

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

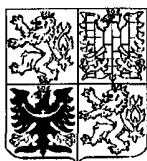
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**244-98**

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **26. 07. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **27.07.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19527532**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 07. 98**  
(**Věstník č. 7/98**)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/03297**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/05188**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 08 G 65/20**  
**C 08 G 65/10**

(71) Přihlášovatel:

**BASF AKTIENGESELLSCHAFT,**  
Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Sigwart Christoph, Schriesheim, DE;  
Fischer Rolf, Heidelberg, DE;  
Eller Karsten, Ludwigshafen, DE;  
Becker Rainer, Bad Dürkheim, DE;  
Plitzko Klaus-Dieter, Limburgerhof, DE;  
Heilen Gerd, Neustadt, DE;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9,  
Praha 6, 16000;

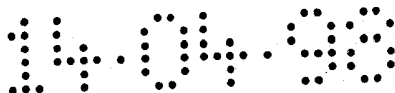
(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy polyoxytetramethylengly-  
kolu**

(57) Anotace:

Způsob výroby kopolymerů tetrahydrofuranu a but-2-in-1,4-diolu katalytickou polymerací tetrahydrofuranu, která se provádí na heterogenním kyselém katalyzátoru, který má aciditu kyselých center  $pK_a + 2$  při koncentraci alespoň 0,005 mmol/g katalyzátoru za přítomnosti but-2-in-1,4-diolu. Zejména jde o přípravu polyoxytetramethylenglykolu reakcí získaných kopolymerů za přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru.

**CZ 244-98 A3**



## Způsob přípravy polyoxytertramethylenglykolu

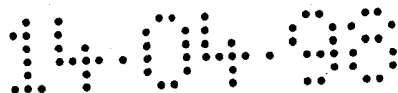
### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy kopolymerů tetrahydrofuranu (THF) a but-2-in-1,4-diolu katalytickou polymerací THF. Vynález se dále konkrétně týká způsobu přípravy polyoxytetramethylenglykolu.

### Dosavadní stav techniky

Polyoxytetramethylenglykol, nazývaný také polytetrahydrofuran (PTHF), se vyrábí na celém světě a slouží jako meziproduct pro přípravu polyuretanových, polyesterových a polyamidových elastomerů, při jejich přípravě se používá jako diolová složka. Vložení PTHF do těchto polymerů způsobuje jejich změkčení a dodává jim pružnost, a proto je PTHF také označován v těchto polymerech jako "změkčovací segment".

Kationtová polymerace tetrahydrofuranu (THF) s přísadou katalyzátorů byla popsána Meerweinem et al. (Angew. Chem. 72 (1960), str. 927). Zde jsou používány buď předem připravené katalyzátory nebo jsou katalyzátory připravovány in situ v reakční směsi. Toho se dosahuje přípravou oxoniových iontů v reakční směsi za současného přidávání silné Lewisovy kyseliny, jako je fluorid boritý, chlorid hlinitý, chlorid cíničitý, chlorid antimoničný, chlorid železitý nebo fluorid fosforečný nebo pomocí silných Brönstedtových kyselin, jako je kyselina chloristá, kyselina tetrachlorboritá, kyselina fluorsulfonová, kyselina chlorsulfonová, kyselina hexachlorcínčitá, kyselina jodičná, kyselina hexachlorantimoničná nebo kyselina tetrachlor-

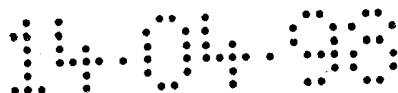


železitá a s přísadou reaktivních sloučenin, označovaných jako promotory, jako jsou alkylenoxidy, např. ethylenoxid, propylenoxid, epichlorhydrin, estery ortho-kyselin, acetaly,  $\alpha$ -halogenethery, acetylchlorid, anhydridy karboxylových derivátů, thionylchlorid nebo fosforylchlorid, přičemž tyto oxoniové ionty iniciují polymeraci THF. Je však skutečností, že jen málo z velkého počtu těchto katalytických systémů má průmyslový význam, neboť některé z nich jsou silně korozivní a/nebo způsobují odbarvení PTHF produktů při přípravě PTHF, což představuje omezení použití. Dále mnoho těchto katalytických systémů nepůsobí katalyticky dostatečně silně, nebo se musejí používat v stechiometrických množstvích, v přepočtu na makromolekulu, která má být připravena a je spotřebována v průběhu polymerace.

US-A-3 358 042 popisuje přípravu PTHF s pomocí fluorsulfonové kyseliny jako katalyzátoru. Konkrétní nevýhodou použití katalytických sloučenin, které obsahují halogen, je to, že mohou vznikat halogenované vedlejší produkty, které je velmi obtížné oddělit od čistého PTHF a které mají nežádoucí vliv na vlastnosti produktu.

Při přípravě PTHF za přítomnosti uvedených promotorů se tyto promotory inkorporují do PTHF molekuly tak, že primární produkt polymerace THF není PTHF, ale je to PTHF derivát. Tak např. alkylenoxidy se jako komonomery inkorporují do polymeru, čímž vznikne THF/alkylenoxid kopolymer s vlastnostmi, konkrétně s vlastnostmi důležitými pro použití produktu, které se liší od vlastností produktu vytvořeného z PTHF.

Použití anhydridů karboxylových derivátů jako promotorů vede primárně ke vzniku diesterů PTHF, ze kterých



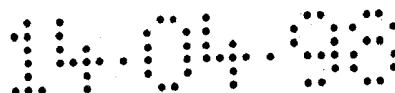
se musí PTHF uvolnit další reakcí, např. hydrolyzou nebo transesterifikací (US-A-2 499 725 a DE-A-27 60 272).

Podle US-A-5 149 862 se používá jako kyselý katalyzátor při heterogenní polymeraci síran, dopovaný oxidem zirkoničitým, který je nerozpustný v reakčním médiu. Za účelem urychlení polymerace se přidává do reakční směsi kombinace kyseliny octové a acetanhydridu, neboť polymerace probíhá jen pomalu za přítomnosti uvedených promotorů, takže např. konverze pouhých šesti procent se dosáhne až za 19 hodin. Výsledným produktem při tomto postupu je diacetát PTHF, který se pak musí převést na PTHF hydrolyzou nebo transesterifikací.

JP-A-83 028/1983 popisuje polymeraci THF za přítomnosti acylhalogenidu nebo anhydridu karboxylového derivátu, přičemž jako katalyzátor se používá heteropolykyselina. Diestery PTHF vznikají podobně a je nutno je hydrolyzovat na PTHF.

Diestery PTHF se také dají připravit polymerací chemicky předem upraveného THF, přimísením katalyzátoru na bázi zemin, za přítomnosti anhydridu karboxylových derivátů, např. acetanhydridu, podle EP-A-0003112. Hlavní nevýhodou tohoto způsobu polymerace THF je zvýšení nákladů spojené s použitím anhydridu kyseliny octové a jeho odstranění z derivátů PTHF (methylesteru), který se tvoří jako primární produkt.

Jestliže, na druhé straně, se polymerace THF provádí pomocí vody jako telogenu (látka ukončující prodlužování řetězce), vzniká přímo PTHF. Podle US-A-4 120 903, se dá připravit PTHF z THF a vody přidáním silně kyselého

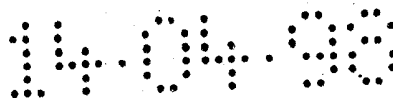


"Nafionu<sup>R</sup>", což je iontoměnič na bázi pryskyřice. Nevýhodou tohoto procesu je příliš vysoká molekulová hmotnost výsledného PTHF, která je asi 10 000 daltonů. Tato vysoká molekulová hmotnost PTHF způsobuje, že PTHF nemá průmyslový význam.

US-A-4 568 775 a US-A-4 658 065 popisují způsob přípravy PTHF a kopolymerace THF s polyoly, při kterém se používají jako katalyzátory heteropolykyseliny. Tyto heteropolykyseliny jsou rozpustné do určitého stupně v polymerační směsi v polymeru a, vzhledem k tomu, že způsobují odbarvení produktu PTHF, musejí být z něho odstraňovány drahou metodou, která spočívá v přidávání uhlovodíku pro sražení heteropolykyseliny, odstraňování sražené heteropolykyseliny a odstraňování přidaného uhlovodíku.

V US-A-4 303 782, ve kterém je popisován způsob přípravy PTHF, se používají zeolity. THF polymery, získané tímto způsobem, mají však mimořádně vysokou střední molekulární hmotnost ( $M_n = 250\ 000 - 500\ 000$  daltonů) a nemohou být používány pro shora zmíněné účely. V souladu s tím je tento proces nevýhodný a nemá průmyslový význam. Další vážnou nevýhodou tohoto způsobu je malý výtěžek z objemové jednotky reakční zony za jednotku času (např. lze získat za 24 hodin konverzi 4 % PTHF), který se získá při použití zeolitů.

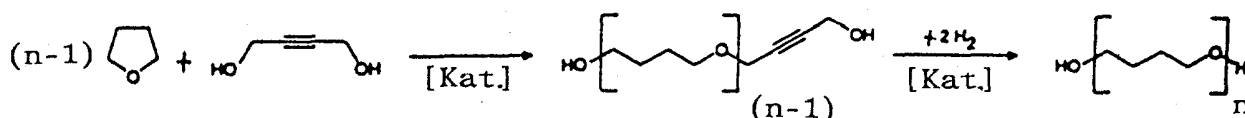
Všechny shora zmíněné způsoby pro přímou přípravu PTHF mají, zejména pro PTHF o molekulové hmotnosti v rozmezí od 500 do 3500 daltonů, které jsou průmyslově zajímavé, nevýhodu nízkého výtěžku z jednotky objemu reaktoru za jednotku času při heterogenní katalýze nebo nevýhodu drahého odstraňování katalyzátoru při heterogenní katalýze.



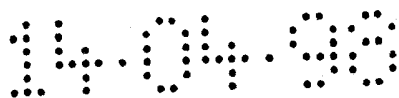
Podstata vynálezu

Podstata vynálezu spočívá ve vyřešení způsobu, který umožňuje získávat PTHF ve vysokých výtěžcích z objemové jednotky reakční zony za jednotku času a současně s vysokou selektivitou THF konverze a s jednoduchým odstraňováním katalyzátoru.

Tuto úlohu jsme vyřešily překvapivým způsobem, polymerací tetrahydrofuranu na silně kyselém heterogenním katalyzátoru za přítomnosti but-2-in-1,4-diolu a následné katalytické hydrogenace polyoxytetramethylenglykolů obsahujících C-C trojné vazby, čímž vzniká polyoxytetramethylenglykol. Průběh reakce může být popsán následující rovnicí, která však uvádí pouze jeden z možných kopolymerů, které se vyskytují jako reakční produkty reakce THF s but-2-in-1,4-diolem:



Vynález se dále týká způsobu přípravy polyoxytetramethylenglykolů nebo kopolymerů THF a but-2-in-1,4-diol katalytickou polymerací THF, která se provádí za přítomnosti heterogenního kyselého katalyzátoru, který má kyselá centra o kyselosti  $pK_a \leq 2$  v koncentraci alespoň 0,005 mmol/g katalyzátoru, za přítomnosti but-2-in-1,4-diolu. Předmětem vynálezu je zejména způsob přípravy polyoxytetramethylenglykolu, kopolymerů THF

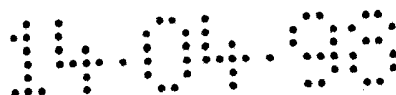


a but-2-in-1,4-diolu nebo polyoxytetramethylenglykolů, připravených podle vynálezu, které obsahují trojné vazby, a které se dále převádějí za přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru působením vodíku při teplotách 20 až 300 °C a tlaku 1 až 300 barů na výsledný produkt. Výhodná provedení podle vynálezu jsou definována v závislých nárocích.

Podle vynálezu se s výhodou používá katalyzátor na nosiči na bázi oxidu, který obsahuje molybden s obsahem kyslíku nebo wolframové sloučeniny a dále, pokud je to žádoucí může být také dopován síranovými nebo fosfátovými skupinami. Pro konverzi na katalyticky aktivní formu se katalyzátory na nosiči podrobují kalcinaci při teplotách 500 až 1000°C, pro kterou se používají prekursory, vytvořené na nesením katalyticky aktivních sloučenin, molybdenu s obsahem kyslíku a/nebo wolframových sloučenin, na nosič, přičemž nosič a prekursor se převedou kalcinací na použitelné katalytické systémy, se kterými se pracuje při postupu podle vynálezu.

Vhodnými nosiči na bázi oxidů je např. oxid zirkoničitý, oxid titaničitý, oxid hafničný, oxid ytritý, oxid železitý, oxid hlinitý, oxid cíničitý, oxid křemičitý, oxid zinečnatý a jejich směsi. Oxid zirkoničitý a/nebo oxid titaničitý jsou v této skupině nejvýhodnější.

Katalyzátory, které mohou být používány podle vynálezu, obsahují obecně od 0,1 do 50, výhodně od 1 do 30 a velmi výhodně od 5 do 20 % hmotnostních katalyticky účinných sloučenin molybdenu nebo wolframu obsahujících kyslík nebo jejich směsí s katalyticky aktivními sloučeninami těchto kovů s obsahem kyslíku, přičemž uvedená procenta jsou vztažena na celkovou hmotnosti katalyzátoru a, jelikož

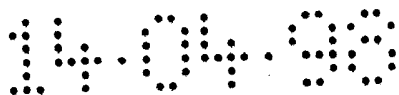


struktura katalyticky účinných, kyslík obsahujících sloučenin molybdenu a/nebo wolframu není známa exaktně nebo může být pouze předpokládána, např. z údajů o IR spektru používaných katalyzátorů podle vynálezu, je přepočet proveden vždy jako  $\text{MoO}_3$  nebo  $\text{WO}_3$ .

V zásadě se kromě účinné katalyticky účinné složky, obsahující sloučeniny molybdenu a/nebo wolframu, uvedené nové katalyzátory mohou také dopovat přidáním 0,05 až 10, výhodně 0,1 až 5, zejména výhodně 0,25 až 3 % hmotnostních, v každém případě počítáno na celkovou hmotnosti katalyzátoru na bázi sloučenin síry a/nebo fosforu obsahujících kyslík. Jelikož chemická forma těchto sloučenin obsahující síru nebo fosfor, ve které jsou v připravovaném katalyzátoru přítomny je ve všech podrobnostech ne zcela známá, obsah těchto skupin v katalyzátoru je počítán dohromady jako  $\text{SO}_4$  nebo  $\text{PO}_4$ .

Pro přípravu nových katalyzátorů jsou zpravidla používány jako výchozí materiály hydroxidy příslušných komponent nosiče. Pokud jsou tyto hydroxidy obchodně dostupné, používají se pro přípravu oxidů nosiče hydroxidy zakoupené na trhu. Výhodně se však dají připravit oxidové nosiče pomocí čerstvě vysrážených hydroxidů, které se po vysrážení obvykle suší při 20 až  $350^\circ\text{C}$ , výhodně při 50 až  $150^\circ\text{C}$ , mimořádně výhodně při 100 až  $120^\circ\text{C}$  při atmosférickém tlaku nebo při sníženém tlaku.

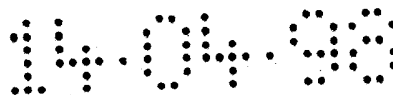
Obecně se používají jako výchozí sloučeniny pro přípravu těchto hydroxidů ve vodě rozpustné nebo hydrolyzovatelné soli prvků, ze kterých se nosič skládá, např. jejich halogenidy, výhodně jejich nitráty nebo karboxyláty, zejména jejich acetáty. výhodnými výchozími sloučeninami pro srážení příslušných hydroxidů jsou např.



zirkonylchlorid, dusičnan zirkonylu, titanylchlorid, dusičnan titanylu, dusičnan yttritý, octan yttritý, dusičnan hlinitý, octan hlinitý, dusičnan železitý halogenidy čtyřmocného cínu, zejména chlorid cíničitý, dusičnan zinečnatý nebo octan zinečnatý. Odpovídající hydroxidy se srazí z roztoku příslušných solí výhodně pomocí vodného roztoku amoniaku. Alternativně lze získat hydroxidy přidáním zředěné nebo koncentrované kyseliny, např. kyseliny octové, do hydroxykomplexů, rozpustných ve vodě, obsahujících příslušný kov, čímž se srazí odpovídající hydroxid. Je také možno získat hydroxidy hydrolýzou organokovových sloučenin, např. alkoholátů nebo příslušných kovů, jako je zirkontetraethylát, zirkontetraisopropylát, titantetramethylát, titantetraisopropylát, atd.

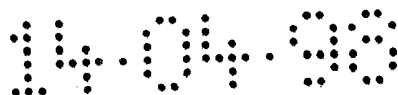
Obecně, postup se provádí obvykle tak, že v průběhu srážení těchto hydroxidů se tvoří gelovitá sraženina, která poskytuje po vysušení rentgenovou krystalografickou analýzu jako amorfni prášek. Je možné, že tyto krystalograficky amorfni sraženiny jsou tvořeny nejen hydroxidy příslušných kovů, ale také velkým množstvím jiných sloučenin, obsahujících hydroxyly. Takovými sloučeninami mohou být např. hydratované oxidy, polymerní ve vodě nerozpustné hydroxykomplexy atd. Nicméně přestože exaktní chemická struktura těchto sraženin nemůže být přesně stanovena, pro účely přihlášky se bude zjednodušeně předpokládat, jakoby to byly hydroxidy příslušných kovů. Pro účely přihlášky je tedy termín "hydroxidy" v podstatě definován tak, že znamená sraženiny obsahující hydroxylové zbytky, získané shora naznačenými srážecími postupy.

Pokud se jako nosič používá oxid křemičitý, je výchozím materiálem, který se používá pro přípravu



katalyzátorů, které mohou být používány podle vynálezu, výhodně čerstvě sražená silika, kterou lze získat např. okyselením roztoku vodního skla, a která se výhodně před procesem suší, jak je popsáno shora pro hydroxidové sraženiny.

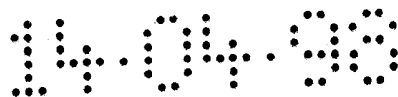
Na tyto hydroxidy nosičových komponent nebo oxid křemičitý, které byly připraveny uvedeným způsobem a jsou také uváděny jako prekursory nosičů v této přihlášce, se nanáší prekursory katalyticky účinných sloučenin, obsahujících kyslík, které představují sloučeniny molybdenu a/nebo wolframu, přičemž toto nanášení je s výhodou podpořeno impregnací vodnými roztoky těchto prekursorů. Tak např. ve vodě rozpustné wolframany (soli kyseliny vzorce  $H_2WO_4$ ), se tvoří sražením oxidu wolframového ve vodném amoniaku, a při okyselení vznikají mono a izopolywolframany, např. parawolframany nebo metawolframany, a ve vodě rozpustné soli kyseliny molybdenové ( $H_2MoO_4$ ), tvoří např. nerozpustný oxid molybdenový ve vodném roztoku amoniaku a okyselením se z něj vytvoří izopolymolybdenany, zejména metamolybdenany a paramolybdenany. Tyto vzniklé produkty lze pak použít i jako ve vodě rozpustné prekursory sloučenin katalyticky účinných na bázi wolframu nebo molybdenu, obsahujících kyslík. Výhodně se přidávají k hydroxidům složek nosiče nebo k oxidu křemičitému formou impregnace amonné soli těchto wolframových a molybdenových kyselin. Co se týká názvosloví, kompozice a přípravky na bázi molybdenátů a izopolymolybdenátů, wolframánů a izopolywolframánů odkazuje se na Römpps a Chemie-Lexikon, 8th ed., Volume 74, str. 2659-2660, Francksche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1985, Römpps Chemie-Lexikon, 8th edition, Volume 6, str. 4641-4644, Stuttgart 1988 a Comprehensive Inorganic Chemistry, 1st edition, Vol. 3, str. 738.741 a 766-768,



Pergamon Press, New York, 1973. Místo shora uvedených prekursorů sloučenin molybdenu a wolframu, katalyticky účinných při postupu podle vynálezu, je také možno použít pro aplikaci molybdenu nebo wolframu na hydroxidy, tj. na prekursory nosiče s obsahem hydroxylových skupin heteropolykyseliny molybdenu a wolframu, jako je 12-wolframokřemičitá kyselina ( $H_4/Si/W_{12}O_{40} // .26H_2O$ ) nebo 12-molybdenokřemičitá kyselina, nebo jejich ve vodě rozpustné soli, výhodně jejich amonné soli. Hydroxidy konkrétních komponent nosiče, které se používají, se impregnují tímto způsobem a impregnovaný oxid křemičitý, se suší obvykle při 80 až 350°C, výhodně při 90 až 150°C při atmosférické tlaku nebo při sníženém tlaku.

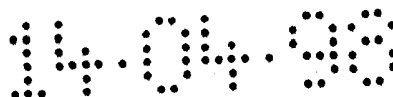
Je také možno zavést do prekursoru sloučeniny katalyticky aktivní, kyslík obsahující molybdenovou nebo wolframovou sloučeninu s následným získáním katalyzátoru promícháváním s jedním nebo více hydroxidy. Kalcinace prekursorů nosiče, který byl připraven tímto způsobem, poskytuje katalyzátory, které se mohou používat podle vynálezu. Tato kalcinace se provádí stejným způsobem, jako u prekursorů nosiče, impregnovaných prekursory sloučenin. Impregnační metoda, která se výhodně používá pro přípravu katalyzátorů, může být také použita s výhodou podle vynálezu.

prekursory katalyzátorů impregnované a sušené popsáním způsobem se převádějí na výsledné katalyzátory kalcinací za přítomnosti vzduchu při teplotě od 500 do 1000°C, výhodně od 550 až 900°C, mimořádně výhodně při teplotách 600 až 800°C. V průběhu kalcinace se hydroxidy složek nosiče a oxid křemičitý převádějí na oxidy nosiče a prekursory katalyticky účinných sloučenin, obsahujících kyslík na bázi molybdenových nebo wolframových sloučenin, nanesené na uvedený nosič



impregnací, se převádějí na katalyticky účinné komponenty. Kalcinací při těchto vysokých teplotách, které jsou nutné pro dosažení vysoké konverze a účinnosti, se ve vysokém výtěžku na jednotku objemu reaktoru za jednotku času dosáhne polymerace THF. Při nižších kalcinačních teplotách se získají katalyzátory, na nichž se také může uskutečnit THF polymerace, ale pouze při neekonomicky nízké konverzi. Pomocí IR metod testování katalyzátorů připravených tímto způsobem (Yinyan et al., Rare Metals 11 (1992), 185, lze dojít k závěru, že např. v případě wolframem dopovaného oxidu zirkoničitého jako nosiče, kdy prekursorem katalyticky aktivní sloučeniny je wolframová sloučenina obsahující kyslík, přičemž tento precursor se aplikoval na hydroxid zirkoničitý impregnací, vznikne chemická vazba s hydroxylovými skupinami precursoru nosiče při vysokých kalcinačních teplotách, čímž se připraví katalyticky aktivní, kyslík obsahující wolframová sloučenina, která je z hlediska chemické struktury a chemické aktivity podstatně odlišná, zejména po stránce katalytických vlastností, od wolframových sloučenin s obsahem kyslíku běžným způsobem absorbovaných na nosiči, tvořeném oxidem zirkoničitým. Tato situace se také předpokládá v případě katalyzátorů na nosičích, obsahujících molybden, které se dají používat podle vynálezu.

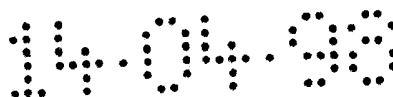
Jak bylo uvedeno shora, katalyzátory na nosičích, které, na rozdíl od molybdenových a/nebo wolframových samotných sloučenin jsou navíc dopovány sírou a/nebo fosforem ve formě sloučenin mohou být také výhodně použity v tomto novém postupu podle vynálezu. Tyto katalyzátory se připravují způsobem podobným tomu, který je popsán shora pro katalyzátory obsahující molybden a/nebo wolframové sloučeniny, sloučeniny obsahující síru a/nebo fosfor, které jsou přídatně nanášeny impregnací na hydroxidy nosiče,



připravené podobným způsobem nebo na oxid křemičitý. Sloučeniny obsahující síru a/nebo fosfor se mohou na nosič aplikovat simultánně s aplikací molybdenu a nebo wolframu ve formě vhodné sloučeniny nebo může tato aplikace být postupná. Komponenty obsahující síru a/nebo fosfor se výhodně připravují impregnací hydroxidu složek nosiče nebo oxidu křemičitého vodným roztokem sloučeniny obsahující síranové nebo fosfátové skupinu, např. kyseliny sírové nebo kyseliny fosforečné. Roztoky ve vodě rozpustných síranů nebo fosfátů se mohou s výhodou také pro impregnaci používat, přičemž sírany amonné a fosforečnany amonné jsou mimořádně výhodné. Další metodou pro nanesení prekursoru sloučenin obsahujících fosfor spolu s prekursorem sloučenin obsahujících wolfram na hydroxidový prekurzor nosiče, je působení heteropolykyselin obsahujících fosfor na prekursory nosiče na bázi hydroxidů. Příklady takových eteropolykyselin jsou 12-wolframfosforečná kyselina ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ ) a 12-molybdenfosforečná kyselina ( $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ ). Heteropolykyseliny molybdenu nebo wolframu spolu s organickými kyselinami fosforu např. fosfonovými kyselinami, představují další variantu, která může být pro tento účel při provedení vynálezu použita. Uvedené heteropolykyseliny mohou být pro tento účel použity ve formě solí, a to výhodně jako soli amonné.

V průběhu kalcinace za shora uvedených podmínek se heterokyseliny rozkládají na katalyticky účinné, kyslík obsahující sloučeniny molybdenu nebo wolframu.

Některé z katalyzátorů, které se dají používat podle vynálezu jsou známé, a jejich příprava je popsána např. v JP-A-288339/1989, JP-A-293375/1993, J.Chem.Soc., Chem Commun. (1989) 1295 a v Rare Metals 11 (1992, str. 185). Tyto katalyzátory se nyní používají přednostně pouze při



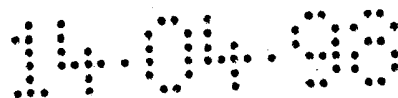
petrochemických procesech, jako např. katalyzátory pro alkylace, izomerace apod. krakování uhlovodíků, tj. procesů, které nemají vztah k novému způsobu podle vynálezu.

Kromě shora zmíněného oxidu zirkoničitého, s obsahem wolframu a molybdenu se může také použít oxid zirkoničitý dopovaný síranem. Vlastnosti a příprava oxidu zirkoničitého dopovaného síranem jsou popsány, např. v M. Hino a K. Arata, J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1980), str. 851.

Jako katalyzátory pro polymeraci se mohou v novém způsobu podle vynálezu používat také směsi zemín. V mineralogické terminologii jde o smíšené horniny nebo Fuellerovy zeminy, náležející do třídy montmorillonitů. Tyto zeminy jsou hydratovanými hydrosilikáty s obsahem hliníku, které se vyskytují v přírodě, a které obvykle mají některé hlinité ionty zaměněné železem, hořčíkem nebo jiným alkalickým kovem nebo kovem alkalické zeminy. Poměr oxidu křemičitého k oxidům dvojmocných nebo trojmocných kovů v těchto minerálech je obecně 4:1. Obchodní produkty, které se obecně aktivují působením kyselin a mají obsah vody od 4 do 8 % hmotnostně, počítáno na celkovou hmotnost, jsou v širokém měřítku používány při rafinaci jedlých olejů, tuků a minerálních olejů a jako absorbenty a plnidla.

Smíšené zeminy, jak je možné je získat pod obchodním jménem Tonsil<sup>R</sup> typů K10, KSF-0, KO a KS od Süd-Chemie AG, Mnichov, jsou pro nový způsob mimořádně výhodné.

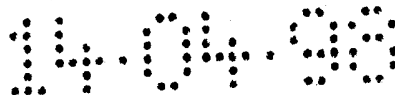
V novém způsobu lze také používat jako polymerační katalyzátory zeolity. Zeolity, jak jsou definovány, představují třídu alumosilikátů, které mají takovou chemickou strukturu, která tvoří třírozměrné sítě s definovanými pory



a kanály v krystalu. V závislosti na složení, zejména poměru  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  (molárně) a jejich krystalické struktury, která je určena nejen určitým poměrem atomů, ale také způsobem přípravy zeolitu, existují mezi různými typy zeolitů odlišnosti, které jsou někdy vyjádřeny pojmenováním ve vztahu k přírodně se vyskytujícím zeolitovým materiálům a podobným kompozicím a ke struktuře. Tak např. faujasity, mordenity nebo klinoptilolity. Dále může být pojmenování vztaženo, pokud neexistuje pro syntetický zeolit přírodní analogie, nebo pokud zeolit tvoří strukturální skupinu přírodně se vyskytujících zeolitů, na nějakou skupinu. Tak např. Y a X zeolity náleží k typu faujasitů nebo zeolitů, které mají pentasilovou strukturu, jako např. ZSM-5, ZSM-11 nebo ZBM-10. Sumární chemické složení zeolitů, jejich trojrozměrná a chemická struktura a způsoby jejich přípravy se naleznou, např. v D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, 1974.

Zeolity, které jsou pro nový způsob vhodné, mají molární poměr  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  od 4:1 do 100:1, výhodně od 6:1 do 90:1, zejména výhodně od 10:1 do 80:1. Primární krystality těchto zeolitů mají velikost částic do 0,5  $\mu\text{m}$ , výhodně do 0,1  $\mu\text{m}$ , zejména výhodně do 0,05  $\mu\text{m}$ .

Tyto zeolity, které se mohou používat jako polymerační katalyzátory v novém způsobu, se používají v H formě. V této formě jsou v zeolitu přítomny OH skupiny. Jestliže nejsou zeolity připraveny v H formě při jejich základním výrobním postupu, lze je snadno převést na katalyticky aktivní H formu, např. působením minerálních kyselin, jako je kyselina chlorovodíková, kyselina sírová nebo kyselina fosforečná, nebo působením tepla na vhodný prekursor zeolitu, který obsahuje např. amoniové ionty, např. zahříváním na 450

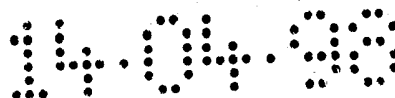


až 600°C, výhodně na 500 až 550°C.

Všechny zeolity, které splňují shora uvedené požadavky, se mohou používat jako polymerační katalyzátory v postupu podle vynálezu. Příklady těchto zeolitů jsou zeolity skupiny mordenitu, a zeolity skupiny faujasitu, zejména syntetické X a Y zeolity. Lze také použít aluminofosfáty nebo silikoaluminofosfáty, které mají zeolitovou strukturu.

Zeolity, které mají pentasilovou strukturu, např. ZSM-5, ZSM-11 a ZBM-10 zeolity, jsou mimořádně výhodné pro použití ve způsobu podle vynálezu. Mezi tyto zeolity skupiny pentasilu, které mají v rozporu s tím, co bylo předtím řečeno konkrétně výhodné vlastnosti, patří zeolity, které byly připraveny takovým způsobem, že jsou v podstatě prosté sloučenin alkalických kovů, tj. jejich obsah alkalických kovů je všeobecně menší než 50 ppm hmotnostně. Příprava zeolitu ZBM-10, prostých alkalických kovů, je popsáno v EP-A-0007081 a způsob přípravy ZSM-5 zeolitů, v podstatě prostých alkalických kovů, je popsána Müllerem et al. v Ocelli, Robson (vydavatelé), Zeolite Synthesis, A.C.S. Symp. Series 398 (1989), str. 346. Zeolity připravené těmito metodami jsou přítomny v H formě po tepelném zpracování, např. po zahřátí na teplotu od 500 do 600°C.

Kromě zeolitů mohou být jako polymerační katalyzátory použity také polymery s obsahem  $\alpha$ fluorsulfonové kyseliny. Perfluorované polymery, které obsahují kyseliny tohoto typu, a jsou dostupné, lze získat např. pod jménem Nafion<sup>R</sup> od E.I. du Pont de Nemours and Company. Tyto obchodní produkty jsou jako konkrétní sloučeniny pro toto použití výhodné.

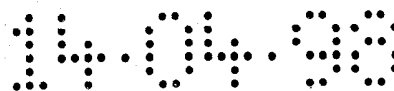


Katalyzátory kterých se používá podle vynálezu, mohou být uváděny do nového procesu ve formě prášku, např. pokud se způsob provádí v suspenzi, nebo výhodně jako taveniny, např. ve formě válcových kulovitých, kroužkovitých nebo spirálovitých sedlovitých částecek, zejména s katalyzátorem na fixním loži, což je výhodné uspořádání v případě, že se používají cirkulační reaktory nebo pokud je prováděn postup kontinuálně.

V principu lze jako monomer použít libovolný požadovaný THF. Obchodně dostupný THF nebo předčištěný THF pomocí kyselého čištění (EPA 0003112) nebo destilací je pochopitelně výhodnější.

Podle vynálezu se používá jako telogen but-2-in-1,4-diol, což je látka, která působí jako činidlo, ukončující růst řetězce při polymerační reakci.

Telogen se výhodně přidává k polymeraci ve formě roztoku v THF. Jelikož telogen ukončuje polymeraci, lze řídit proměnlivým množstvím použitého telogenu výslednou střední molekulovou hmotnost nenasyceného PTHF kopolymeru, který při této reakci vzniká. Větší množství telogenu, přítomné v reakční směsi, má za následek nižší střední molekulovou hmotnost nenasyceného PTHF kopolymeru. V závislosti na obsahu telogenu v polymerační směsi mají odpovídající PTHF kopolymeru střední molekulové hmotnosti od 250 do 10 000. Tyto kopolymeru lze připravit kontrolovaným způsobem. Nový způsob je výhodně použitelný pro přípravu příslušných PTHF kopolymerů se střední molekulovou hmotností 500 až 5 000, zejména výhodně 650 až 3 500 daltonů. Pro tento účel se přidává telogen v množstvích od 0,04 do 17, výhodně od 0,2 do 8, zejména výhodně od 0,4 do 4 molárních procent, počítáno na



množství použitého THF.

Polymerace se obecně provádí při teplotách 0-100°C, výhodně 25°C až do teploty varu THF. Tlak, který se používá není zpravidla příliš podstatný pro výsledek polymerace a tak se postup provádí při atmosferickém tlaku nebo při autogenním tlaku polymeračního systému.

Za účelem odstranění tvorby étherperoxidů se polymerace výhodně provádí v atmosféře inertního plynu. Inertní plyny, kterých se používá, mohou být např. dusík, vodík, oxid uhličitý nebo vzácné plyny, dusík je v tomto případě nejvýhodnější.

Polymerační fáze nového způsobu se dá provádět v šaržích nebo kontinuálně, přičemž kontinuální postup je obecně z ekonomických důvodů výhodnější.

Při šaržovém způsobu se obecně nechají reagovat reakční složky THF a but-2-in-1,4-diol s katalyzátorem v promíchávaném nebo cirkulačním reaktoru při vhodné teplotě, dokud se nedosáhne požadované konverze THF. Reakční doba může být od 0,5 do 40, výhodně od 1 do 30 hodin, v závislosti na množství přidaného katalyzátoru. Pro polymeraci se přidává katalyzátor obecně v množství od 1 do 90, výhodně od 4 do 70, zejména výhodně od 8 do 60 % hmotnostních, počítáno na hmotnost použitého THF.

Při způsobu provádění při variantě šaržové se reakční směs odděluje od katalyzátoru, který je s ní promíchán, výhodně filtrací, dekantací nebo odstředěním.

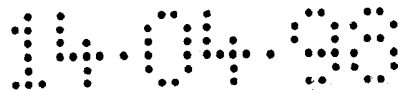


Získaná polymerační směs, zbavená katalyzátoru, se obvykle zpracovává destilací, nezreagovaný THF se výhodně oddestiluje v prvním stadiu, a v druhém čistícím stupni se odděluje nízkomolekulární PTHF, pokud je to žádoucí od polymeru destilací za sníženého tlaku a může se recyklovat do vstupu reakce. Alternativně se mohou těkavé oligomery THF depolymerovat, např. způsobem podle DE-A-3042960, a recyklovat do reakce v této podobě.

Ve výhodném provedení podle vynálezu se konverze kopolymerů, obsahujících C-C trojné vazby a obsahující THF a but-2-in-1,4-diol na PTHF katalytickou hydrogenací.

Při této hydrogenaci se kopolymery, obsahující C-C trojné vazby a vodík nechávají reagovat za přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru obecně při tlaku 1-300, výhodně 20-250, zejména 40-200 barů a při teplotě 20-300°C, výhodně 60-200°C a mimořádně výhodně 100-160°C, čímž vznikne polyoxytetramethylenglykol.

Hydrogenace se dá provádět bez rozpouštědla nebo výhodně za přítomnosti rozpouštědla, které je inertní při reakčních podmínkách. Takováto rozpouštědla jsou např. étery, jako tetrahydrofuran, methyltercbutyléter, nebo di-n-butyléter, alkoholy jako je methanol ethanol, propanol, izopropanol, butanol, izobutanol nebo tercbutanol, uhlovodíky, jako je n-hexan, n-heptan nebo n-oktan a N-alkylaktamy, mezi které patří např. N-methylpyrrolidon nebo N-oktylpyrrolidon. Výhodným rozpouštědlem je tetrahydrofuran. Proreagované polymerační směsi, které se získají po polymeraci, se zbavují katalyzátoru a s výhodou se dále hydrogenují.



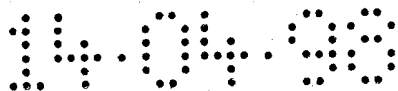
Obecně lze používat všechny katalyzátory, které jsou vhodné pro hydrogenaci C-C trojné vazby. Hydrogenační katalyzátory, které se rozpouštějí v reakční směsi na homogenní roztok jsou popsány např. v Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, svazek IV/1c, str. 16 to 26. Tyto katalyzátory mohou být použity pro účely vynálezu.

Nicméně, hydrogenační heterogenní katalyzátory, tj. takové hydrogenační katalyzátory, které jsou v podstatě nerozpustné v reakční směsi, se mohou při postupu podle vynálezu použít výhodně. V principu lze použít prakticky všechny heterogenní hydrogenační katalyzátory, pro hydrogenaci C-C dvojných vazeb kopolymerů na C-C jednoduché vazby. Mezi tyto katalyzátory patří jeden nebo více prvků ze skupiny Ib, VIIb a VIIIb periodické tabulky prvků, zejména nikl, měď a nebo paládium, které jsou výhodné.

Kromě těchto sloučenin a, pokud je to požadováno, nosičů, obsahují tyto katalyzátory jeden nebo více prvků, jako např. chrom, wolfram, molybden, mangan a/nebo rhenium. V závislosti na přípravě mohou obsahovat katalyzátory také sloučeniny fosforu, např. fosforečnany.

Heterogenní hydrogenační katalyzátory, které se stávají z aktivovaného kovu, jsou ve formě vysokopovrchových modifikací, např. Raneyův nikl, Raneyova měď nebo paladiový katalyzátor.

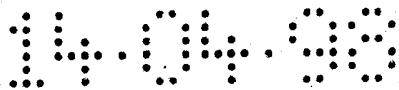
Tak např. lze výhodně použít srážené katalyzátory. Tyto katalyzátory lze připravit srážením jejich katalyticky aktivních komponent z roztoků jejich solí, zejména z roztoků jejich nitrátů a/nebo acetátů, např. přidáváním alkalického kovu a/nebo kovu alkalické zeminy ve formě hydroxidu a/nebo



uhličitanu, v roztoku jako např. částečně rozpustné hydroxidy, hydratované oxidy, zásadité soli nebo uhličitanu. Po sražení se získané sraženiny suší a poté převádějí na příslušné oxidy, směsné oxidy a/nebo oxidy s různým mocenstvím, současně přítomné ve směsi, kalcinací obvykle při 300 až 700°C, výhodně při 400 až 600°C. Získané produkty se redukuje působením vodíku nebo plynu s jeho obsahem, zpravidla při teplotě 100 až 700°C, zejména při teplotě 150 až 400°C na odpovídající kovy a/nebo sloučeniny obsahující kyslík, v nichž je příslušný kov v nižším oxidačním stupni, načež jsou převáděny na účinnou, katalyticky aktivní formu. Zpravidla se redukce ukončí tehdy, když se už netvoří žádná voda.

Při přípravě srážených katalyzátorů, které obsahují nosič, se může provádět srážení katalyticky aktivních složek za přítomnosti příslušného nosiče. Katalyticky aktivní složky se však mohou výhodně také srážet současně s nosičem z roztoků příslušných solí.

Dále, katalyzátory na nosičích, které se připravují běžným způsobem, a které obsahují jeden nebo více shora zmíněných katalyticky účinných prvků, se mohou také používat jako heterogenní hydrogenační katalyzátory, vhodné pro nový způsob podle vynálezu. Takovéto katalyzátory se výhodně připravují impregnací nosiče roztokem soli kovu příslušného prvku, po které následuje sušení a kalcinace, obecně při teplotě 300 až 700 výhodně 400 až 600°C a redukce v proudu plynu s obsahem vodíku. Impregnovaný nosič se obvykle suší při teplotách 20 až 200°C, výhodně 50 až 150°C, při atmosférickém nebo sníženém tlaku. Vyšší sušící teploty se mohou také občas používat. Redukce katalyticky účinných složek katalyzátoru se provádí obvykle za podmínek uváděných



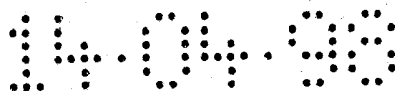
shora pro srážené katalyzátory.

Jako nosiče se mohou používat obvykle oxidy kovů alkalických zemin, hliníku a oxidy titanu, oxid zirkoničitý, oxid křemičitý, křemelina, silikagel, aluminy, silikáty, jako např. magnesium nebo aluminium silikáty, síran barnatý nebo aktivní uhlík. Výhodnými nosiči jsou oxid zirkoničitý, aluminu, oxid křemičitý a aktivní uhlík. Je samozřejmě také možné používat směsi několika nosičů.

Hydrogenační katalyzátory, které lze považovat pro nový způsob za výhodné, jsou Raneyův nikl, Raneyova měď, paladiový katalyzátor, impregnované katalyzátory na nosičích, jako je paládium na aktivní uhlík, paládium na alumině, paládium na oxidu křemičitém (silika), paládium na oxidu vápenatém, paládium na síranu barnatém, nikl na alumině, nikl na oxidu křemičitém (silika), nikl na oxidu zirkoničitém, nikl na oxidu titaničitém, nikl na aktivním uhlí, měď na alumině, měď na oxidu křemičitém (silika), měď na oxidu zirkoničitém, měď na oxidu titaničitém, měď na aktivním uhlí nebo nikl a měď na oxidu křemičitém (silika) a srážené katalyzátory, jako je Ni/Cu na oxidu zirkoničitém, Ni/Cu na alumině nebo Ni/Cu na oxidu titaničitém.

Při hydrogenačním procesu pro přípravu polytetrahydrofuranu se výhodně může v novém postupu použít Raneyův nikl, shora uvedené paladiové katalyzátory na nosičích, zejména paládium na alumině nebo paládium na nosiči s obsahem aluminy a oxid vápenatý, a nikl a měď na sráženém katalyzátoru obsahujícím nosič, zejména nikl a měď na oxidu zirkoničitém.

Paladiové katalyzátory na nosičích, které přicházejí



v úvahu při postupu podle vynálezu, obsahují obvykle 0,2 až 10, výhodně 0,5 až 5 % hmotnostních, počítáno jako Pd na celkovou hmotnost katalyzátoru, paladia. Nosič na bázi alumina/vápník může obecně obsahovat, v případě že účinným katalyzátorem je paladium, do 50, výhodně do 30 hmotnostních %, počítáno na hmotnost nosiče, oxidu vápenatého.

Dále jsou výhodnými katalyzátory na nosiči nikl a měď na oxidu křemičitém (silika), s obsahem niklu obvykle od 5 do 40, výhodně od 10 do 30 % hmotnostních, počítáno jako NiO, s obsahem mědi obvykle od 1 do 15, výhodně od 5 do 10 % hmotnostních, počítáno jako CuO, a obsah SiO<sub>2</sub> obvykle od 10 do 90, výhodně od 30 do 80 % hmotnostních, počítáno vždy na celkovou hmotnost neredukovaného oxidu katalyzátoru. Tyto katalyzátoru mohou přídatně také obsahovat od 0,1 do 5 % hmotnostních počítáno jako Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, manganu a od 0,1 do 5 % hmotnostních, počítáno jako H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, fosforu, počítáno vždy na celkovou hmotnost neredukovaného oxidu katalyzátoru. pochopitelně shora zmíněné složení katalyzátorů je vyjádřeno tak, že suma všech komponent, vyjádřených v procentech, činí 100 % hmotnostních těchto komponent v katalyzátoru. Tyto katalyzátory se výhodně připravují impregnací silikových meziproductů roztoky solí katalyticky účinných komponent, např. roztoky jejich dusičnanů, octanů nebo síranů, následným sušením impregnovaných nosičů při teplotě 20 až 200°C, výhodně 100 až 150°C za atmosférického nebo sníženého tlaku, kalcinací při teplotách 400 až 600, výhodně 500 až 600°C a redukcí plynem s obsahem vodíku. Tyto katalyzátory jsou popsány např. v evropském patentu EP-A-295435.

Srážené katalyzátory obsahující nikl a měď na oxidu zirkoničitém mohou obsahovat obvykle od 20 do 70, výhodně od 40 do 60 % hmotnostních, počítáno jako NiO, niklu, obecně 5

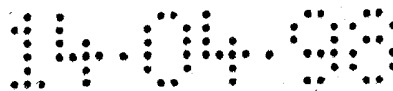


až 40, výhodně 10 až 35 % hmotnostních, počítáno jako CuO, mědi a obecně od 25 do 45 % hmotnostních oxidu zirkoničitého, počítáno vždy na celkovou hmotnost neredukovaného oxidu katalyzátoru. Kromě toho mohou tyto katalyzátory obsahovat 0,1 až 5 % hmotnostních, počítáno jako MoO<sub>3</sub> na celkovou hmotnost neredukovaného oxidu katalyzátoru, molybdenu. Takovéto katalyzátory včetně přípravy, jsou popsány v americkém patentu US-A-5 037 793, na který se tímto v popisu odkazujeme.

Srážené katalyzátory, stejně jako katalyzátory na nosičích, mohou být také aktivovány in situ v reakční směsi vodíkem, který je tam přítomen. Ve výhodném provedení podle vynálezu se však katalyzátory redukuje vodíkem při teplotách 20 až 300°C, výhodně 80 až 250°C, před jejich použitím.

Hydrogenační stupeň nového způsobu se může provádět buď kontinuálně nebo šaržově. Při kontinuálním způsobu lze používat např. trubkové reaktory, ve kterých je katalyzátor výhodně uspořádán v podobě pevného lože, přes které může reakční směs procházet v kapalně fázi nebo může být katalyzátor uspořádán jako zkrápěná vrstva. Při šaržovém způsobu se používají jakékoliv promíchávané jednoduché reaktory nebo výhodně lze použít reaktor, který je uspořádán tak, že je možné promíchávat směs jeho otáčením. Pokud se používají takovéto reaktory, katalyzátor se výhodně používá v podobě pevného lože. Hydrogenace se při novém způsobu dá výhodně provádět v kapalně fázi.

Hydrogenační produkt, polytetrahydrofuran (PTHF) se obecně odděluje ze získané hydrogenační směsi obvyklým způsobem, např. destilací rozpouštědla obsaženého v hydrogenační směsi a ostatních nízkomolekulárních



sloučenin, které jsou tam přítomny.

Nový způsob poskytuje polytetrahydrofuran, který má velmi nízké zabarvení ve velmi vysokých výtěžcích z jednotky reaktoru za jednotku času a při jednoduchém způsobu odstranování katalyzátoru. Zároveň má polytetrahydrofuran, připravený podle vynálezu, molekulovou hmotnost 500 až 3500 daltonů, což je rozmezí, které je průmyslově využitelné.

V dalším provedení podle vynálezu se trojné vazby, přítomné v kopolymerech THF a but-2-in-1,4-diolu, převádějí na dvojné vazby parciální hydrogenací, přičemž vzniká polymer, který odpovídá svou chemickou strukturou THF/but-2-in-1,4-diol kopolymeru. Takovéto kopolymery se používají např. jako diolové komponenty při přípravě polyuretanů a polyesterů odolných proti záření.

Katalyzátory, uvedené shora pro hydrogenaci trojných vazeb na jednoduché vazby se mohou použít pro hydrogenaci trojných vazeb na dvojné vazby, ale obvykle by mělo být zaručeno, že množství vodíku, které se použije pro parciální hydrogenaci, nepřesáhne stechiometrické množství, které je přesně nutné pro parciální hydrogenaci trojných vazeb na dvojné vazby.

Parciální hydrogenace trojných vazeb na dvojné vazby se výhodně provádí pomocí částečně nasycených hydrogenačních katalyzátorů, např. Lindlarova paladia, které se mohou připravit impregnací nosiče, např. uhličitanu vápenatého, sloučeninou paladia rozpustnou ve vodě, např.  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , redukcí nanesené paladiové sloučeniny, např. vodíkem, čímž vznikne kovové paladium, a následný částečným nasycením výsledného paladia na nosiči sloučeninou olova, např. octanem



olovnatým. Takovéto Lindlarovy katalyzátory jsou obchodně dostupné.

Další výhodné, parciální nasycené paladiové katalyzátory, jsou popsány v německé patentové přihlášce č. P 43 33 293.5. Mohou být připravovány sukcesivní depozicí paladia v plynné fázi na tkaný kovový materiál nebo kovovou folii, s následným nanášením olova a/nebo kadmia.

Parciální hydrogenace trojných vazeb kopolymerů tetrahydrofuran/but-2-in-1,4-diol se provádí obvykle při teplotě 0 až 100°C, výhodně 0 až 50°C a zejména výhodně při teplotě 10 až 30°C a při tlaku 1 až 50, výhodně 1 až 5, zejména výhodně 2 až 3 bary. Vodík se s výhodou používá ve stechiometrickém množství, nutném pro parciální hydrogenaci trojných vazeb. Pokud není požadována hydrogenace všech trojných vazeb na dvojné vazby, může se vodík také přivádět v množství, které je menší než množství stechiometrické. Hydrogenaci lze provádět šaržově, např. v promíchávaných nádobách s použitím suspense katalyzátoru nebo kontinuálně, např. v trubkových reaktorech s pevným ložem katalyzátoru.

Příklady, které následují, ilustrují vynález a představují výhodná provedení podle vynálezu.

#### **Příprava katalyzátorů**

##### **Katalyzátor A:**

Práškovitá směs zemin K10 (kyselinou zpracovaný montmorillonit od Süd-Chemie), přídatně kalcinovaná 2 hodiny při 350°C byla používána jako katalyzátor A.

### Katalyzátor B:

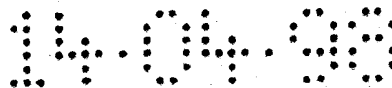
Jako výchozí materiál pro katalyzátor B byla použita směs zemin K10 v práškové formě od Süd-Chemie, avšak tato směs byla granulována na 2,5 mm extrudáty a poté kalcinována při 350°C.

### Katalyzátor C:

Katalyzátor C byl připraven přidáním 2600 g hydroxidu zirkoničitého k 2260 g 26,5% hmotnostně roztoku  $\text{MoO}_3$  v 12% amoniaku. Tato směs byla míchána 30 minut a pak sušena 16 hodin při 120°C. Vysušený materiál byl smísen se 40 g 75% kyseliny fosforečné a 1,4 l vody, přičemž doba mísení byla 30 minut. Poté bylo prováděno sušení získané směsi po dobu 2 hodin při 120°C. Vzniklý prášek byl proséván a pak peletizován, přičemž získané pelety byly pak kalcinovány při 600°C po dobu 2 hodin. Katalyzátor, získaný tímto postupem, měl obsah molybdenu 20 % hmotnostních, počítáno jako oxid molybdenitý a obsah fosforu 1 % hmotnostní, počítáno jako  $\text{PO}_4$ , přičemž se při výpočtu procent bere za základ celková hmotnost katalyzátoru.

### Katalyzátor D:

Katalyzátor D byl připraven přidáním 2600 g hydroxidu zirkoničitého k roztoku 640 g kyseliny wolframové ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) v 3470 g 25 % roztoku amoniaku. Tato směs byla mísená 30 minut a pak sušena 2 hodiny při 120°C. Vzniklý prášek byl po prosetí peletizován a získané pelety (3x3 mm) byly pak kalcinovány při 625°C. Katalyzátor měl obsah wolframu 20 % hmotnostních, počítáno jako oxid wolframový, přičemž za



základ se bere celková hmotnost katalyzátoru.

#### Katalyzátor E:

Katalyzátor E byl připraven přidáním 1600 g hydroxidu zirkoničitého k roztoku 425 g kyseliny wolframové a 200 g síranu amonného v 3470 gramech 25% roztoku amoniaku. Tato směs byla mísená 30 minut a pak sušena 2 hodiny při 120°C. Vzniklý prášek byl po přesetí peletizován a získané pelety pak byly kalcinovány při 850°C 2 hodiny. Tento katalyzátor měl obsah wolframu 18 hmotnostních, počítáno jako oxid wolframový a obsah síry 7 % hmotnostních, počítáno jako SO<sub>4</sub> na celkovou hmotnost katalyzátoru.

#### Katalyzátor F:

Katalyzátor F byl připraven postupem podle M. Hino a K. Arata, J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1980), 851, přičemž se sráží hydroxid zirkoničitý z vodného roztoku dusičnanu zirkonilu přidáním amoniaku. Sražený hydroxid zirkoničitý se suší při 100°C, promísí s 1N kyselinou sírovou a pak tvaruje 3x3 mm pelety. Tyto pelety se suší při 100°C a kalcinují při 550°C po dobu 2 hodin. Tento katalyzátor má obsah síry 6 % hmotnostních, počítáno jako SO<sub>4</sub> a vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

#### Stanovení kyselosti katalyzátorů

Kyselost katalyzátorů A-F byla stanovena metodou, popsanou K. Tanabem v Catalysis: Science and Technology (eds J.R. Anderson and M. Bondart), Springer-Verlag, Berlin, 1981, Vo. 2, Chapter 5, str. 235 a dále titrací n-butylaminem při použití Hammetova indikátoru



2-amino-5-azotoluenu ( $pK_a = +2,0$ ). Katalyzátory byly sušeny před zpracováním při  $200^{\circ}\text{C}$  a za sníženého tlaku  $0,01$  mbar. Rozpouštědlem byl benzen.

Pro stanovení kyselosti určitého katalyzátoru byla titrována n-butylaminem za přítomnosti indikátoru suspenze příslušného katalyzátoru v benzenu. Indikátor je žlutý a jeho zásaditá forma a změna jeho barvy na červenou (kyselá forma, jakmile se adsorbuje na povrch katalyzátoru, znamená ekvivalenci. Titr n-butylaminu, který byl nutný k dosažení žlutého zbarvení indikátoru je měřítkem koncentrace kyselých center kyselosti ( $pK_a$  menší než  $+2$ ) katalyzátoru, vyjádřené v mmol/g katalyzátoru nebo miliekvivalent (mval)/g katalyzátoru, a vyjadřuje jejich kyselost.

#### Stanovení molekulových hmotností

Střední molekulová hmotnost ( $M_n$ ) kopolymerů THF/butindiol a PTHF, byla stanovena pomocí analýzy koncových skupin  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopií. Hodnota  $M_n$  je definována vzorcem, ve kterém  $c_i$  znamená koncentraci jednotlivých polymerů v polymerní směsi a  $M_i$  znamená molekulovou hmotnost jednotlivého polymeru.

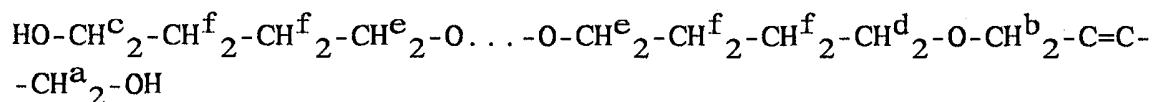
$$M_n = \Sigma c_i / \Sigma (c_i / M_i)$$

Kopolymeru získané polymerací THF, o složení THF/butindiol, vykazují v přítomnosti but-2-in-1,4-diol následující NMR signály (údaje o chemickém posuvu se týkají maxima signálu, rozpouštědlo:  $\text{CDCl}_3$ ): signál a:  $4,3$  ppm, b:  $4,2$  ppm, c:  $3,6$  ppm, d:  $3,5$  ppm, e:  $3,4$  ppm, f:  $1,6$  ppm.

Jak je vidět ze vzorce 1, tyto signály přísluší



protonům. Umístění signálů a, c a e byla použita pro stanovení molekulové hmotnosti



### Příklady polymeračních postupů

#### Polymerace THF šarží za přítomnosti but-2-in-1,4-diol

##### Příklad 1

Katalyzátor A, který měl kyselost ( $\text{pK}_a$  menší než +2) 0,17 mmol kyselých center/g katalyzátoru, připravený podle popisu uvedeného shora byl použit v tomto příkladě.

10 gramů katalyzátoru A ve formě prášku, který byl předsušen 20 hodin při 180°C a tlaku 0,3 mbar pro odstranění adsorbované vody, byl přidán k 20 gramům THF s odstraněnými peroxidy, který obsahoval 1,6 % hmotnostních but-2-in-1,4-diolu a 30 ppm hmotnostních vody, pod atmosférou argonu, přičemž reakční nádobou byla 100 ml banka opatřená refluxním chladičem. Suspence byla promíchávána 20 hodin při 50°C. Po této době byla ochlazená reakční směs zfiltrována a práškový katalyzátor byl třikrát promyt 20 gramy THF. Filtráty byly spojeny a byly odpařeny při 70°C a 20 mbar na rotační odparce, a poté ponechány v retortě při 150°C a 0,3 mbar. Byl získán THF/butindiol kopolymer, který byl bezbarvý a výtěžek činil 19 % počítáno na použitý THF. Kopolymer měl střední molekulovou hmotnost  $M_n$  1850.

Příklady 2 až 6

Příklady 2 až 6 byly prováděny podobným způsobem, jako je popsáno v příkladu 1, jen byly použity jiné katalyzátory, konkrétně katalyzátory B a F, jejichž příprava je popsána vpředu. Výsledné střední molekulové hmotnosti  $M_n$  kopolymerů THF/butindiol, dosažené výtěžky a kyselosti použitých katalyzátorů, které byly stanoveny titrací podle Hammeta, jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 1

Př.č.	Katalyzátor	Typ katalyzátoru	Kyselost ( $pK_a + 2$ ) (mmol/g katalyzátoru)	Výtěžek (%)	$M_n$ ( $^1H$ -NMR)
2	B	Směs zemin	0,07	15,9	2500
3	C	$MoO_3-ZrO_2-PO_4$	0,10	14,2	720
4	D	$WO_3-ZrO_2$	0,12	13,2	1700
5	E	$WO_3-ZrO_2-SO_4^{2-}$	0,12	18,0	1200
6	F	$ZrO_2-SO_4^{2-}$	0,13	16,8	950



## **Polymerace THF za přítomnosti butan-1,4-diolu v šaržovém provedení**

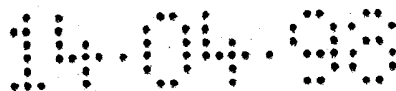
### Srovnávací příklad 1 (srovnání s příkladem 4)

Podle popisu v příkladu 1 byl zahříváno 20 gramů THF, který obsahoval 0,15 % hmotnostních butan-1,4-diolu a 30 ppm vody při 50°C 20 hodin s 10 gramy katalyzátoru D ve formě pelet 3x3 mm, které se předtím sušily 20 hodin při teplotě 180°C a tlaku 0,3 mbar. Po odstranění katalyzátoru a odpaření filtrátu za sníženého tlaku, jak je popsáno v příkladu 1, byl získán zbytek ve výtěžku pouze 4,1 %, počítáno na použitý THF. Molekulová hmotnost získaného PTHF byla 1700.

## **Kontinuální polymerace THF za přítomnosti but-2-in-1,4-diolu**

### Příklad 7

Reaktor s pevným ložem o objemu 250 ml byl pod argonovou atmosférou naplněn 352 g (250 ml) katalyzátoru f sušeného 24 hodin při 180°C a tlaku 0,3 mbar. Do polymeračního zařízení byl přiváděn but-2-in-1,4-diol obsahující THF (1,5 % hmotnostních but-2-in-1,4-diolu). Tato reakční směs byla nejprve čerpána přes katalyzátor 24 hodin při teplotě reaktoru 50°C. Poté byl přidáván další but-2-in-1,4-diol obsahující THF (1,5% hmotnostně but-2-in-1,4-diol) kontinuálně při průtoku 0,04 THF na 1 litr katalyzátoru za hodinu. Recyklace/průtok poměr byl asi 40 a teplota reaktoru byla 50°C. Získaná polymerační směs (730 gramů), která byla výsledkem 72 hodinové činnosti reaktoru byla poté shromážděna. Z této směsi byl nejprve oddestilován

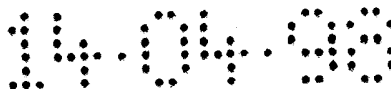


nezreagovaný THF a získaný zbytek byl podroben molekulární destilaci při 150°C a tlaku 0,3 mbar. Výsledný destilační zbytek obsahující 80 gramů THF/budindiolového kopolymeru, jehož složení bylo potvrzeno NMR spektroskopii, jak je popsáno shora, měl střední molekulovou hmotnost  $M_n$  970 daltonů. Přibližný výtěžek za dobu 72 hodin, která byla potřebná k provedení reakce, byl 11 %. Výtěžek v přepočtu na jednotku objemu reaktoru za jednotku času byl 4,4 gramu kopolymeru THF/butindiol na jeden litr katalyzátoru za hodinu.

#### Kontinuální polymerace THF za přítomnosti butan-1,4-diolu

##### Srovnávací příklad 2 (srovnání s příkladem 7):

250 ml reaktor s pevným ložem byl naplněn, pod argonem, 372 gramy (220 ml)  $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$  katalyzátoru C, připraveného postupem uvedeným vpředu, sušeným 24 hodin při 180°C při tlaku 0,3 mbar. Do polymeračního zařízení byl pak přiváděn butan-1,4 diol obsahující THF (0,4 % hmotnostních butan-1,4-diolu). Tato reakční směs byla nejprve čerpána přes katalyzátor 24 hodin při teplotě reaktoru 50°C. Poté byl přiváděn další THF s obsahem butan-1,4-diolu (0,4 % hmotnostních butan-1,4-diolu) rychlostí 0,04 kg THF na 1 litr katalyzátoru za hodinu. Zreagovaná polymerační směs (725 g) získaná za 72 hodin byla dále zpracována způsobem, který je popsán v příkladu 7, oddestilováním nezreagovaného THF a molekulární destilací. Bylo získáno 49 gramů PTHF, který podle NMR spektra měl střední molekulovou hmotnost  $M_n$  980 daltonů. Výtěžek byl 6,8 %. Výtěžek počítaný na jednotku objemu reaktoru za jednotku času PTHF byl 980 na 1 litr katalyzátoru za hodinu.



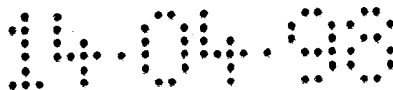
## Kontinuální polymerace THF za přítomnosti but-2-in-1,4-diolu

### Příklad 8

Reaktor s pevným ložem o objemu 250 ml byl pod argonem naplněn 333 g (250 ml) katalyzátoru D na bázi  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  sušeného 24 hodin při  $180^\circ\text{C}$  a tlaku 0,3 mbar. Polymerační zařízení bylo provozováno tak, že byl přiváděn THF, obsahující but-2-in-1,4-diol (0,9 % hmotnostních but-2-in-1,4-diolu), reakční směs byla čerpána přes katalyzátor 24 hodin při reakční teplotě  $50^\circ\text{C}$ , načež byl přidán další THF obsahující but-2-in-1,4-diol (0,9 % hmotnostních but-2-in-1,4-diolu) při zatížení katalytického prostoru 0,32 kg THF na 1 litr katalyzátoru za hodinu. Poměr cirkulace/plnění byl udržován na hodnotě asi 10 a teplota reaktoru byla  $50^\circ\text{C}$ . Získaná polymerační směs (1,9 kg), po 24 hodinách reakce, byla zpracována, jak je uvedeno v příkladu 7, oddestilováním nezreagovaného THF a provedením molekulární destilace. Bylo získáno 185 g THF/butindiolového kopolymeru, který podle NMR spektra, při použití metody popsané vpředu, měl střední molekulovou hmotnost  $M_n$  2500 Daltonů. Výtěžek byl 10 %. Výtěžek z jednotky prostoru katalyzátoru za jednotku času byl 32 g kopolymeru THF/butindiol na 1 litr katalyzátoru za hodinu.

### Příklad 9

Kontinuální polymerace THF, popsaná v příkladu 8 a prováděná na katalyzátoru D, byla zopakována při podmínkách stejných s výjimkou koncentrace but-2-in-1,4-diolu v THF, která byla 2,0 % hmotnostních, přičemž průtok katalyzátorem byl 0,16 kg THF na 1 litr katalyzátoru za hodinu. Po



stabilizaci konverze THF, byla reakční směs (2,9 kg), získaná za 72 hodin shromážděna v jedné nádobě. Po zpracování a provedení molekulární destilace, jak je popsáno v příkladu 7, bylo izolováno 210 g kopolymeru THF/butindiol, který měl střední molekulovou hmotnost  $M_n$  1180 podle NMR spektra, získaného způsobem popsaným vpředu. Výtěžek byl 7 % počítáno na THF. Výtěžek z jednotky katalyzátoru za jednotku času byl 11 g kopolymeru THF/butindiol 1180 na 1 litro katalyzátoru za hodinu.

#### Příklad 10

Kontinuální polymerace THF, popsaná v příkladu 9 a provedena z katalyzátorem D, byla provedena za stejných podmínek jen s tím rozdílem, že plnění reaktoru bylo 0,16 kg THF na 1 litr katalyzátoru za hodinu a byl použit 1,5% hmotnostně roztok but-2-in-1,4-diol v THF. Po konverzi THF se reakční směs (2,9 kg), získaná v průběhu 72 hodin soustředila do jedné nádoby. Po zpracování a molekulové destilaci jak je popsáno v příkladu 7 bylo izolováno 280 g kopolymeru THF/butindiol, který měl střední molekulovou hmotnosti  $M_n$  1620 měřeno podle NMR spektra, způsobem popsaným vpředu. Výtěžek byl 10 % počítáno na použitý THF. Výkon byl 16 g kopolymeru 1620 TH/butindiol na 1 litr katalyzátoru za hodinu.

Jak je ukázáno ve shora uvedených příkladech, nový způsob přináší podstatně vyšší výtěžky z jednotky prostoru reaktoru za jednotku času, při dosažení vyšších konverzí THF, než je známo u dosavadních způsobů, u kterých se místo but-2-in-1,4-diolu používá butan-1,4 diol.

## PŘÍKLADY HYDROGENACÍ

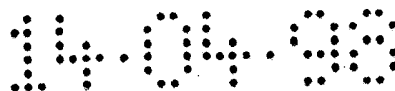
### Šaržová hydrogenace kopolymerů THF/butindiol na PTHF

#### Příklad 11

V kovovém autoklávu o objemu 50 ml bylo hydrogenováno 5 g kopolymeru THF/budindiol, připraveného podle příkladu 1, přičemž bylo použito jako rozpouštědla 10 g tetrahydrofuranu. Hydrogenace byla prováděna působením vodíku za přítomnosti 2 g Raneyova niklu při 100°C a 40 barů po dobu 6 hodin. Po separaci katalyzátoru a oddestilování rozpouštědla za sníženího tlaku se získalo 4,8 g zbytkového produktu. Zbytek byl dále podroben destilaci v podtlakové trubici při teplotě 150°C a při tlaku 0,3 mbar. Destilační zbytek, který byl získán, byl bezbarvý polytetrahydrofuran, který měl podle NMR spektra, získaného shora uvedeným způsobem, nulový obsah trojných vazeb. Takto získaný PTHF měl střední molekulovou hmotnost  $M_n$  1900.

#### Příklad 12

10 g kopolymeru THF/butindiol, připraveného podle příkladu 6 a rozpuštěného v 10 g tetrahydrofuranu, bylo hydrogenováno vodíkem z použití 4 g niklového a měďného katalyzátoru na nosiči (příprava podle US-A-5 037 793, obsah niklu 50 % počítáno jako NiO, obsah mědi 17 %, počítáno jako CuO, obsah molybdenu 2 %, počítáno jako MoO<sub>3</sub>, nosič: ZrO<sub>2</sub>, forma katalyzátoru pelety o rozměru 6x3 mm) při 120°C a 40 bar po dobu 6 hodin. Katalyzátor byl před reakcí aktivován v proudu vodíku při 200°C 2 hodiny. Zpracování produktu



a molekulární destilace získané hydrogenační směsi bylo provedeno stejným způsobem, jak je popsáno v příkladu 11. Bylo získáno 9,2 g bezbarvého polytetrahydrofuranu, který podle NMR spektra, neobsahoval žádné trojné vazby, a jehož reziduální dvojně vazby jsou přítomny maximálně v množství do 0,5 %. Získaný PTHF měl střední molekulovou hmotnost 1020.

### Příklad 13

Způsobem podle příkladu 11 byl hydrogenován kopolymer THF/butindiol, získaný podle příkladu 2, přičemž se 10 g tohoto kopolymeru, rozpuštěného ve 20 g tetrahydrofuranu hydrogenovaly vodíkem za přítomnosti 4 g paladia na aluminovém nosiči (příprava katalyzátoru impregnací  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  nosiče, získaného mísením  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{CaO}$ , sušením při  $120^\circ\text{C}$  a kalcinací při  $550^\circ\text{C}$ , vodným roztokem dusičnanu paladia, přičemž obsah paladia je 0,6 % hmotnostních, počítáno jako Pd, obsah vápníku je 20 % hmotnostních, počítáno jako  $\text{CaO}$ , 79,4 % hmotnostních  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve formě 4 mm extrudátů při  $120^\circ\text{C}$  a tlaku 40 bar po dobu osmi hodin. Zpracování reakční směsi a destilace byly provedeny jak je popsáno v příkladu 11. Bylo získáno 9,1 g bezbarvého PTHF, který měl střední molekulovou hmotnost  $M_n$  2600. Podle analýzy NMR spektra, získaného způsobem popsaným vpředu, neměl produkt žádný obsah trojných vazeb a jeho zbytkový obsah dvojných vazeb byl menší než 3 %.

### Příklad 14

Kopolymer THF/butindiol, připravený podle příkladu 4, v množství 5 g rozpuštěný v 10 g tetrahydrofuranu, byl hydrogenován, jak je popsáno v příkladu 11, s použitím 2

g paladia na aluminovém katalyzátoru (příprava impregnací  $\text{Al}_2\text{O}_3$  extrudátů vodným roztokem dusičnanu paladia, sušením při  $120^\circ\text{C}$  a kalcinací při  $440^\circ\text{C}$ , obsah paladia 0,5 % hmotnostních, počítáno jako Pd, 99,5 % hmotnostních  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve formě 4 mm extrudátů při teplotě  $140^\circ\text{C}$  a tlaku 40 barů po dobu 6 hodin. Katalyzátor byl aktivován před reakcí v proudu vodíku po dobu 2 hodin při  $150^\circ\text{C}$ . Zpracování destilací v trubici bylo provedeno podle příkladu 11. Bylo získáno 4,5 g bezbarvého PTHF, který podle NMR spektra, získaného analýzou popsanou vpředu, neobsahoval žádné trojné vazby a měl zbytkový obsah dvojných vazeb menší než 2 %. Molekulová hmotnost  $M_n$  byla 1050.

P A T E N T O V É   N Á R O K Y .

1. Způsob přípravy kopolymerů tetrahydrofuranu a but-2-in-1,4-diolu katalytickou polymerací tetrahydrofuranu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje polymeraci na heterogenním kyselém polymeračním katalyzátoru, který má aciditu kyselých center  $pK_a < + 2$  v koncentraci alespoň 0,005 mmol na gram katalyzátoru, za přítomnosti but-2-in-1,4-diolu, zejména v množství od 0,04 do 17 molárních procent, počítáno na tetrahydrofuran.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že použitým polymeračním katalyzátorem je jeden nebo více následujících katalyzátorů:

a) katalyzátor na oxidovém nosiči, který obsahuje katalyticky aktivní množství sloučeniny wolframu nebo molybdenu obsahující kyslík nebo směsi těchto sloučenin,

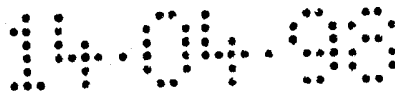
b) síranem dopovaný oxid zirkoničitý,

c) směs zemin

d) zeolity v H formě, které mají molární poměr  $SiO_2/Al_2O_3$  od 4:1 do 100:1 a

e) perfluorované polymery obsahující  $\alpha$ -fluor-sulfonové kyselé skupiny.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že v případě katalyzátorů (a) se kalcinace provádí při teplotách 500 až 1000°C po nanesení prekursorů



sloučenin molybdenu nebo wolframu, obsahujících kyslík, na prekursor nosiče.

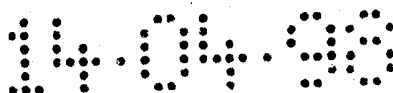
4. Způsob podle nároku 2 nebo 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že použitým oxidovým nosičem je oxid zirkoničitý, oxid titáničitý, oxid hafničný, oxid yttritý, oxid železitý, alumina, oxid cíničitý, silika, oxid zinečnatý nebo směs těchto oxidů, zejména oxid zirkoničitý nebo oxid titáničitý.

5. Způsob podle nároků 2 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalyzátor na nosiči obsahuje 0,1 až 50 % hmotnostních, počítáno jako oxid molybdenový nebo oxid wolframový a vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru, molybdenu nebo wolframu.

6. Způsob podle nároků 2 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalyzátor je přídatně dopován sírou s obsahem kyslíku nebo sloučeninou fosforu.

7. Způsob přípravy polyoxytetramethylenglykolu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje reakci kopolymeru připraveného způsobem podle nároků 1-6 a zahrnuje tetrahydrofuran a but-2-in-1,4-diol, přičemž tento způsob se provádí za přítomnosti vodíku při teplotě 20-300°C a od 1 do 300 barů na hydrogenačním katalyzátoru.

8. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se používá hydrogenační katalyzátor, který obsahuje alespoň jeden prvek ze skupiny Ib, VIIb, nebo VIIIb periodické tabulky prvků, zejména nikl, měď a/nebo paladium.



9. Způsob podle nároků 7 nebo 8, v němž se používá hydrogenačního heterogenního katalyzátoru.

10. Způsob přípravy kopolymerů tetrahydrofuranu a but-2-in-1,4-diol, neobsahujících dvojnou vazbu, vyznačující se tím, že zahrnuje podrobení kopolymerů připraveného podle způsobu, jak je uveden v kterémkoli z nároků 1-6, který obsahuje tetrahydrofuran a but-2-in-1,4-diol parciální hydrogenací na hydrogenačním katalyzátoru.