



⑫ A Terinzagelegging ⑪ 8403035

Nederland

⑲ NL

- 
- ⑤4 Werkwijze ter bereiding van polyketonen.  
⑤1 Int.Cl<sup>4</sup>.: C08G 67/02.  
⑦1 Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.  
⑦4 Gem.: Drs. O. Aalbers c.s.  
Postbus 302  
2501 CH 's-Gravenhage.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8403035.  
②2 Ingediend 5 oktober 1984.  
③2 --  
③3 --  
③1 --  
⑥2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 1 mei 1986.

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

---

WERKWIJZE TER BEREIDING VAN POLYKETONEN

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van polyketonen door polymerisatie van een mengsel van CO en een alkenisch onverzadigde koolwaterstof in aanwezigheid van een Groep VIII-metaalkatalysator die liganden bevat, waarin  
5 koolwaterstofgroepen voorkomen die aan een element uit groep V h zijn gebonden.

Een zodanige werkwijze is bekend uit het Amerikaanse octrooischrift 3694412. De daarin beschreven katalysatoren zijn complexen van een palladiumchloride of  $\pi$ -allylpalladiumchloride  
10 en twee trihydrocarbylfosfine monodentaat liganden, bijv. trifenyfosfine. De polymeeropbrengsten blijven evenwel betrekkelijk klein, t.w. beneden 35 g/g Pd/uur bij een druk van 70 bar. In de werkwijze volgens de uitvinding wordt een aanzienlijk actiever katalytisch systeem toegepast.

15 De uitvinding betreft een werkwijze ter bereiding van polyketonen door polymerisatie van een mengsel van CO en een alkenisch onverzadigde koolwaterstof in aanwezigheid van een Groep VIII-metaalkatalysator die liganden bevat, waarin koolwaterstofgroepen voorkomen die zijn gebonden aan een element uit  
20 Groep V h, met het kenmerk, dat als katalysator een complexe verbinding wordt toegepast die is verkregen door reactie van een palladium-, kobalt-, of nikkelverbinding, een bidentaat ligand met de algemene formule  $R^1R^2-M-(CR^5R^6)_n-M-R^3R^4$ , waarin M fosfor, arseen of antimoon voorstelt,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  en  $R^4$  gelijke of  
25 verschillende koolwaterstofgroepen zijn,  $R^5$  en  $R^6$  waterstofatomen of niet-sterisch hinderende koolwaterstofgroepen zijn en n een getal van minstens 2 voorstelt, en een anion van een carbonzuur met een pKa van minder dan 2. n is bij voorkeur ten hoogste 18, in het bijzonder ten hoogste 12.

30 Geschikte carbonzuren zijn trichloorazijnzuur, trifluorazijnzuur, dichloorazijnzuur en difluorazijnzuur, het eerstgenoemde zuur heeft de voorkeur.

8403035

Het anion van het zuur met een  $pK_a < 2$  is bij voorkeur in het reactiemengsel aanwezig in een hoeveelheid van 0,01-150, in het bijzonder 0,1-100 en liefst 1-50 equivalenten per gramatoom Groep VIII-metaal. Opgemerkt wordt dat de bedoelde  $pK_a$  wordt  
5 gemeten in waterige oplossing bij  $18^\circ\text{C}$ .

De alkenisch onverzadigde koolwaterstof zal doorgaans een alkeen of cycloalkeen zijn met 2-30, bij voorkeur 2-12 koolstofatomen. Voorbeelden van geschikte alkenen zijn propene, buteen-1, buteen-2, isobuteen, de isomere pentenen, hexenen, octenen en  
10 dodecenen, cycloocteen en cyclododeceen. Etheen heeft de meeste voorkeur. Voorbeelden van andere alkenisch onverzadigde koolwaterstoffen zijn styreen, alpha-methylstyreen, acrylzuur, methacrylzuur, alkyl esters van deze zuren en dialkenen waarin de beide onverzadigde groepen niet geconjugeerd zijn.

15 Van de palladium-, nikkel-, of kobaltverbindingen genieten de eerstgenoemde de meeste voorkeur en de werkwijze volgens de uitvinding wordt hieronder met verwijzing naar palladiumverbindingen nader beschreven. Dit mag echter niet als beperkend worden opgevat; gebruik van kobalt- of nikkilverbindingen blijft  
20 eveneens mogelijk.

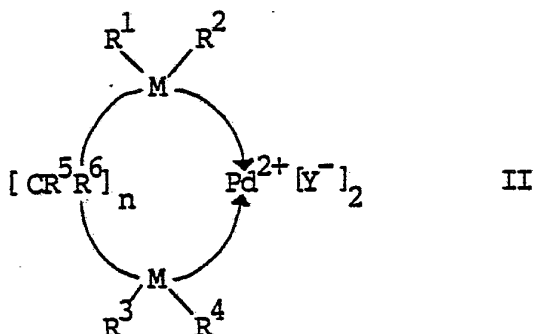
Zowel homogene als heterogene palladiumverbindingen kunnen worden toegepast. Homogene systemen hebben de voorkeur. Geschikte palladiumverbindingen zijn zouten van palladium met bijvoorbeeld salpeterzuur, zwavelzuur of alkaancarbonsuren met niet meer dan  
25 12 koolstofatomen. Zouten van halogeenwaterstofzuren zijn in principe ook bruikbaar, maar hebben het nadeel dat het halogeenion corrosief kan werken. Palladiumcarboxylaten zijn de bij voorkeur toegepaste katalysatorverbindingen, in het bijzonder palladiumacetaat. Voorts kan ook palladiumacetylacetaat worden  
30 toegepast. Palladium op koolstof en palladium gebonden aan een ionenwisselaar zijn voorbeelden van geschikte heterogene palladiumverbindingen.

De hoeveelheid palladiumverbinding is niet kritisch. Bij voorkeur past men hoeveelheden tussen  $10^{-8}$  en  $10^{-1}$  mol

8403035

palladiumverbinding per mol te polymeriseren koolwaterstof toe. De molaire verhouding alkenisch onverzadigde koolwaterstof tot CO zal doorgaans variëren tussen 5:95 en 95:5, bij voorkeur tussen 1:5 en 5:1.

- 5            Waar in de bidentaat ligand sprake is van afwezigheid van sterisch hinderende groepen  $R^5$  en  $R^6$  wordt daarmee bedoeld dat geen groepen  $R^5$  en  $R^6$  aanwezig mogen zijn die de vorming van complexe verbindingen met de algemene formule II kunnen verhinderen



- 10            In die formule stelt Y een niet-coördinerend anion voor.
- In de bedoelde liganden is M bij voorkeur fosfor. n heeft bij voorkeur de waarde 3 of 4.  $R^5$  is bij voorkeur een waterstofatoom, evenals  $R^6$ . De koolwaterstofgroepen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  en  $R^4$  zullen doorgaans 2 tot 18 koolstofatomen bevatten, bij voorkeur 6 tot 14 koolstofatomen. Arylgroepen zijn het meest geschikt, in
- 15            het bijzonder de fenylgroep. Voorbeelden van geschikte liganden, zijn 1,3-di(difenylfosfine)propaan,
- 1,4-di(difenylfosfine)butaan,
- 2,3-dimethyl-1,4-di(difenylfosfine)butaan 1,5-di(methyl-fenyl-
- 20            fosfine)pentaaan, 1,4-di(dicyclohexylfosfine)butaan 1,5-di(dinaftyl-
- fosfine)pentaaan, 1,3-di(di-p-tolylfosfine)propaan, 1,4-di(di-p-methoxyfenylfosfine)butaan en 0,0'-di(difenylfosfine)-bifenyl
- (=  $[(C_6H_5)_2P-C_6H_4-]_2$ ).

- De bidentaat ligand kan worden toegepast in hoeveelheden
- 25            berekend op palladiumverbinding, die tussen ruime grenzen kan variëren, bijv. tussen 0,1 en 10 mol per mol palladiumverbinding. Voorkeurshoeveelheden liggen tussen 0,33 en 3 mol per mol. Wanneer

8403035

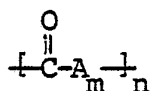
kobalt of nikkelverbindingen worden toegepast wordt de hoeveelheid in het algemeen wat hoger genomen, de voorkeurshoeveelheden liggen dan tussen 5 en 20 mol per mol Groep VIII-metaalverbinding.

Naast de bidentaat ligand kunnen ook tevens één of meer  
5 monodentaat liganden bij de bereiding van de katalysatoren worden toegepast ter beïnvloeding van het molecuulgewicht van het te bereiden polymeer. Geschikte monodentaat liganden zijn in het bijzonder triarylfosfinen, zoals trifenylfosfine en trinaftylfosfine. Het gebruik van een overmaat monodentaat ligand t.o.v.  
10 Groep VIII-metaalverbinding wordt aanbevolen. De voorkeurshoeveelheden liggen tussen 10:1 en 60:1, betrokken op Groep VIII-metaalverbinding.

Het koolstofmonoxide kan in zuivere vorm of verdund met een inert gas zoals stikstof, edelgasen of kooldioxide bij de  
15 werkwijze volgens de uitvinding worden toegepast. De aanwezigheid van meer dan 60 vol.% waterstof is in het algemeen ongewenst omdat dan een te sterke verlaging van het molecuulgewicht van het gewenste polymeer kan plaatsvinden.

De polymerisatie volgens de uitvinding wordt bij voorkeur  
20 uitgevoerd bij een temperatuur tussen 20 en 200°C, in het bijzonder tussen 50 en 150°C. De totale druk ligt bij voorkeur tussen 1 en 100, in het bijzonder 20 en 75 bar overdruk.

De polymerisatie volgens de uitvinding kan ladingsgewijs, continu of semi-continu volgens oplossingspolymerisatie- of  
25 suspensiepolymerisatiemethodieken worden uitgevoerd. Toepassing van een vloeibaar verdunningsmiddel is in het algemeen wenselijk. Lagere alcoholen, ethers, glycolen en glycolethers zijn geschikt gebleken. De verkregen polymeren zijn echte copolymeren die in het algemeen worden gekarakteriseerd door de  
30 formule



III

8403035

waarin m een betrekkelijk klein getal is bijvoorbeeld 1 tot 6, A de "monomeer"-eenheid is die in een verzadigde koolwaterstofgroep is omgezet en n een getal is van 2, 3 of meer, bij voorkeur meer dan 10, bijv. 3000, 6000.

5 In plaats van één "monomeer A" kunnen ook twee verschillende "monomeren" voorkomen, bijv. etheen en styreen, etheen en acrylzuur, etheen en vinylacetaat, etheen en buteen-1, propheen en methylmetacrylaat, buteen-1 en acrylzuur, etc.

Als eindgroepen van het polymeer kunnen worden verkregen o.a.

10 de groepen  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OCH}_3$  bij gebruik van  $\text{CH}_3\text{OH}$  als verdunningsmiddel en  $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{OH}$ , bij gebruik van ethyleenglycol;  $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$ , bij gebruik van water, en  $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}$ , bij gebruik van carbonzuren. De activiteit van de katalysatoren kan zó hoog zijn dat katalysatorresten niet uit het verkregen copolymeer behoeven te worden  
15 verwijderd. Hierdoor vervalt de noodzaak het copolymeer te zuiveren en/of palladium terug te winnen, hetgeen een belangrijk economisch voordeel betekent.

#### VOORBEELD

20 In een magnetisch geroerde autoclaaf met een inhoud van 250 ml werden 50 ml methanol, 0,1 mmol palladiumacetaat, 0,15 mmol 1,3-di(difenyfosfine)propan en 2 mmol trifluorazijnzuur gebracht. De autoclaaf werd gespoeld met CO, gevuld met etheen met een druk van 20 bar en CO met een druk van 20 bar,  
afgesloten en gedurende een bepaalde tijd op 90 °C verhit. Na 1  
25 uur werd reactie door afkoelen gestopt en de opbrengst aan polymeer bepaald en berekend in gram polymeer per gram palladium per uur. Gevonden werd een opbrengst van 2000 g/g Pd/hr.

2103035

Conclusies

1. Werkwijze ter bereiding van polyketonen door polymerisatie van een mengsel van CO en een alkenisch onverzadigde koolwaterstof in aanwezigheid van een Groep VIII-metaalkatalysator die liganden bevat, waarin koolwaterstofgroepen voorkomen die zijn gebonden aan een element uit Groep V h, met het kenmerk, dat als katalysator een complexe verbinding wordt toegepast die is verkregen door reactie van een palladium-, kobalt-, of nikkel-verbinding, een bidentaat ligand met de algemene formule  $R^1R^2-M-(CR^5R^6)_n-M-R^3R^4$ , waarin M fosfor, arseen of antimoon voorstelt,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  en  $R^4$  gelijke of verschillende koolwaterstofgroepen zijn,  $R^5$  en  $R^6$  waterstof of een niet-sterisch hinderende koolwaterstof groep zijn en n een getal van minstens twee voorstelt, en een anion van een carbonzuur met een pKa van minder dan 2.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het carbonzuur tritluorazijnzuur is.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de koolwaterstofgroepen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  en  $R^4$  arylgroepen zijn met 6-14 koolstofatomen.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de arylgroepen fenylgroepen zijn.
5. Werkwijze volgens conclusies 1-4, met het kenmerk, dat 0,1-10 mol bidentaat ligand per mol Groep VIII-metaalverbinding wordt toegepast.
6. Werkwijze volgens conclusies 1-5, met het kenmerk, dat een palladiumverbinding wordt toegepast.
7. Werkwijze volgens conclusies 1-6, met het kenmerk, dat als bidentaat ligand een fosfine wordt toegepast.
8. Werkwijze volgens conclusies 1-7, met het kenmerk, dat de substituenten  $R^5$  en  $R^6$  waterstofatomen zijn.
9. Werkwijze volgens conclusies 1-8, met het kenmerk, dat als alkenisch onverzadigde koolwaterstof etheen wordt toegepast.

DQRH04/DL

8403035