechenden Metallsalze mit den entsprechenden Liganden herzustellen (in-situ Herstellung).

[0097] Weiterhin kann der wasserunlösliche Polymerisationskatalysator vermengt mit einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel in die wässrige Lösung des Dispergiermittels eingebracht werden. Hierfür geeignete Lösungsmittel weisen eine Löslichkeit im wässrigen Reaktionsmedium von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 70 Gew.-%, insbesondere von mindestens 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösemittelmenge, auf. Hierfür geeignete, mit Wasser mischbare Lösungsmittel sind u.a. Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, Butenol oder aber Polyethylenglykole, Aceton oder aber Tetrahydrofuran.

[0098] Darüber hinaus kann der wasserunlösliche Polymerisationskatalysator auch vermengt mit einer selbstdispergierenden, ethylenisch ungesättigten Verbindung in die wässrige Lösung des Dispergiermittels eingebracht werden. Hierfür geeignete selbstdispergierende, ethylenisch ungesättigte Verbindungen sind u.a. 10-Undecensäure, 3-Butensäure, 4-Pentensäure, 5-Hexensäure oder Styrol-4-sulfonsäure, oder 1-Butenol, 1-Pentenol, 1-Hexenol oder mit 1-20 Eo-Einheiten ethoxyliertes 1-Butenol, 1-Pentenol, 1-Hexenol.

[0099] Im Anschluß daran erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Dispergierung des wasserunlöslichen Polymerisationskatalysators durch mechanischen Energieeintrag, vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 100°C, insbesondere von 20 bis 80°C. Der mechanische Energieeintrag wird vorzugsweise mit Hilfe geeigneter Scherapparaturen, Homogenisatoren, Ultraschalleinheiten (Sonotroden) oder Rührvorrichtungen vorgenommen. Hierbei ist es auch möglich, mit Hilfe geeigneter Homogenisatoren, Ultraschalleinheiten oder anderer scherender Apparate aus der zunächst vorliegenden wässrigen Makroemulsion eine wässrige Miniemulsion herzustellen.

[0100] Die allgemeine Herstellung von wässrigen Miniemulsionen aus wässrigen Makroemulsionen ist dem

Fachmann bekannt (vgl. P.L. Tang, E.D. Sudol, C.A. Silebi und M.S. El-Aasser in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 43, S. 1059 bis 1066 [1991]).

[0101] Zu diesem Zweck können beispielsweise Hochdruckhomogenisatoren angewendet werden. Die Feinverteilung der Komponenten wird in diesen Maschinen durch einen hohen lokalen Energieeintrag erzielt. Zwei Varianten haben sich diesbezüglich besonders bewährt.

[0102] Bei der ersten Variante wird die wässrige Makroemulsion über eine Kolbenpumpe auf über 1000 bar verdichtet und anschließend durch einen engen Spalt entspannt. Die Wirkung beruht hier auf einem Zusammenspiel von hohen Scher- und Druckgradienten und Kavitation im Spalt. Ein Beispiel für einen Hochdruckhomogenisator, der nach diesem Prinzip funktioniert, ist der Niro-Soavi Hochdruckhomogenisator Typ NS1001L Panda.

[0103] Bei der zweiten Variante wird die verdichtete wässrige Makroemulsion über zwei gegeneinander gerichtete Düsen in eine Mischkammer entspannt. Die Feinverteilungswirkung ist hier vor allem von den hydrodynamischen Verhältnissen in der Mischkammer abhängig. Ein Beispiel für diesen Homogenisatortyp ist der Microfluidizer Typ M 120 E der Microfluidics Corp. In diesem Hochdruckhomogenisator wird die wässrige Makroemulsion mittels einer pneumatisch betriebenen Kolbenpumpe auf Drücke von bis zu 1200 atm komprimiert und über eine sogenannte "interaction chamber" entspannt. In der "interaction chamber" wird der Emulsionsstrahl in einem Mikrokanalsystem in zwei Strahlen aufgeteilt, die unter einem Winkel von 180° aufeinandergeführt werden. Ein weiteres Beispiel für einen nach dieser Homogenisierungsart arbeitenden Homogenisator ist der Nanojet Typ Expo der Nanojet Engineering GmbH. Allerdings sind beim Nanojet anstatt eines festen Kanalsystems zwei Homogenisierventile eingebaut, die mechanisch verstellt werden können.

[0104] Neben den zuvor erläuterten Prinzipien kann die Homogenisierung aber z.B. auch durch Anwendung von Ultraschall (z.B. Branson Sonifier II 450) erfolgen. Die Feinverteilung beruht hier auf Kavitationsmechanismen. Für die Homogenisierung mittels Ultraschall sind grundsätzlich auch die in der GB-A 22 50 930 und der US-A 5,108,654 beschriebenen Vorrichtungen geeignet. Die Qualität der im Schallfeld erzeugten wässrigen Miniemulsion hängt dabei nicht nur von der eingebrachten Schalleistung, sondern auch noch von anderen Faktoren, wie z. B. der Intensitätsverteilung des Ultraschalls in der Mischkammer, der Verweilzeit, der Temperatur und den physikalischen Eigenschaften der zu emulgierenden Stoffe, beispielsweise von der Zähigkeit, der Grenzflächenspannung und dem Dampfdruck ab. Die resultierende Tröpfchengröße hängt dabei u.a. von der Konzentration des Emulgators sowie von der bei der Homogenisierung eingetragenen Energie ab und ist daher z.B. durch entsprechende Veränderung des Homogenisierungsdrucks bzw. der entsprechenden Ultraschallenergie gezielt einstellbar.

[0105] Für die Herstellung einer wässrigen Miniemulsion aus konventionellen Makroemulsionen mittels Ultraschall hat sich insbesondere die in der DE-A 197 56 874 beschriebene Vorrichtung bewährt. Hierbei handelt es sich um eine Vorrichtung, die einen Reaktionsraum oder einen Durchflussreaktionskanal und wenigstens ein Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen auf den Reaktionsraum bzw. den Durchflussreaktionskanal aufweist, wobei das Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen so ausgestaltet ist, dass der gesamte Reaktionsraum, bzw. der Durchflussreaktionskanal in einem Teilabschnitt, gleichmäßig mit Ultraschallwellen bestrahlt werden kann. Zu diesem Zweck ist die Abstrahlfläche des Mittels zum Übertragen von Ultraschallwellen so ausgestaltet, dass sie im wesentlichen der Oberfläche des Reaktionsraums entspricht bzw., wenn der Reaktionsraum ein Teilabschnitt eines Durchfluss-Reaktionskanals ist, sich im wesentlichen über die gesamte Breite des Kanals erstreckt, und dass die zu der Abstrahlfläche im wesentlichen senkrechte Tiefe des Reaktionsraums geringer als die maximale Wirkungstiefe der Ultraschallübertragungsmittel ist.

[0106] Unter dem Begriff "Tiefe des Reaktionsraums" versteht man hier im wesentlichen den Abstand zwischen der Abstrahlfläche des Ultraschallübertragungsmittels und dem Boden des Reaktionsraums.

[0107] Bevorzugt werden Reaktionsraumtiefen bis zu 100 mm. Vorteilhaft sollte die Tiefe des Reaktionsraums nicht mehr als 70 mm und besonders vorteilhaft nicht mehr als 50 mm betragen. Die Reaktionsräume können prinzipiell auch eine sehr geringe Tiefe aufweisen, jedoch sind im Hinblick auf eine möglichst geringe Verstopfungsgefahr und eine leichte Reinigbarkeit sowie einen hohen Produktdurchsatz Reaktionsraumtiefen bevorzugt, die wesentlich größer als beispielsweise die üblichen Spalthöhen bei Hochdruckhomogenisatoren sind und meist über 10 mm betragen. Die Tiefe des Reaktionsraums ist vorteilhafterweise veränderbar, beispielsweise durch unterschiedlich tief in das Gehäuse eintauchenden Ultraschallübertragungsmittel.

[0108] Gemäß einer ersten Ausführungsform dieser Vorrichtung entspricht die Abstrahlfläche des Mittels zum

Übertragen von Ultraschall im wesentlichen der Oberfläche des Reaktionsraums. Diese Ausführungsform dient zum absatzweisen Herstellen von Miniemulsionen. Mit dieser Vorrichtung kann Ultraschall auf den gesamten Reaktionsraum einwirken. Im Reaktionsraum wird durch den axialen Schallstrahlungsdruck eine turbulente Strömung erzeugt, die eine intensive Quervermischung bewirkt.

[0109] Gemäß einer zweiten Ausführungsform weist eine derartige Vorrichtung eine Durchflusszelle auf. Dabei ist das Gehäuse als Durchfluss-Reaktionskanal ausgebildet, der einen Zufluss und einen Abfluss aufweist, wobei der Reaktionsraum ein Teilabschnitt des Durchflussreaktionskanals ist. Die Breite des Kanals ist die im wesentlichen senkrecht zur Strömungsrichtung verlaufende Kanalausdehnung. Hierin überdeckt die Abstrahlfläche die gesamte Breite des Strömungskanals quer zur Strömungsrichtung. Die zu dieser Breite senkrechte Länge der Abstrahlfläche, das heißt die Länge der Abstrahlfläche in Strömungsrichtung, definiert den Wirkungsbereich des Ultraschalls. Gemäß einer vorteilhaften Varianten dieser ersten Ausführungsform, hat der Durchfluss-Reaktionskanal einen im wesentlichen rechteckigen Querschnitt. Wird in einer Seite des Rechtecks ein ebenfalls rechteckiges Ultraschallübertragungsmittel mit entsprechenden Abmessungen eingebaut, so ist eine besonders wirksame und gleichmäßige Beschallung gewährleistet. Aufgrund der im Ultraschallfeld herrschenden turbulenten Strömungsverhältnisse, kann jedoch auch beispielsweise ein rundes Übertragungsmittel ohne Nachteile eingesetzt werden. Außerdem können anstelle eines einzigen Ultraschallübertragungsmittels mehrere separate Übertragungsmittel angeordnet werden, die in Strömungsrichtung gesehen hintereinander geschaltet sind. Dabei können sowohl die Abstrahlflächen als auch die Tiefe des Reaktionsraums, das heißt der Abstand zwischen der Abstrahlfläche und dem Boden des Durchflusskanals variieren.

[0110] Besonders vorteilhaft ist das Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen als Sonotrode ausgebildet, deren der freien Abstrahlfläche abgewandtes Ende mit einem Ultraschallwandler gekoppelt ist. Die Ultraschallwellen können beispielsweise durch Ausnutzung des umgekehrten piezoelektrischen Effekts erzeugt werden. Dabei werden mit Hilfe von Generatoren hochfrequente elektrische Schwingungen (üblicherweise im Bereich von 10 bis 100 kHz, vorzugsweise zwischen 20 und 40 kHz) erzeugt, über einen piezoelektrischen Wandler in mechanische Schwingungen gleicher Frequenz umgewandelt und mit der Sonotrode als Übertragungselement in das zu beschallende Medium eingekoppelt.

[0111] Besonders bevorzugt ist die Sonotrode als stabförmiger, axial abstrahlender $\lambda/2$ (bzw. Vielfache von $\lambda/2$)-Längsschwinger ausgebildet.

[0112] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausbildung derartiger Vorrichtungen sind im Reaktionsraum Einbauten zur Verbesserung des Durchströmungs- und Durchmischungsverhaltens vorgesehen. Bei diesen Einbauten kann es sich beispielsweise um einfache Ablenkplatten oder unterschiedlichste, poröse Körper handeln.

[0113] Im Bedarfsfall kann die Vermischung außerdem durch ein zusätzliches Rührwerk weiter intensiviert werden. Vorteilhafterweise ist der Reaktionsraum temperierbar.

[0114] In der nach der Dispergierung des wasserunlöslichen Polymerisationskatalysators erhaltenen wässrigen Dispersion wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Polymerisation von einer oder mehrerer ethylenisch ungesättigten Verbindungen durchgeführt. Falls die Polymerisation zu Polyketondispersionen führen soll, so ist es erforderlich, die ethylenisch ungesättigte Verbindung zusammen mit Kohlenmonoxid zu polymerisieren. Dabei sollte der Partialdruck des Kohlenmonoxids im allgemeinen im Bereich von 1 bis 300 bar, insbesondere im Bereich von 1 bis 80 bar liegen. Dabei wird der Polymerisationsreaktor üblicherweise vor dem Aufpressen mit Kohlenmonoxid durch Spülen mit Kohlenmonoxid, ethylenisch ungesättigten Verbindungen oder Inertgas, beispielsweise Stickstoff oder Argon inertisiert.

[0115] Die Polymerisationstemperatur wird im allgemeinen in einen Bereich von 0 bis 120°C, insbesondere in einem Bereich von 20 bis 100°C und besonders bevorzugt in einem Bereich von 40 bis 80°C eingestellt.

[0116] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in den üblichen, in der Technik verwendeten Polymerisationsapparaturen durchgeführt werden, vorzugsweise in Rührreaktoren, Autoklaven, insbesondere Hochdruckautoklaven, sowie in kontinuierlichen Rohrreaktoren oder in sogenannten Blasensäulen, die auch als Kaskade geschaltet sein können.

[0117] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polymerisate weisen Molmassen (Gewichtsmittel), bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie und 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol als Lösungsmittel, auf, die im Bereich von 1000 bis 1000000, häufig im Bereich von 1500 bis 800000 und insbesondere im

Bereich von 2000 bis 600000 liegen.

[0118] Bei den nach den erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls zugänglichen Polyketonen handelt es sich, wie ^{13}C - bzw. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen, in der Regel um lineare, alternierende Kohlenmonoxidcopolymerisatverbindungen. Hierunter sind Copolymerisatverbindungen zu verstehen, bei welchen in der Polymerkette auf jede Kohlenmonoxideinheit eine aus der olefinischen Doppelbindung der wenigstens einen olefinisch ungesättigten Verbindung herrührende $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ oder $-\text{CH}-\text{CH}-$ Einheit und auf jede $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ oder $-\text{CH}-\text{CH}-$ Einheit eine Kohlenmonoxideinheit folgt. Insbesondere ist das Verhältnis von Kohlenmonoxideinheiten zu $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ oder $-\text{CH}-\text{CH}-$ Einheiten in der Regel von 0,9 zu 1 bis 1 zu 0,9, häufig von 0,95 zu 1 bis 1 zu 0,95 und oft von 0,98 zu 1 bis 1 zu 0,98.

[0119] Durch gezielte Variation der olefinisch ungesättigten Verbindungen ist es u.a. möglich, Polymerisate herzustellen, deren Glasübergangstemperatur bzw. Schmelzpunkt im Bereich von -60 bis 270°C liegt.

[0120] Mit der Glasübergangstemperatur T_g , ist der Grenzwert der Glasübergangstemperatur gemeint, dem diese gemäß G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, Bd. 190, S. 1, Gleichung 1) mit zunehmendem Molekulargewicht zustrebt. Die Glasübergangstemperatur wird nach dem DSC-Verfahren ermittelt (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, midpoint-Messung, DIN 53765).

[0121] Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, S. 123 und gemäß Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 19, S. 18, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) gilt für die Glasübergangstemperatur von höchstens schwach vernetzten Mischpolymerisaten in guter Näherung:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots + x^n/T_g^n,$$

wobei x^1, x^2, \dots, x^n die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, ..., n und $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymerisaten in Grad Kelvin bedeuten. Die T_g -Werte für die Homopolymerisate der meisten Monomeren sind bekannt und z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 5, Vol. A21, S. 169, VCH Weinheim, 1992, aufgeführt; weitere Quellen für Glasübergangstemperaturen von Homopolymerisaten bilden z.B. J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York 1966, 2nd Ed. J. Wiley, New York 1975, und 3rd Ed. J. Wiley, New York 1989).

[0122] Die ebenfalls erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen weisen häufig Mindestfilmbildetemperaturen $\text{MFT} \leq 80^\circ\text{C}$, oft $\leq 50^\circ\text{C}$ oder $\leq 30^\circ\text{C}$ auf. Da die MFT unterhalb 0°C nicht mehr messbar ist, kann die untere Grenze der MFT nur durch die T_g -Werte angegeben werden. Die Bestimmung der MFT erfolgt nach DIN 53787.

[0123] Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind wässrige Polymerisatdispersionen zugänglich, deren Feststoffanteil 0,1 bis 70 Gew.-%, häufig 1 bis 65 Gew.-% und oft 5 bis 60 Gew.-% und alle Werte dazwischen beträgt.

[0124] Selbstverständlich können die nach Abschluß der Hauptpolymerisationsreaktion im wässrigen Polymerisatsystem verbliebenen Restmonomeren durch Dampf- und/oder Inertgasstrippung entfernt werden, ohne dass sich die Polymereigenschaften der im wässrigen Medium vorliegenden Copolymerisate nachteilig verändern.

[0125] Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens zugänglichen, ebenfalls erfindungsgemäßen wässrigen Polymerisatdispersionen können neben dem Polymerisat als weitere Komponenten beispielsweise Formulierungshilfsmittel, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, sowie Wachse oder aber Rheologiemodifizier oder andere Polymerisatdispersionen enthalten.

[0126] Die ebenfalls erfindungsgemäßen wässrigen Polymerisatdispersionen sind häufig über mehrere Wochen oder Monate stabil und zeigen während dieser Zeit in der Regel praktisch keinerlei Phasenseparierung, Abscheidungen oder Koagulatbildung. Sie eignen sich vorzüglich insbesondere als Bindemittel für Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, für Anstrichlacke, Klebstoffe, Formschäume wie beispielsweise Matratzen, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen oder pharmazeutische Anwendungen, sowie als Zuschlagsstoffe in Polymerblends oder in Baustoffen.

[0127] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können wässrige Polymerisatdispersionen ohne großen technischen Aufwand leicht und mit einer hohen Produktivität hergestellt werden. Darüber hinaus bietet das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, dass auch synthetisch einfache, wasserlösliche Polymerisationska-

talysatoren ebenfalls zur Herstellung von wässrigen Polymerisatdispersionen eingesetzt werden können.

Beispiele

A. Allgemeine Bestimmungsmethoden

[0128] NMR-Spektren wurden auf einem Bruker ARX 300 (^{13}C : 75 MHz) oder auf einem Bruker Avance 200 (^{31}P : 81 MHz) aufgenommen. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR chemische Verschiebungen wurden gegen Deuterolbenzol kalibriert und auf TMS als Referenz bezogen. ^{13}C -NMR-Spektren der Co- und Terpolymere wurden in 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol als Lösungsmittel gemessen. Die Gelpermeationschromatographie (GPC) erfolgte in 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol bei 40°C mit PL HFIP-Säulen gegen Polymethylmethacrylat Standard. Dynamische Lichtstreuung an verdünnten Dispersionen erfolgte mittels eines Malvern Particle Sizers. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde an einem LEO 912 Omega Mikroskop bei 12 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt. Differential Scanning Calorimetry (DSC) Daten wurden im zweiten Aufheizzyklus bei 10 K min⁻¹ ermittelt.

B. Herstellung der Polymerisatdispersionen

[0129] In den nachfolgenden Beispielen 1 bis 13 wurden mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens zum einen wässrige Dispersionen auf Basis von Copolymerisaten aus Ethylen und Kohlenmonoxid (Beispiele 1 bis 4) und zum anderen wässrige Dispersionen auf Basis von Terpolymerisaten aus Ethylen, Kohlenmonoxid und Undecensäure (Beispiel 5 bis 13) hergestellt. Dabei wurde zunächst jeweils eine Lösung eines Emulgators in Wasser zubereitet, danach wurde der jeweils verwendete Katalysator entweder in fester Form (Beispiele 2–4) oder aber solubilisiert in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel (Beispiele 5) oder aber vermischt mit einem selbstdispersierenden Olefin (Beispiele 12–14) in die wässrige Lösung des Emulgators eingebracht. Danach erfolgte jeweils eine Homogenisierung mit Ultraschall und im Anschluß daran die eigentliche Polymerisation.

Arten der Polymerisation

I. Miniemulsion

[0130] Die Polymerisation wurde in einem mechanisch gerührten 250 ml Druckreaktor mit Doppelmantel durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wurde über einen in das Reaktionsgemisch eintauchenden Thermofühler kontrolliert. Das Volumen der Reaktionsmischung betrug 100 ml. Für die in situ Katalysator-Miniemulsion wurden Palladiumacetat und 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (DPPP) getrennt in wenig Toluol bzw. in Toluol/Undecensäure gelöst und zu einer gelben Lösung vereinigt. Im Falle der Terpolymerisation wurde der Katalysator-Precursor-Komplex 1,3-Bis(diphenylphosphino)propanpalladium(II)diacetat [(DPPP)Pd(Oac)₂] in Undecensäure gelöst. Nach der Zugabe von Hexadecan wurde die Katalysator-Lösung zu der wässrigen Emulgator-Lösung gegeben, die p-Toluolsulfonsäure enthielt. Die Homogenisierung erfolgte durch Ultraschallbehandlung (Bandelin HD2200 mit KE76 Spitze; 2 min bei 120 W). Die erhaltenen Miniemulsionen wurden in den Reaktor überführt und ein Druck von 40 bar (Ethylen/Kohlenmonoxid 1:1) angelegt. Anschließend wurde unter Rühren (1000 U/min) entweder mit einem Thermostaten oder mit einem Polyethylenglycol-Bad beheizt. Nach der vorgegebenen Reaktionszeit wurde abgekühlt und anschließend Ethen und Kohlenmonoxid abgelassen. Bei den Versuchen mit ausgefallenen Polymeren wurden diese abfiltriert und mit Wasser und Methanol gewaschen. Falls ein Latex erhalten wurde, so wurde dieser über Glaswolle filtriert. Zur Analyse und Bestimmung der Ausbeute wurde eine abgemessene Menge in Methanol gefällt.

II. „Solubilisierter“ Katalysator

[0131] Der „solubilisierter“ Katalysator wurde hergestellt, indem eine Mischung aus Katalysator-Precursor-Komplex, einem Zehntel der insgesamt eingesetzten Emulgator-Menge und 10 ml Wasser durch Ultraschall (2 min, 120 W) homogenisiert wurde. Diese Lösung wurde zu der bereits im Reaktor befindlichen und gerührten wässrigen Emulgator-Lösung, die para-Toluolsulfonsäure (p-TsOH) enthielt, über einen 0.45µm-Mikron-Filter zugespritzt. Ansonsten wurde analog wie unter Abschnitt I verfahren.

III. Solubilisierung mit Lösemittel

[0132] Vorgehen wie in II. Auf Scherapparate kann aber verzichtet werden. Der Katalysator Precursor-Komplex wird jedoch in 1 ml Methanol gelöst und in 10 ml einer Emulgatorlösung bei 40°C getropft und magnetisch

gerührt. Die Lösung wurde mit para-Toluolsulfonsäure versetzt (10 Äquivalente bezogen auf Pd) und über ein 0,45 µm Filter filtriert.

C. Ergebnisse der durchgeführten Polymerisationen

Tabelle 1

Ethylen-Kohlenmonoxid-Copolymerisation

Beispiele	Reaktionsbedingungen		Ergebnisse					
	Katalysator	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [g]	Produktivität [To ^a]	Aktivität [TO/h]	M _w ^{c)} [g/mol]	M _n ^{c)} [g/mol]	M _w /M _n
1	In situ Miniemulsion	1,5	3,5	6250	4170	1,30*10 ⁵	5,2*10 ⁴	2,5
2	solubilisiert	4	6,75	12050	3010	1,46*10 ⁵	5,0*10 ⁴	2,9
3	solubilisiert	4	6,6	11785	2950	/	/	/
4	Solubilisiert ^{b)}	4	3,6	6430	1610	1,66*10 ⁵	5,9*10 ⁴	2,8
5	mit Lösemit-tel solubili-siert	4	6,5	11600	2900	-	-	-

^{a)}TO = mol umgesetztes Substrat (E + CO)/mol Palladium

^{b)}in Gegenwart von Hexadecan und in Abwesenheit von p-TsOH.

^{c)}GPC vs. PMMA-Standard in Hexafluoroisopropanol.

Reaktionsbedingungen: [Pd(DPPP)(OAc)₂] (12.8 mg, 20 µmol); Gesamtdruck 40 bar, Ethylen/CO (1:1); organische Phase in Katalysator-Miniemulsion: Toluol (2 ml) und Hexadecan (50 µl, 0.17 mmol); p-TsOH (47.6 mg, 0.26 mmol); Natriumdodecylsulfat (SDS) (0.75 g, 2.6 mmol); 100 ml Wasser; Reaktionstemperatur 70°C.

/ = nicht bestimmt.

Tabelle 2

Ethylen-Kohlenmonoxid-Undecensäure-Terpolymerisation

Beispiele	Katalysator	Reaktionsbedingungen					Ergebnisse				
		Organische Phase (ggf. Miniemulsionströpfchen)		Reaktionsmedium	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Feststoffgehalt [%]	Produktivität [T ₀ ⁹]	Aktivität [T ₀ /h]	M _w [g/mol]	M _w /M _n
		Toluol [ml]	Undecensäure [ml]								
6	in situ Miniemulsion	1	3,5	Wasser	70 ^{a)}	2	1,8	2940	1470	6,7*10 ⁴	2,5
7	in situ (Vergleichsversuch in MeOH)	-	10	MeOH (90 ml)	60 ^{b)}	2	Nd.e) 3,0 g	5360	2680	/	/
8	in situ Miniemulsion	1	1,0	Wasser	70 ^{b)}	2	Nd.e) 2,4 g	4290	2145	/	/
9	in situ Miniemulsion	1	3,5	Wasser	70 ^{b)}	4	1,9	3040	760	/	/
10	[Pd(dppp)(Oac) ₂] Miniemulsion	-	3,5	Wasser	70 ^{b)}	4	1,6	2620	655	/	/
11	[Pd(dppp)(Oac) ₂]	-	3,5	Wasser	80 ^{b)}	4	1,6	2540	635	/	/

	Miniemulsion												
12	solubiliziert	-	3,5	Wasser	70 ^{a)}	4	1,0	1560	390	6,1*10 ⁴	2,0		
13	solubiliziert ^{c)}	-	3,5	Wasser	70 ^{a)}	4	0,7	1060	265	6,1*10 ⁴	2,3		
14	solubiliziert (Versuch mit Termonomer- Miniemulsion)	-	3,5	Wasser	70 ^{b)}	4	0,8	1280	320	/	/		

Reaktionsbedingungen: [Pd(DPPP)(Oac)₂] (12.8 mg, 20 µmol); Gesamtdruck 40 bar, Ethylen/CO (1:1); p-TsOH (47.6 mg, 0.26 mmol); SDS (0.75 g, 2.6 mmol); 100 ml Wasser; Hexadecan (50 µl), 0.17 mmol) in Katalysator-Miniemulsion.

- a) Beheizt intern mittels Thermostat.
b) Beheizt mit Polyethylenglycol-Bad, deswegen kein genauer Temperaturwert.
c) In Gegenwart von Hexadecan (50 µl, 0.17 mmol).
d) TO = mol umgesetztes Substrat (Olefin + CO)/mol Palladium.
e) Polymer ist vollständig ausgefallen.
/ = nicht bestimmt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerisattdispersion durch Polymerisation wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung (Monomer) unter Verwendung wenigstens eines wasserunlöslichen Polymerisationskatalysators und wenigstens eines Dispergiermittels in wässrigem Medium, **dadurch gekennzeichnet**, dass man zunächst eine Lösung eines Dispergiermittels in Wasser herstellt, danach den wasserunlöslichen Polymerisationskatalysator entweder in fester Form oder vermengt mit einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel oder aber vermengt mit einer selbstdispergierenden ethylenisch ungesättigten Verbindung in die wässrige Lösung des Dispergiermittels einbringt, anschließend den wasserunlöslichen Polymerisationskataly-

sator durch mechanischen Energieeintrag dispergiert und mit Hilfe der auf diese Weise erhaltenen wässrigen Dispersion danach eine Polymerisation wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man neben der oder den ethylenisch ungesättigten Verbindungen noch Kohlenmonoxid mitpolymerisiert.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein α -Olefin mit 3 bis 20 C-Atomen als ethylenisch ungesättigte Verbindung polymerisiert wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die eingesetzten wasserunlöslichen Polymerisationskatalysatoren vor oder während des mechanischen Energieeintrages durch Umsetzung der entsprechenden Metallsalze mit den entsprechenden Liganden erhalten werden.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die eingesetzten wasserunlöslichen Polymerisationskatalysatoren eine Wasserlöslichkeit von weniger als 10^{-4} g Katalysator pro 100 g Wasser aufweisen.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der mechanische Energieeintrag mit Hilfe geeigneter Scherapparaturen, Homogenisatoren, Ultraschalleinheiten oder Rührvorrichtungen erfolgt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der mechanische Energieeintrag bei Temperaturen von 0 bis 100°C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation der oder die ethylenisch ungesättigten Verbindungen in einem Autoklaven durchgeführt wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den wasserunlöslichen Polymerisationskatalysator in fester Form in die wässrige Lösung des Dispergiermittels einbringt.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den wasserunlöslichen Polymerisationskatalysator vermengt in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel in die wässrige Lösung des Dispergiermittels einbringt, wobei das mit Wasser mischbare Lösungsmittel eine Löslichkeit im wässrigen Reaktionsmedium von mehr als 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösemittelmenge, aufweist.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den wasserunlöslichen Polymerisationskatalysator vermengt in einer selbstdispergierenden ethylenisch ungesättigten Verbindung in die wässrige Lösung des Dispergiermittels einbringt.

12. Wässrige Polymerisatdispersionen, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Verwendung der wässrigen Polymerisatdispersionen gemäß Anspruch 12 für Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, für Anstrichlacke, Klebstoffe, Formschäume wie beispielsweise Matratzen, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen oder pharmazeutische Anwendungen, sowie als Zuschlagsstoffe in Polymerblends oder in Baustoffen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen