

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2002 -1287

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02.10.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **12.10.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/19949092**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.07.2002**
(Věstník č. 7/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP00/09629**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/27186**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷ :

C 08 G 65/26

C 07 D 301/32

(71) Přihlašovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Baum Eva, Schwarzheide, DE;
Grosch Georg Heinrich, Bad Dürkheim, DE;
Harre Kathrin, Dresden, DE;
Winkler Jürgen, Schwarzheide, DE;
Ostrowski Thomas, Castrop-Rauxel, DE;
Hoepfner Gerd, Schwarzheide, BE;
Paredis Els, Ranst, BE;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby polyetheralkoholů

(57) Anotace:

Způsob výroby polyetheralkoholů katalytickou reakcí sloučenin s funkčním vodíkem s alkylenoxidy, jako katalyzátor se používá alespoň jedna multikovová kyanidová sloučenina, přičemž obsah zásaditých a kyselých nečistot, které snižují aktivitu katalyzátoru, je ve spouštěcí substanci a alkylenoxidech menší než 100 ppm.

11.04.02

Způsob výroby polyetheralkoholů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby polyetheralkoholů katalytickou reakcí sloučenin s funkčním vodíkem s alkylenoxidy, za použití alespoň jedné multikovové kyanidové sloučeniny jako katalyzátoru.

Dosavadní stav techniky

Katalyzátory z multikovového kyanidu jsou efektivní katalyzátory k polymerizaci otevřených kruhů epoxidů na polyetheroly. Katalyzátory z multikovového kyanidu se mohou při polymerizaci epoxidů používat při koncentraci katalyzátoru méně než 100 ppm. Ve WO 97/23,544 se popisují také koncentrace menší nebo rovné 15 ppm. U koncentrací katalyzátoru z multikovového kyanidu menších než 100 ppm však velmi často při polymerizaci vznikají problémy. Během polymerizace tak může dojít ke zhoršující deaktivaci katalyzátoru. Při diskontinuálním provozu může docházet k výkyvům kvality takto vyráběných polyetherolů. Tak se mohou od vsázky ke vsázce obdržet různé molekulové hmotnosti, různá viskozita a různé obsahy nenasycených složek.

Snižování aktivity katalyzátoru při polymerizaci může vést při konstantním utlumování reakce k nebezpečným stavům ve výrobních zařízeních.

Tyto problémy vylučují technická použití katalyzátorů z multikovového kyanidu v těchto malých koncentracích. Polymerizace s koncentracemi katalyzátoru z multikového kyanidu zřetelně vyššími než 100 ppm je z cenových důvodů hospodářsky neatraktivní.

Podstata vynálezu

Překvapivě se ukázalo, že edukty používané pro polymerizaci, jako spouštěče s funkční skupinou OH, nebo alkylenoxidy, mohou obsahovat po výrobě, dopravě, skladování a tak dále v rozsahu až 100 ppm a více cizí látky, které mají vliv na aktivitu katalyzátorů s multikovovým kyanidem. Tyto cizí látky mohou být jak organické, přednostně heteroatomy obsahující sloučeniny, přičemž heteroatomy často náleží do skupiny Va periodické soustavy prvků, jako dusík, fosfor, arsen, antimon, bismut, skupiny VIA, jako kyslík, síra, selen, tellur, nebo skupiny VIIa, jako fluor, chlor, brom, jod, tak také anorganické sloučeniny, které rovněž mohou obsahovat atomy ze skupin Va, VIA a VIIa periodické soustavy prvků. Tyto sloučeniny mohou reagovat zásaditě, to znamená mají ve vodě pH větší než 7. Takovými zásaditě reagujícími sloučeninami mohou být amin, nebo fosfor obsahující sloučeniny, aminy, aminem spouštěné polyetheroly nebo fosfinové katalyzátory. Zbytky těchto látek mohou zůstat mezi jiným ve výrobních zařízeních nebo ve skladovacích nádržích. Zejména může být kritické, když se u způsobů výroby multikovového kyanidu používá předstupeň, tedy vyrábí se z nízkomolekulárních spouštěčů s OH funkčními skupinami pomocí zásadité katalýzy polyetherolů s molekulovými hmotnostmi 250 až 800 daltonů. Tyto předstupně se často nevyrábí v rektorech designovaných pro katalýzu multikovového kyanidu, nýbrž ve víceúčelových reaktorech.

Rovněž se mohou v eduktech nacházet také substance s kyselým charakterem, tedy s pH hodnotami ve vodě menšími než 7. Tak se mohou zejména u způsobů s předstupněm vyskytovat v předstupních, které se opět používají jako spouštěče s OH funkčními skupinami pro DMC katalýzu, stopy kyseliny z koncového procesu, jako kyselina chlorovodíková, nebo kyselina fosforečná. Rovněž se mohou vyskytovat síru obsahující

sloučeniny, když předtím byly v zařízeních vyráběny sírovodíkové alkoxyly. Dalším zdrojem cizích substancí mohou mezi jiným být také samotné nízkomolekulární spouštěče. Glycerin tak může obsahovat po výrobním procesu stopy zásad, jak je například popsáno ve WO 99/14,258.

Avšak nejen spouštěč s OH funkčními skupinami, nýbrž také alkylenoxidy mohou mít po výrobním procesu nečistoty. Tak propylenoxid, který se vyrábí chloridhydrinovým postupem, obsahuje stopy chloru, nebo chlor obsahujících sloučenin.

V technické produkci polyetherolů pomocí katalýzy multikovovým kyanidem jsou nežádoucí výkyvy ve výrobním procesu, takže je třeba nalézt opatření, s nimiž lze těmto výkyvům zabránit.

Překvapivě bylo zjištěno, že se konstantní aktivita katalyzátoru z multikovového kyanidu může zajistit a může se zabránit výkyvům ve kvalitě polyetherolů, když se odstraní ze spouštěčů s OH funkčními skupinami a alkylenoxidů zásadité a/nebo kyselé cizí substance, které ovlivňují aktivitu katalyzátorů z multikovových kyanidů. Přednostně by se měl obsah v těchto sloučeninách obsažených heteroatomů ze skupiny tvořené dusíkem, fosforem, arsenem, antimonem, sírou, selenem, tellurem, flurem, chlorem, bromem a jodem volit menší než 100 ppm, aby se udržoval vliv na katalyzátory z multikovového kyanidu co nejmenší. Dále bylo zjištěno, že tyto nízké obsahy sloučenin, které mohou poškozovat katalyzátory z multikovového kyanidu, ve spouštěcích s OH funkčními skupinami a alkylenoxidech se mohou docílit tím, že se používané spouštěče s OH funkčními skupinami a/nebo alkylenoxidy před nebo během použití v multikovovém kyanidem katalyzované polymerizaci zpracují heterogenními adsorbenty.

Předmětem vynálezu v důsledku toho je způsob výroby polyetheralkoholů katalytickou adicí alkylenoxidů na spouštěcí substance s funkčním vodíkem, přičemž jako katalyzátory se používají sloučeniny multikovového kyanidu, charakterizovaný tím, že obsah v zásaditých a kyselých nečistotách ve spouštěcí substanci a/nebo alkylenoxidech, které snižují aktivitu katalyzátoru, obsažených heteroatomů ze skupiny tvořené dusíkem, fosforem, arsenem, antimonem, sírou, selenem, tellurem, fluorem, chlorem, bromem a jodem, je menší než 100 ppm.

Předmětem vynálezu je dále způsob výroby polyetheralkoholů katalytickou adicí alkylenoxidů na spouštěcí substance s funkčním vodíkem, přičemž jako katalyzátory se používají sloučeniny multikovového kyanidu, charakterizovaný tím, že obsah v zásaditých a kyselých nečistotách ve spouštěcích substancích a/nebo alkylenoxidech obsažených heteroatomů ze skupiny tvořené dusíkem, fosforem, arsenem, antimonem, sírou, selenem, tellurem, fluorem, chlorem, bromem a jodem, je menší než 100 ppm a spouštěcí substance a/nebo alkylenoxidy se před reakcí podrobí zpracování herogenními adsorbenty.

Obsah heteroatomů ze skupiny tvořené dusíkem, fosforem, arsenem, antimonem, sírou, selenem, tellurem, fluorem, chlorem, bromem a jodem, které v eduktech vychází z cizích látek škodících katalyzátorům z multikovového kyanidu, musí být menší než 100 ppm, zejména menší než 50 ppm, zvláště přednostně menší než 25 ppm, zejména menší než 10 ppm a zvláště menší než 1 ppm. Přitom přirozeně závisí podle vynálezu přednostní horní hranice pro heteroatomy obsažené v jednotlivých cizích látkách na škodlivosti těchto cizích látek. Horní hranice obsahu heteroatomů ze skupiny sestávající z dusíku, fosforu, arzenu, antimonu, síry, selenu, telluru,

fluoru, chloru, bromu a jodu tak jsou v cizích látkách se silně škodlivým účinkem menší než 25 ppm a přednostně menší než 10 ppm, zvláště přednostně méně než 1 ppm.

Jako silné katalyzátorové jedy se pro sloučeniny multikovového kyanidu jeví mezi jiným zásadité sloučeniny, které obsahují aminové, fosfinové, nebo sirníkové skupiny. V eduktech přítomný dusík, fosfor, nebo síra z těchto sloučenin by měly podle vynálezu činit méně než 25 ppm, přednostně méně než 10 ppm a zvláště přednostně 1 ppm. Nepatrně slabšími katalyzátorovými jedy pro sloučeniny multikovového kyanidu jsou kyselé sloučeniny, zejména takové, které obsahují dusík, fosfor, arsen, antimon, kyslík, síru, selen a/nebo atomy halogenu. Zde by neměly obsahy příslušných heteroatomů v eduktech podle vynálezu přesahovat 100 ppm, přednostně 50 ppm, zvláště přednostně 25 ppm.

Podle poznatku tohoto vynálezu se k odstranění nežádoucích cizích látek z eduktů přednostně používají pevné látky. Použití homogenně v eduktech rozpustných "neutralizátorů", jaké jsou popsány ve WO 99/14,258, má nevýhodu, že jak cizí látka, tak i ke zněškodnění přidávaná látka zůstávají v produktu. To může mít za následek, že přináší nežádoucí vedlejší produkty při adici alkylenoxidů, nebo poškozuje části zařízení, například v podobě usazenin.

Jestliže se naproti tomu používají heterogenní adsorbenty, mohou se společně s adsorbovanou cizí látkou od eduktů snadno oddělovat. Kontaminace koncového produktu cizí látkou, nebo adsorbentem tím lze vyloučit.

Vhodné heterogenní adsorbenty se mohou volit podle kyselého, nebo zásaditého charakteru nečistot přítomných ve výchozích sloučeninách. K odstranění cizích látek se zásaditým

charakterem se podle vynálezu používají pevné látky s kyselými centry (pKs hodnota center je menší než 7). Těmito podle vynálezu používanými pevnými látkami s kyselými centry jsou mezi jiným organické iontoměniče a rovněž anorganické materiály, jako vrstvené křemičitany, hlinité křemičitany, zeolity a rovněž jiné směsné oxidy s kyselými centry. U kyselých iontoměničů se mohou používat podle rozsahu kyselého charakteru buď silně kyselé nebo mírně kyselé iontoměniče.

Různé typy anorganických iontoměničů jsou popsány v Ullmans's Encyclopedia of industrial chemistry, páté revidované vydání (1989) svazek A14, str. 394 až 458. Organické iontoměniče jsou založeny na polystyrenové matrici, polyakrylatové matrici, nebo na fenolformaldehydové pryskyřici, nebo na polyalkylaminových pryskyřicích. Silně kyselé iontoměniče obsahují zpravidla skupiny kyseliny sulfonové, zatímco mírně kyselé iontoměniče obsahují karboxylové skupiny.

K oddělení cizích látek s kyselým charakterem se používají příslušné pevné látky, které mají zásaditá centra (pKb hodnota center je menší než 7). Mohou to být mezi jiným zásadité organické iontoměniče, zásadité kovové oxidy, jako hydrotalcit, dotované oxidy, uhličitany a hydroxidy alkalických zemin, nebo zásaditá pevná tělesa, jaká se mohou obdržet impregnací, nebo napouštěním a následným sušením a/nebo kalcinací kovový oxid obsahujících pevných těles s kovovými solemi skupin Ia, jako lithium, sodík, draslík, rubidium, nebo césium, a IIa, jako beryllium, hořčík, vápník, stroncium, nebo barium, periodického systému prvků. Podle kyselého charakteru cizí látky se může u zásaditých organických iontoměničů rovněž volit mezi silně a slabě zásaditým iontoměničem. Silně zásadité iontoměniče, jejichž polymerová matrice odpovídá matrici kyselých iontoměničů, sestávají zpravidla z kvarterních amonných skupin, zatímco slabě zásadité iontoměniče mají jako

zásadité skupiny aminové radikály.

Rovněž se mohou používat také adsorbenty, jako aktivní uhlí, oxidy hliníku, oxidy křemíku, nefunkcionalizované polymery styrenu a divinylbenzenu a podobně, které nemohou být přímo označovány jako kyselé, nebo zásadité materiály.

U všech těchto heterogenních adsorbentů se dbá na to, aby nekontaminovaly edukty, které ošetřují, multikovový kyanid poškozujícími substancemi.

Zpracování eduktu heterogenními adsorbenty se může podle vynálezu provést různým způsobem. Přednostní podoba provedení ochuzení eduktů o nežádoucí cizí látky spočívá v tom, že se z heterogenních adsorbentů vytvoří lóže a zpracovávané edukty se vedou adsorbenty upravenými jako pevné, pohyblivé, nebo fluidní lóže. Různé možnosti provedení tohoto postupu jsou mezi jiným patrné z publikace Konrada Dorfnera, "Ion Exchangers", Walter de Gruyter-Verlag, Berlin, 1991, nebo z Ullmanns' s Encyclopedy of industrial chemistry, 5. rev. vydání (1989), svazek A14, str. 394 až 459.

K ochuzení jak o kyselé, tak také o zásadité cizí látky se mohou za sebou umístit v lóži nebo v různých lóžích různé adsorbenty.

Další podoba provedení způsobu podle vynálezu spočívá v zamíchání adsorbentů do eduktu a po míchání po dobu několika málo minut až několik hodin se od eduktů oddělí filtrací nebo odstřeďováním. Speciální podoba provedení spočívá v tom, že se odstraňování heterogenních adsorbentů neprovádí před alkoxyací, nýbrž společně s odstraňováním sloučeniny multikovového kyanidu po alkoxyaci. U této speciální podoby provedení se však musí adsorbenty volit tak, že se mohou

vyloučit negativní vlivy heterogenního adsorbentu na sloučeninu multikovového kyanidu.

Podle shora popsaného způsobu podle vynálezu se mohou ošetřit jak spouštěče s funkční skupinou OH, tak také alkylenoxidy. Pro často snadno těkavé alkylenoxidy se jako čistící stupeň nabízí také destilace, extrakce, nebo extrakční destilace.

Ochuzení eduktů o zásaditá, nebo kyselá znečištění se přednostně provádí při teplotách mezi 10 a 120 °C, přičemž ošetření alkylenoxidů probíhá při teplotách o 25 °C menších. Tlaky přednostně leží v rozmezí mezi 1 bar a 10 bar a volí se tak, že je ošetřovaný edukt během ochuzování tekutý.

Různé spouštěče s OH funkční skupinou, jako například glycerin, mají při pokojové teplotě viskozitu, která ztěžuje shora popsaný způsob ochuzování podle vynálezu. V takových případech se přednostně používají postupy, které umožňují snížení viskozity.

Tak se může například zvýšit teplota. Čištěný edukt se může rozpustit s inertní, s ním smísitelnou a dobře opět odstranitelnou a viskozitu snižující tekutinou.

Jestliže se použije postup, který je popsán ve WO 97/29,146, při kterém se přivádí ke spouštěči směs spouštěče a alkylenoxidu, tak se spouštěč čistí podle již popsaného postupu. K čištění spouštěče v alkylenoxidu, který je zpravidla od spouštěče odlišný, se může celý proud z alkylenoxidu a spouštěče ošetřovat jedním, nebo více heterogenními adsorbenty. Výhodné přitom je časově shodné ochuzování spouštěče a alkylenoxidu a rovněž snížení viskozity spouštěče.

Rovněž okamžik čištění se může volit podle různých na stupni alkoxylace závislých viskozitách. Tak glycerin-propoxyláty s molekulovými hmotnostmi 400 až 600 daltonů mají menší viskozity, než sám edukt glycerinu. Může být tedy účelné čistit místo glycerinu glycerinpropoxyláty, používané jako spouštěče pro katalýzu multikovovým kyanidem.

Příklady provedení vynálezu

Vynález je blíže objasněn na následujících příkladech.

Příklad 1

V baňce se 5 hodin při teplotě okolí míchalo 3000 g polypropylenglykolu s molekulovou hmotností 400 g/mol s 2,5 hmot. % iontoměniče typu Amberlite[®] UP252. Potom se iontoměnič odělil filtrací. Před a po ošetření Amberlitem byly zjištěny následující charakteristiky polypropylenglykolu:

	neošetřeno	po ošetření
číslo kyselosti, mg KOH/g	0,013	0,061
hodnota pH	7,1	5,4
alkalita, ppm	3,0	není prokazatelná
draslík, ppm	0,6	<0,5
sodík, ppm	2,3	1,4
dusík, ppm	6	3
chlor, ppm	1	1

128 g neošetřeného a ošetřeného polypropylenglykolu se naplnilo s 50 ppm katalyzátoru z multikovového kyanidu (hexakyanokobaltát zinečnatý) do autoklávu, 2 hodiny se ve vakuu 3 mbar odvodňovalo a následně se reagovalo při teplotě 130 °C se 72 g propylenoxidu.

U neošetřeného polypropylenglykolu nenastala po 4 hodinách žádná reakce. Pokus byl přerušen.

U polypropylenglykolu ošetřeného Amberlitem^R nastala reakce po 8 minutách a byl registrován nárůst tlaku ze 7 na 13,8 bar. Plný výtěžek 200 g ukazoval 100 %ní obrat polypropylenglykolu.

Příklad 2

V baňce se míchalo 3000 g polyetheralkoholu z glycerinu a propylenoxidu s molekulovou hmotností 420 g/mol s 2,5 hmotn. % iontoměniče typu Amberlite^R UP252 5 hodin při teplotě 50 °C. Po filtraci iontoměniče se zjistily následující charakteristiky polyolu.

	neošetřeno	po ošetření
číslo kyselosti, mg KOH/g	0,010	0,257
hodnota pH	7,9	5,2
alkalita, ppm	18,6	není prokazatelná
draslík, ppm	1,6	<0,5
sodík, ppm	2,5	<0,5
dusík, ppm	6	<1
chlor, ppm	2	<1

128 g neošetřeného a ošetřeného polypropylenglykolu se naplnilo se 100 ppm katalyzátoru z multikovového kyanidu z příkladu 1 do autoklávu, 2 hodiny se ve vakuu 3 mbar odvodňovalo a následně se reagovalo při teplotě 130 °C se 72 g propylenoxidu. Test aktivity poskytl následující výsledky:

	neošetřeno	po ošetření
doba náběhu, min.	40	5
tlakové maximum, bar	7,1	11,5
výtěžek, g	167	200

11.04.02

- 11 -

P A T E N T O V É N Á R O K Y

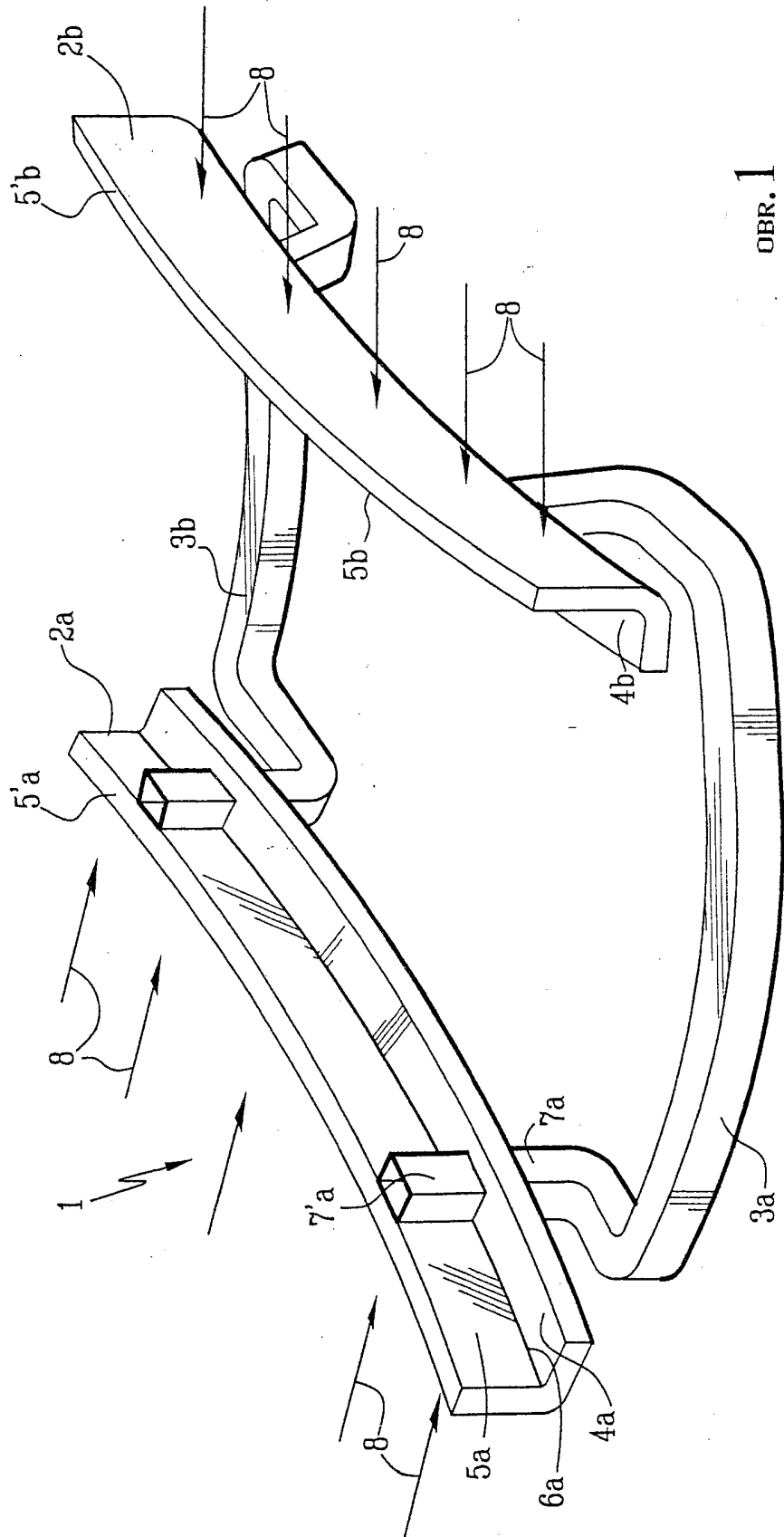
1. Způsob výroby polyetheralkoholů katalytickou reakcí sloučenin s funkčním vodíkem s alkylenoxidy, přičemž se jako katalyzátor používá alespoň jedna multikovová kyanidová sloučenina, vyznačující se tím, že obsah v zásaditých a kyselých nečistotách ve spouštěcí substanci a/nebo alkylenoxidech, které snižují aktivitu katalyzátoru, obsažených heteroatomů ze skupiny tvořené dusíkem, fosforem, arsenem, antimonem, sírou, selenem, tellurem, fluorem, chlorem, bromem a jodem, je menší než 100 ppm.
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se sloučeniny s funkčním vodíkem a/nebo alkylenoxidy, aby se ochudily o zásadité a kyselé nečistoty, ošetří před reakcí heterogenními adsorbenty.
3. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se jako heterogenní adsorbenty používají pevné látky se zásaditými nebo kyselými centry.
4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se jako heterogenní adsorbenty používají organické iontoměniče.
5. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se jako heterogenní adsorbenty používají vrstvenné křemičitany, hlinitokřemičitany, zeolity a/nebo jiné směsné oxidy se zásaditými, nebo kyselými centry.
6. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se spouštěcí substance a alkylenoxidy smíchají před ošetřením heterogenními adsorbenty.
7. Polyetheralkoholy, vyrobené podle jednoho z nároků 1 až 6.

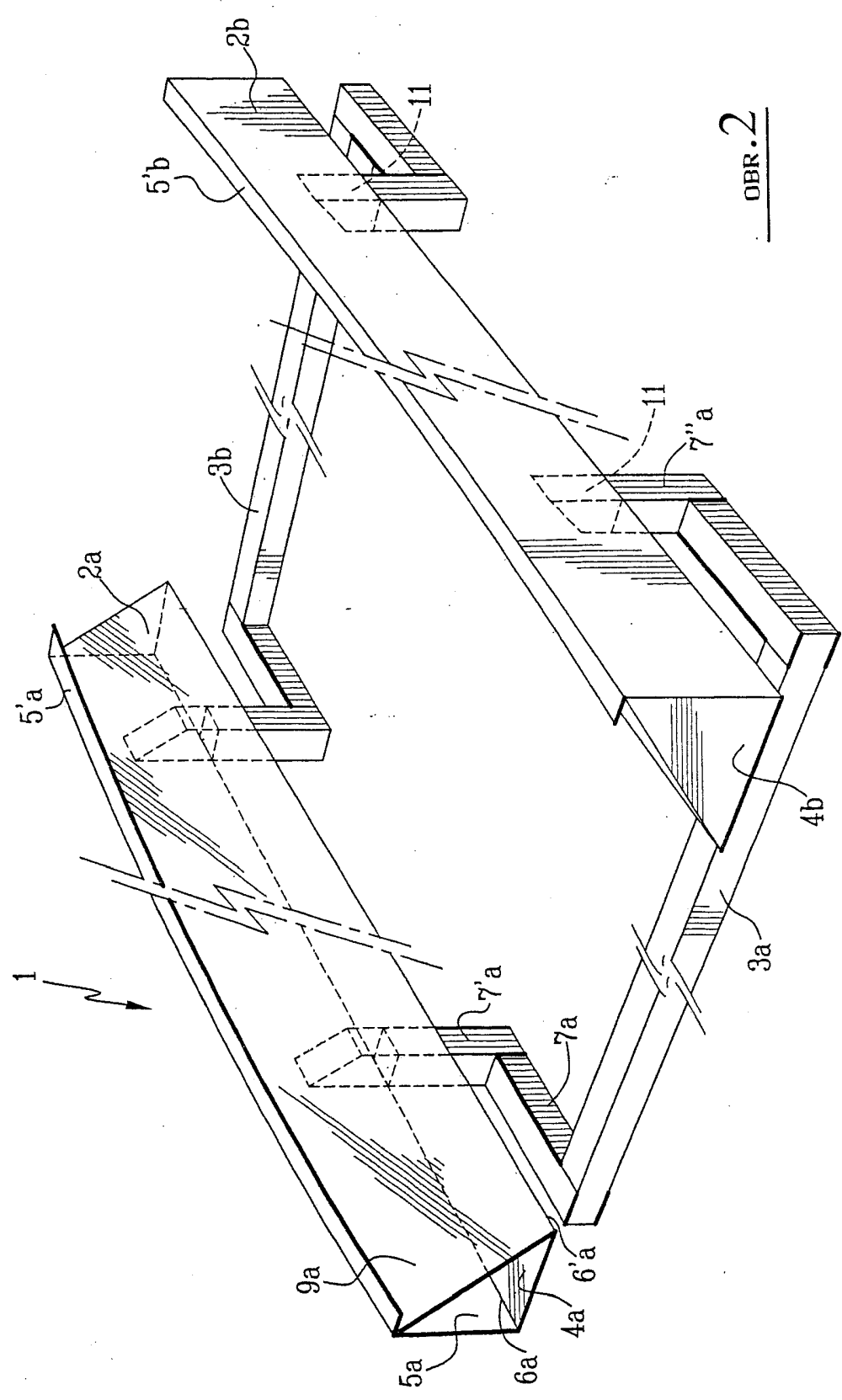
SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
SETECKA ZELENÝ ŠVONČIK KALENSKÝ

A PARTNEŘI

120 00 Praha 2, Hájkova 2
Česká republika

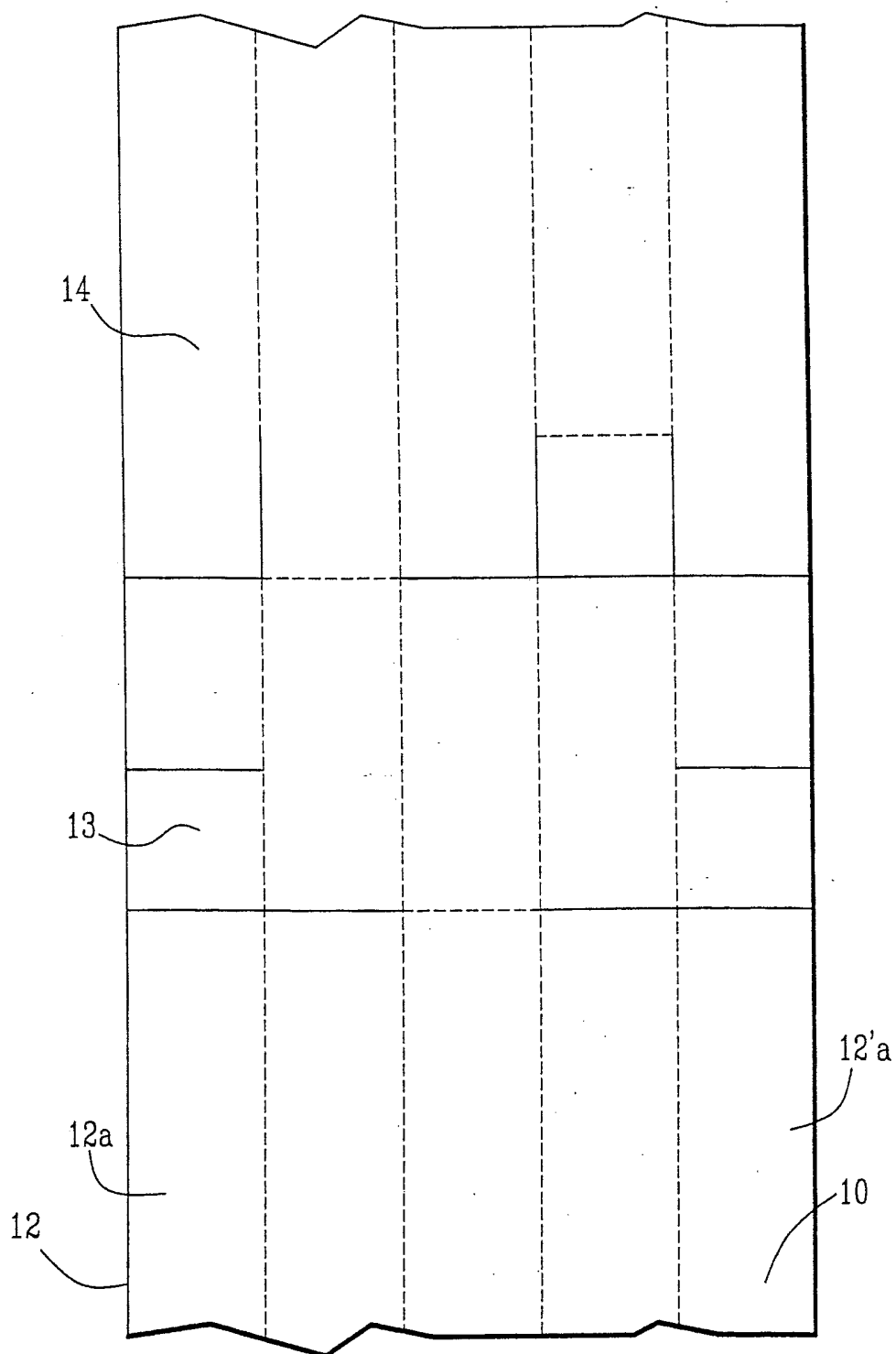
JUDr. Petr Kalenský
advokát



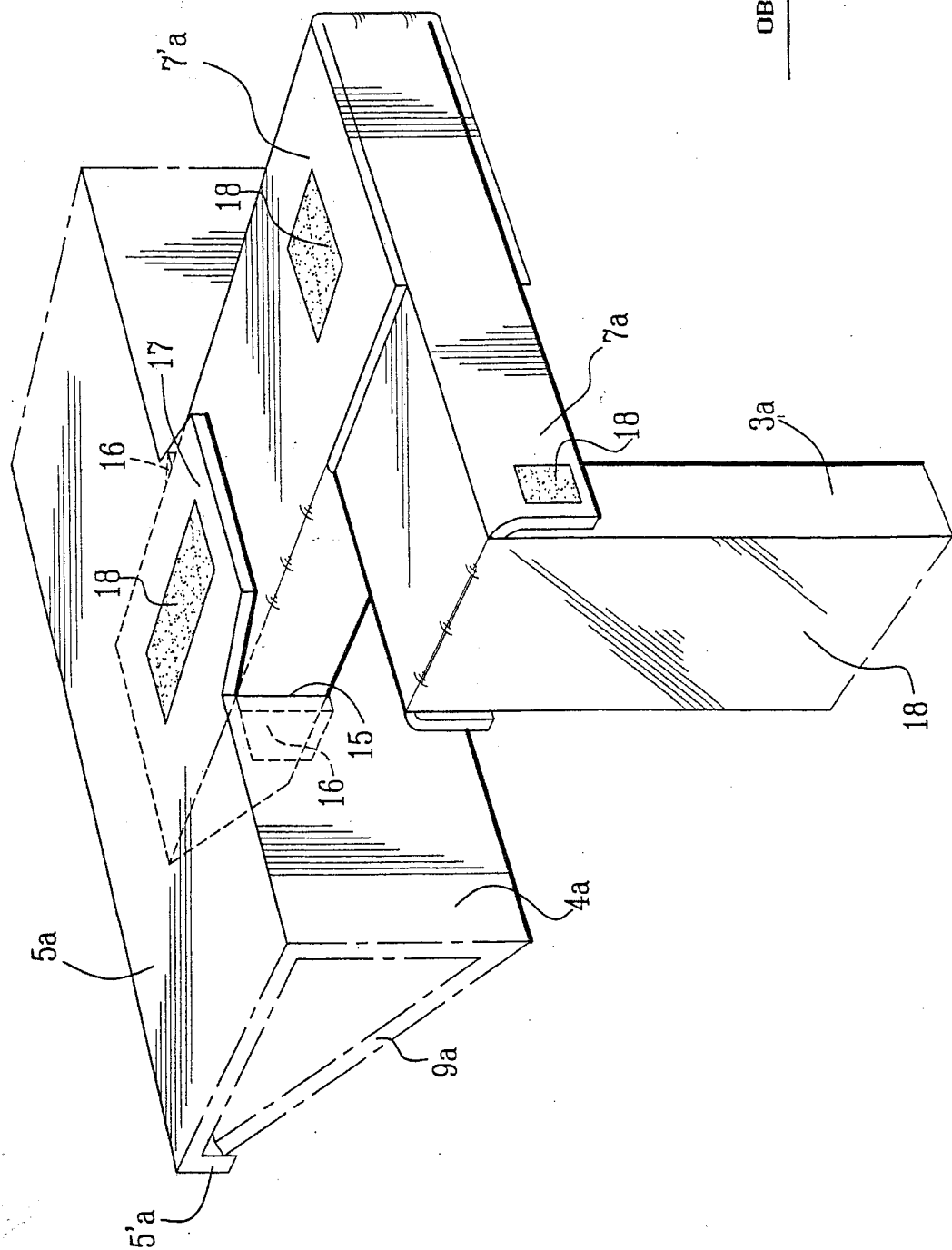


OBR. 2

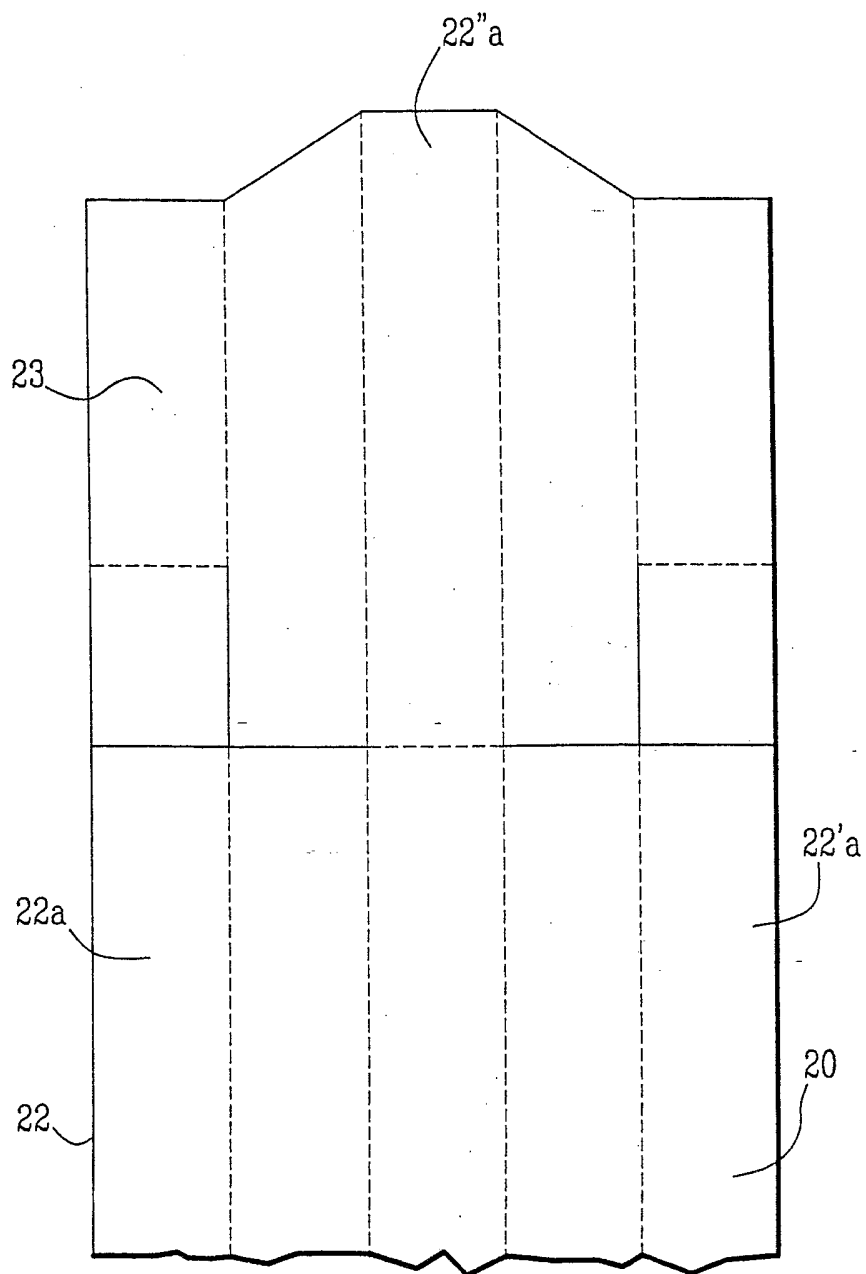
3/13



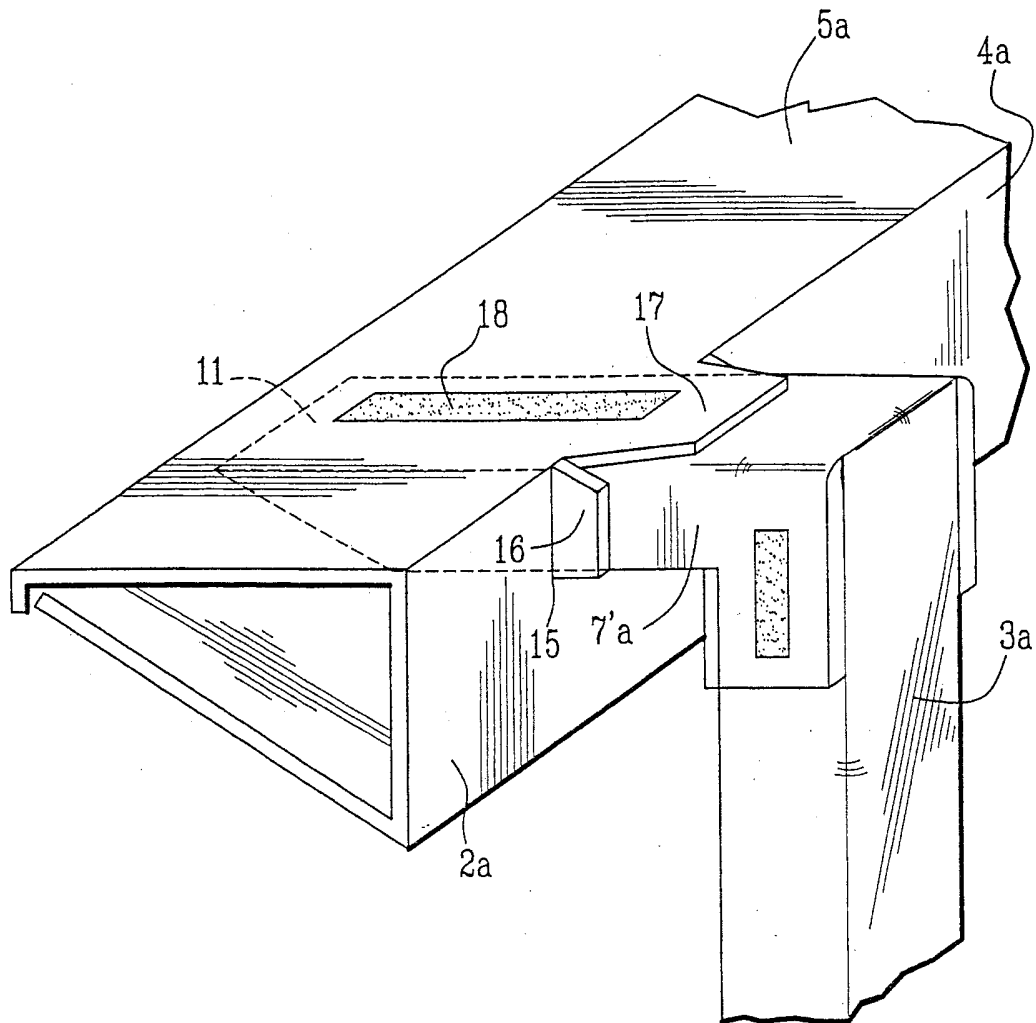
OBR. 3



5/13

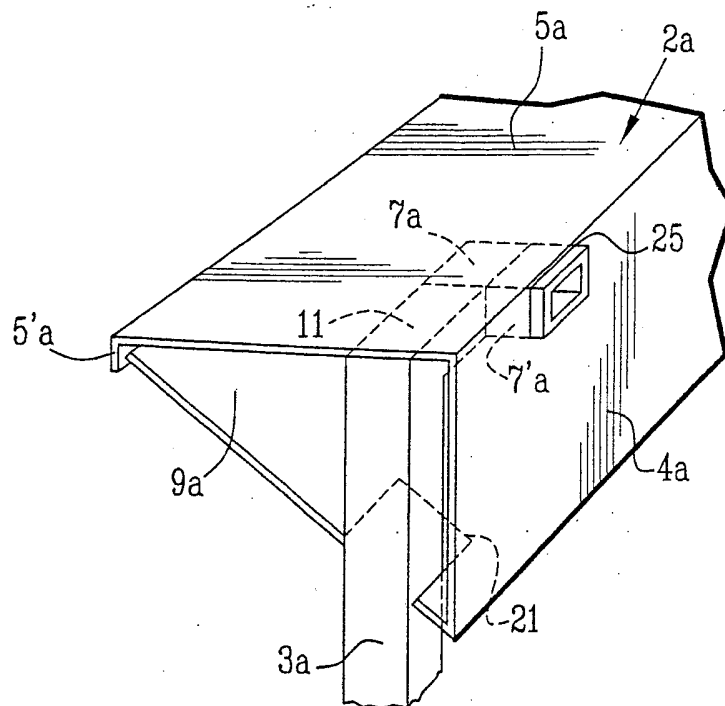
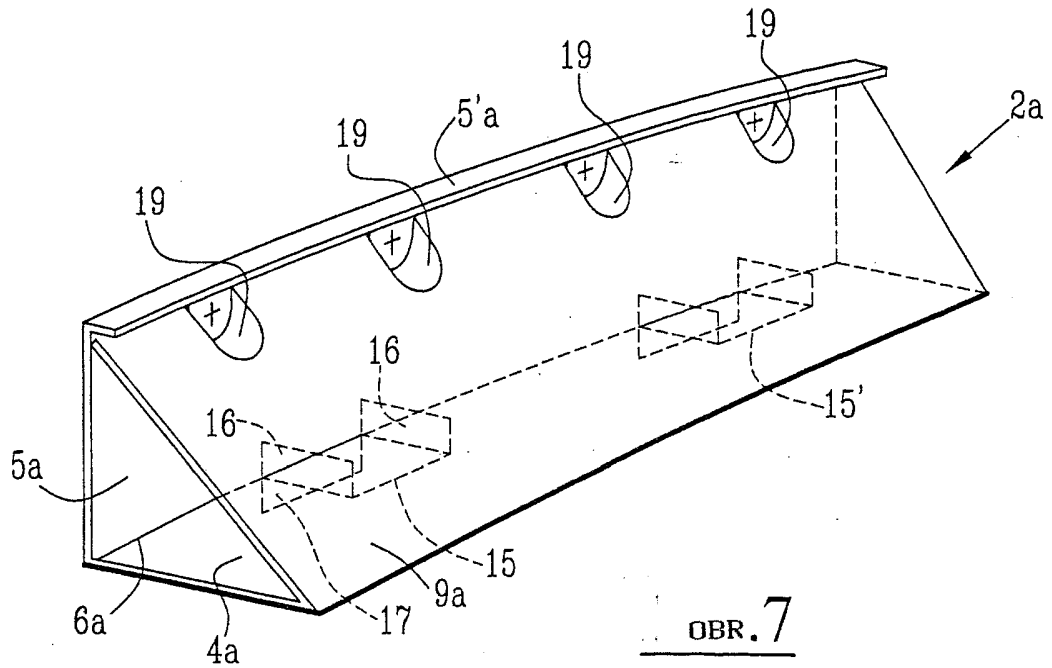


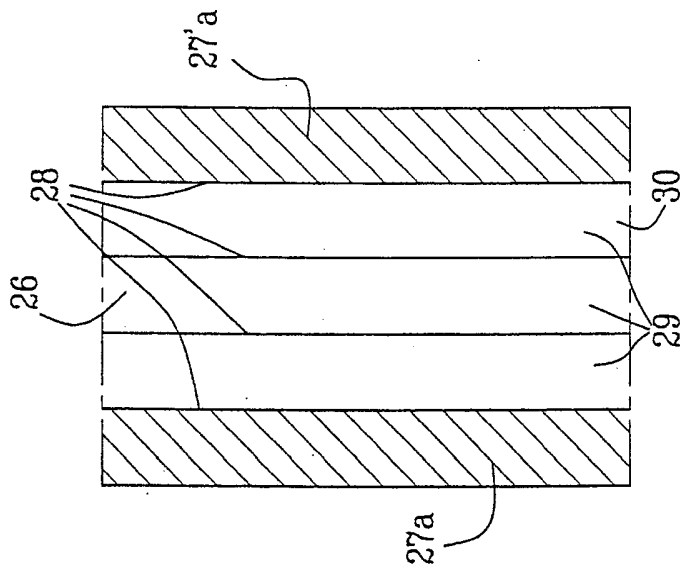
OBR. 5



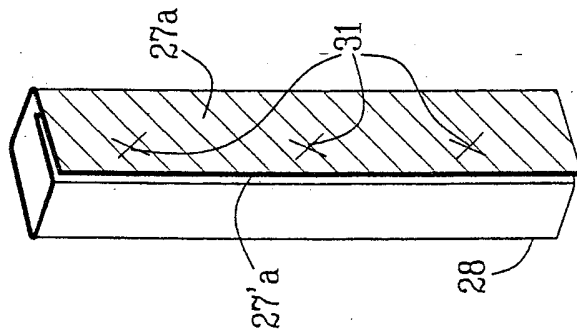
OBR, 6

7/13

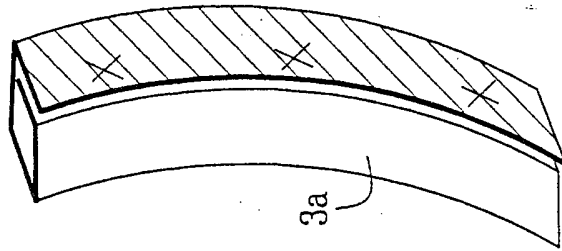




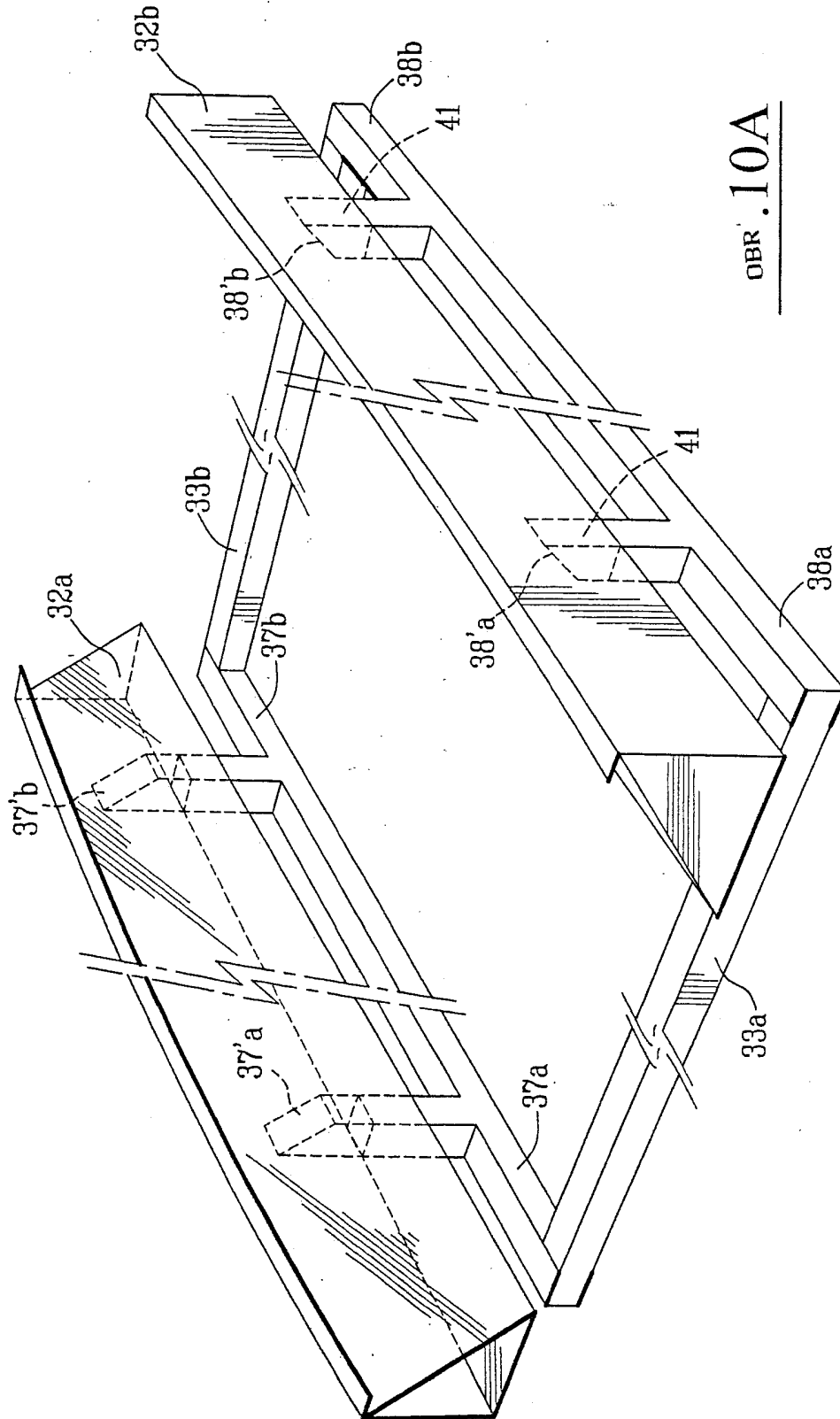
OBR. 9A



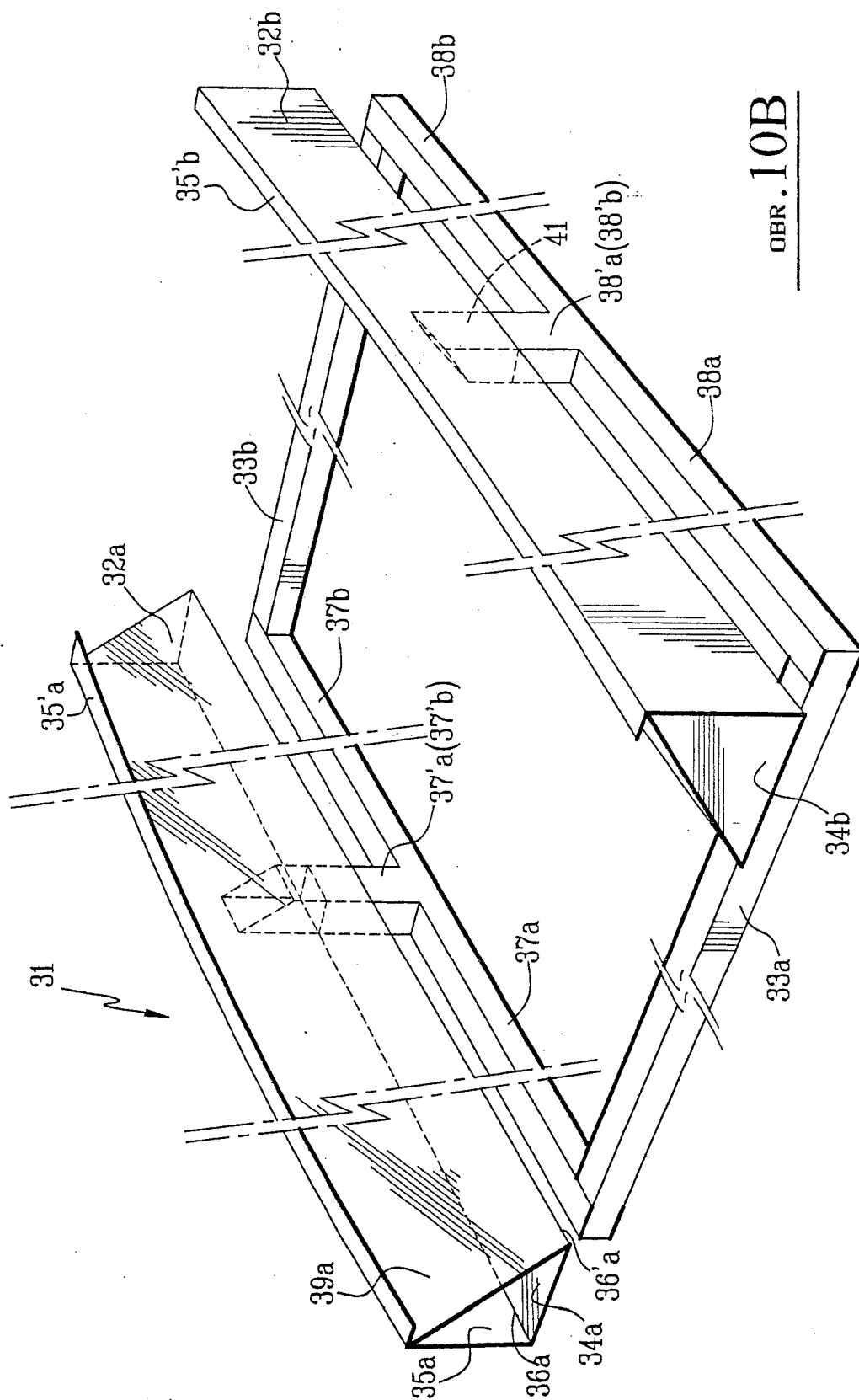
OBR. 9B



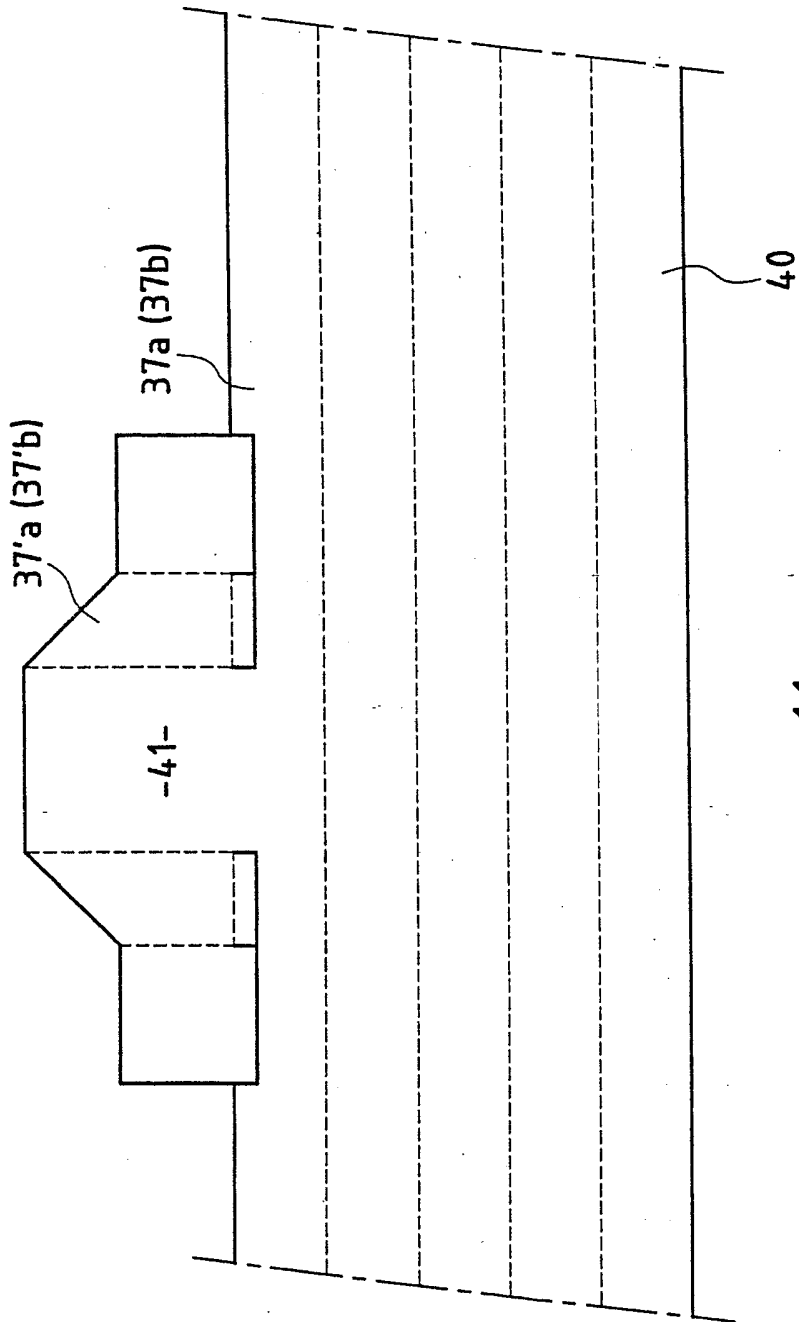
OBR. 9C



OBR. 10A

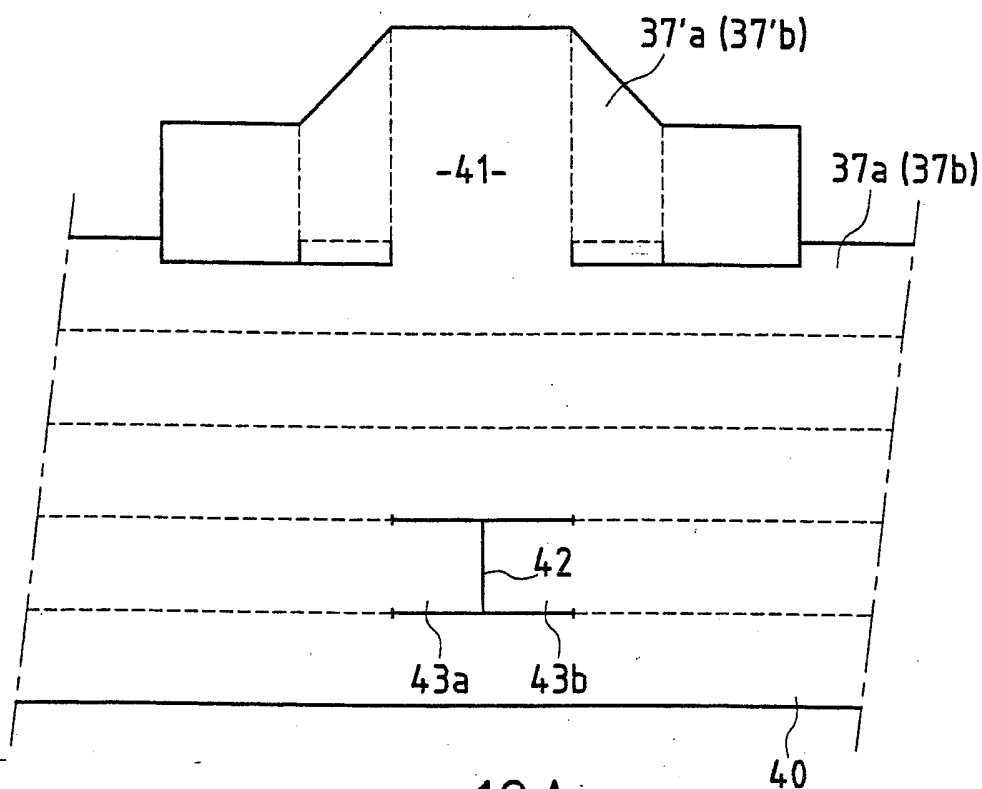
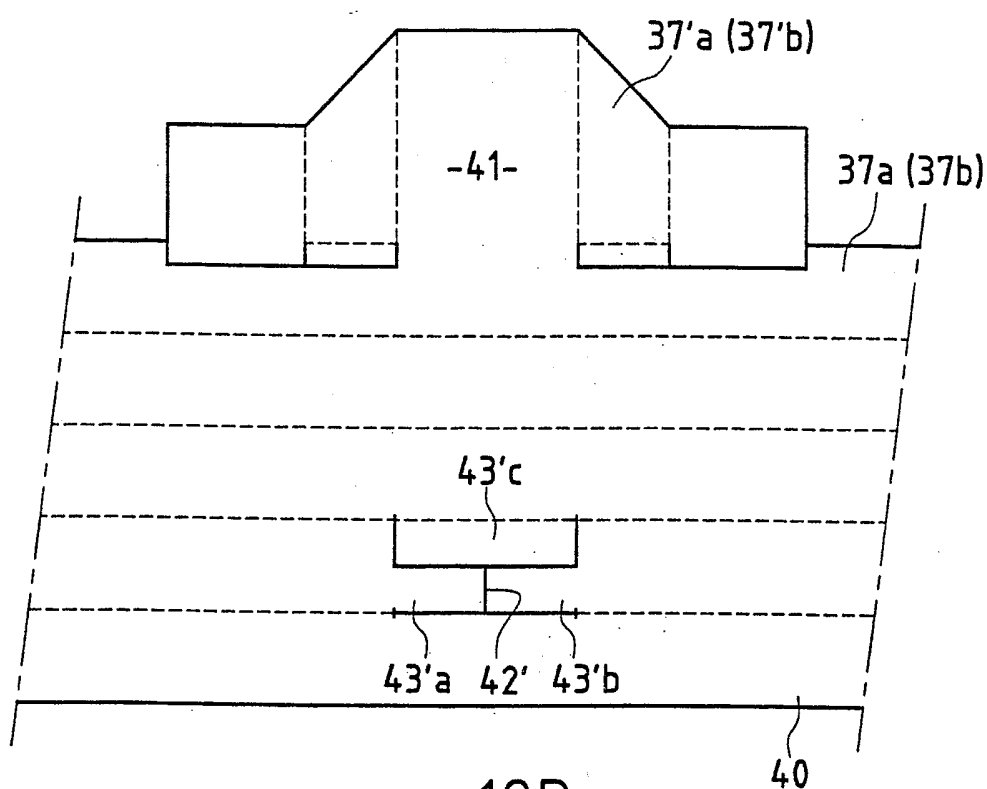


OBR. 10B

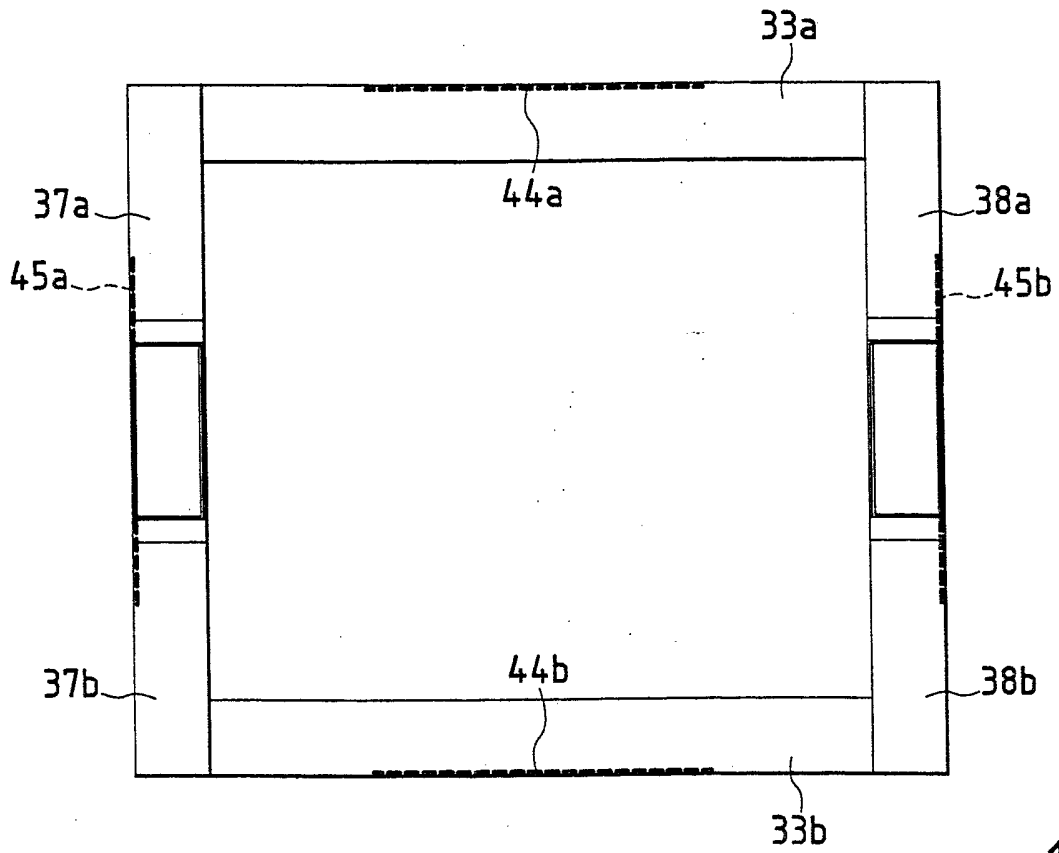


OBR. 11

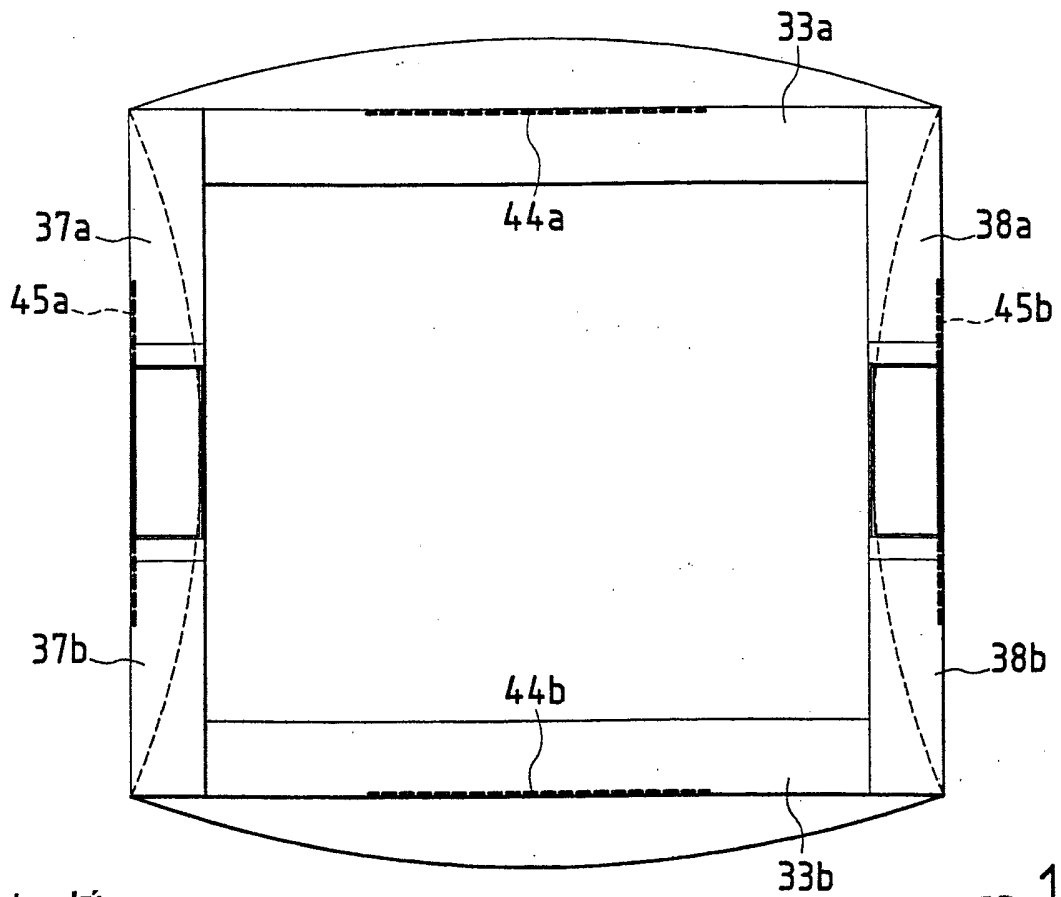
12/13

OBR. 12AOBR. 12B

13/13



OBR. 13



OBR. 14