

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

**2002 - 1921**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **21.11.2000**  
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **03.12.1999**  
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/19958355**  
(33) Země priority: **DE**  
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.10.2002**  
(Věstník č. 10/2002)  
(86) PCT číslo: **PCT/EP00/11835**  
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/39883**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**B 01 J 27/26**

(71) Přihlašovatel:  
**BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;**

(72) Původce:  
Hofmann Jörg, Krefeld, DE;  
Klinksiek Bernd, Bergisch Gladbach, DE;  
Ehlers Stephan, Köln, DE;  
Fechtel Thorsten, Köln, DE;  
Föhles Franz, Tönisvorst, DE;  
Ooms Pieter, Krefeld, DE;

(74) Zástupce:  
**Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:  
**Způsob výroby bimetalických katalyzátorů**

(57) Anotace:  
Způsob výroby katalyzátorů z podvojných kovových kyanidů (DMC) pro výrobu polyetherpolyolů polyadici alkylenoxidů na startovací sloučeniny obsahující aktivní vodíkové atomy spočívá v tom, že se výroba disperze DMC katalyzátoru provádí za použití směšovací trysky, s výhodou paprskového dispergátoru. S výhodou obsahuje katalyzátor hexakyanokobaltát (III) zinku a jako komplexní organický ligand terc. butanol.

CZ 2002 - 1921 A3

JUDr. Miloš VŠETEČKA  
advokát  
120,00 PRAHA 2, Hájkova 2

## Způsob výroby DMC-katalyzátorů

### Oblast techniky

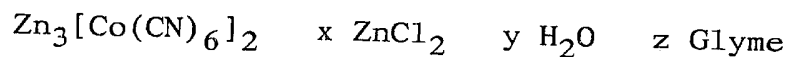
Vynález se týká zlepšeného způsobu výroby katalyzátorů z dvojkovových kyanidů (DMC) pro výrobu polyetherpolyolů polyadici alkylenoxidů na startovací sloučeniny obsahující aktivní vodíkové atomy.

### Dosavadní stav techniky

Katalyzátory z dvojkovových kyanidů (DMC) pro polyadici alkylenoxidů na startovací sloučeniny obsahující aktivní vodíkové atomy jsou známé (viz příkladně US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 a US-A 5 158 922). Použití těchto DMC katalyzátorů k výrobě polyetherpolyolů způsobuje obzvláště redukci podílu monofunkčních polyetherů s koncovými dvojnými vazbami, tak zvaných monooolů, ve srovnání s konvenční výrobou polyetherpolyolů s pomocí alkalických katalyzátorů, jako jsou alkalické hydroxidy. Takto získané polyetherpolyoly se mohou zpracovávat na vysoce hodnotné polyurethany (příkladně elastomery, pěny, povlaky).

DMC katalyzátory se obvykle získají tak, že se vodný roztok kovové soli nechá reagovat s vodným roztokem soli kovového kyanidu v přítomnosti organického komplexního ligandu, příkladně etheru. Při typické přípravě katalyzátoru se příkladně smísí vodný roztok chloridu zinečnatého (v přebytku) s hexakyanokobaltátem draselným a následně se ke vzniklé suspenzi přidá dimethoxyethan (Glyme). Po filtraci a promy-

tí katalyzátoru vodným roztokem Glyme se získá aktivní katalyzátor obecného vzorce



(viz příkladně EP-A 700 949).

Obvyklý způsob výroby DMC-katalyzátorů spočívá ve smísení vodných roztoků kovové soli a soli kovového kyanidu v přítomnosti jedné nebo několika organických ligand v míchaném reaktoru za tvorby disperze katalyzátoru. K dosažení vysoké aktivity katalyzátoru je kromě jiného požadováno intenzivní míchání s vysokými střižnými silami. Nevýhodou přitom je, že při použití velkých míchaných reaktorů je na základě nízkého výkonového zatížení nutná vysoká spotřeba energie a dochází k silně nerovnoměrnému rozdělení výkonového zatížení. Obvykle činí výkonové zatížení míchaných reaktorů asi  $10^4 \text{ W/m}^3$ . Dále je nevýhodné, že při intenzivním míchání dochází v reaktoru ke tvorbě pěny, což vede ke snížení výtěžku katalyzátoru a jeho aktivity.

V US-A 5 891 818 se popisuje zlepšený způsob výroby DMC-katalyzátorů se zvýšeným výtěžkem katalyzátoru a jeho aktivitou a se sníženou velikostí částic, při kterém se disperze katalyzátoru DMC vyrábí v míchaném reaktoru, přičemž část disperze katalyzátoru cirkuluje a je nastříkováána do prostoru hlavy reaktoru a cirkulující proud se vede skrz "high shear in-line mixer". Pod tímto pojmem se rozumí příkladně vysokoobrátkový mísič rotor-stator. Nevýhodou u tohoto způsobu je, že se nemůže zcela potlačit tvorba pěny a že je nutná opakovaná cirkulace celého obsahu reaktoru skrz "high shear in-line mixer", aby se dosáhlo rovnoměrné aktivity katalyzátoru a velikostí částic. Dále je množství

energie potřebné k míchání velmi vysoké a kombinace míchaného reaktoru s cirkulační smyčkou, "high shear in-line mixer" a nastříkovacími tryskami je z hlediska stavby aparátů nákladná.

#### Podstata vynálezu

Nyní bylo objeveno, že DMC-katalyzátory s dále zvýšenou aktivitou, sníženou velikostí částic a s úzkým rozdělením velikosti částic je možné získat, jestliže se výroba disperze DMC-katalyzátorů provádí s použitím mísicí trysky, s výhodou paprskového dispergátoru. Dalšími výhodami tohoto způsobu ve srovnání s variantou popsanou v US-A 5 891 818 je nízká spotřeba energie při stříhu, vyšší výkonová hustota (asi  $10^{13}$  W/m<sup>3</sup>) ve srovnání s použitím míchaného kotle, bezproblémová možnost přenosu do většího měřítka a rovněž výrazně zjednodušená stavba aparátů tím, že odpadá míchaný reaktor. Polyetherpolyoly, které se s použitím DMC-katalyzátorů vyrobených tímto způsobem získají mají navíc sníženou viskozitu ve srovnání s polyetherpolyoly, které se získají s DMC-katalyzátory vyrobenými způsobem popsaným v US-A 5 891 818.

Předmětem předloženého vynálezu je proto zlepšený způsob výroby DMC-katalyzátorů, při kterém se smísí roztoky ve vodě rozpustných solí Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) nebo Cr(III) s roztoky ve vodě rozpustných solí nebo kyselin obsahujících kyanidové ionty Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) nebo V(V) za použití směšovací trysky, s výhodou pa-

prskového dispergátoru.

DMC-katalyzátory obsahující dvojkovové kyanidové sloučeniny vhodné ke způsobu podle vynálezu jsou reakčními produkty ve vodě rozpustných kovových solí a ve vodě rozpustných solí kovových kyanidů.

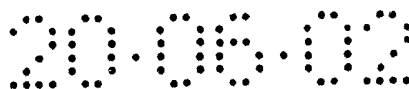
Ve vodě rozpustné kovové soli vhodné k výrobě dvojkovových kyanidových sloučenin mají s výhodou obecný vzorec (I)



přičemž

- M je vybráno ze skupiny kovů, zahrnující Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) a Cr(III). Obzvláště výhodné jsou Zn(II), Fe(II), Co(II) a Ni(II) ,
- X znamená stejný nebo rozdílný, s výhodou stejný anion, obzvláště výhodně anion vybraný ze skupiny halogenidů, hydroxidů, sulfátů, uhličitanů, kyanátů, thiokyanátů, isokyanátů, isothiokyanátů, karboxylátů, oxalátů nebo dusičnanů a
- n je 1, 2 nebo 3.

Příklady vhodných ve vodě rozpustných kovových solí jsou chlorid zinečnatý, bromid zinečnatý, octan zinečnatý, acetylacetonát zinečnatý, benzoát zinečnatý, dusičnan zinečnatý, síran železnatý, bromid železnatý, chlorid železnatý, chlorid kobaltnatý, thiokyanát kobaltnatý, chlorid nikelnatý



a dusičnan nikelnatý. Mohou se použít také směsi různých ve vodě rozpustných kovových solí.

Vhodné ve vodě rozpustné kovové kyanidové soli k výrobě sloučenin dvojkovových kyanidů mají s výhodou obecný vzorec (II)



přičemž M se vybere z kovů Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) a V(V). Obzvláště výhodně se M vybere z kovů Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) a Ni(II). Ve vodě rozpustná kovová sůl kyanidu může obsahovat jeden nebo několik těchto kovů. Y jsou stejné nebo rozdílné, s výhodou stejné ionty alkalických kovů a ionty kovů alkalických zemin. A jsou stejné nebo rozdílné, s výhodou stejné anionty a vyberou se ze skupiny halogenidů, hydroxidů, sulfátů, uhličitanů, kyanátů, thiokyanátů, isokyanátů, isothiokyanátů, karboxylátů, oxalátů nebo dusičnanů. Jak a tak i b a c jsou celá čísla, přičemž hodnota pro a, b a c se volí tak, aby vznikla elektrická neutralita soli kovového kyanidu; a je s výhodou 1, 2, 3 nebo 4, b je s výhodou 4, 5 nebo 6, c má s výhodou hodnotu 0. Příklady vhodných ve vodě rozpustných kovových kyanidových solí jsou kaliumhexakyanokobaltát (III), kaliumhexakyanoferát (II), kaliumhexakyanoferát (III), kalciumhexakyanokobaltát (III) a lithiumhexakyanokobaltát(III).

Místo kyanidových solí alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin se mohou také použít korespondující kyseliny. Ty je možné získat příkladně výměnou kationtů z kyanidových solí alkalických kovů nebo kovů alkalických

zemín příkladně pomocí iontoměničových pryskyřic.

Výhodnými sloučeninami dvojkovových kyanidů, které jsou obsaženy v DMC-katalyzátorech, jsou sloučeniny obecného vzorce (III)



kde M má význam jako ve vzorci (I) a M je definován jako ve vzorci (II) a x, x, y a z jsou celá čísla a volí se tak, aby se zachovala elektrická neutralita dvojkovové kyanidové sloučeniny. S výhodou je x = 3, x = 1, y = 6 a z = 2, M = Zn(II), Fe(II), Co(II) nebo Ni(II) a M = Co(III), Fe(III), Cr(III) nebo Ir(III).

Příklady vhodných sloučenin s dvojkovovými kyanidy jsou hexakyanokobaltát(III) zinku, hexakyanoiridát(III) zinku, hexakyanoferát(III) zinku a hexakyanokobaltát(III) kobaltu(II). Další příklady vhodných sloučenin dvojkovových kyanidů uvádí příkladně US-A 5 158 922 (sloupec 8, řádky 29-66). Obzvláště výhodně se použije hexakyanokobaltát(III) zinku.

Organické komplexní ligandy obsažené v DMC katalyzátorech vhodných ke způsobu podle vynálezu jsou v zásadě známé a podle stavu techniky podrobně popsány (příkladně v US-A 5 158 922 sloupec 6, řádky 9-65, US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP-A 4 145 123, US-A 5 470 813, EP-A 743 093 a WO 97/40086). Výhodnými organickými komplexními ligandy a) jsou ve vodě rozpustné organické sloučeniny s heteroatomy, jako je kyslík, dusík, fosfor nebo síra, které mohou tvořit komplexy s dvojkovovou kyanidovou sloučeninou. Vhodnými organickými komplexními ligandy jsou příkladně alkoholy, aldehydy, ketony, ethery,

estery, amidy, močoviny, nitrily, sulfidy a jejich směsi. Výhodnými organickými komplexními ligandy jsou ve vodě rozpustné alifatické alkoholy, jako ethanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, sek.-butanol a terc.-butanol. Obzvláště výhodný je terc.-butanol.

Organický komplexní ligand a) se přidává buďto během přípravy katalyzátoru nebo bezprostředně po vytvoření disperze dvojkovové kyanidové sloučeniny. Obvykle se organický komplexní ligand a) použije v přebytku.

Výhodné pro způsob podle vynálezu jsou DMC-katalyzátory, které vedle výše uvedených komplexních organických ligandů a) obsahují ještě jednu další organickou komplexotvornou komponentu b). Tato komponenta b) se může vybrat ze stejných tříd sloučenin jako komplexní ligand a). Výhodné komponenty b) jsou polyethery, polyester, polykarbonáty, glycidylether, glykosidy, estery karboxylových kyselin s vícečetnými alkoholy, polyalkylenglykolsorbitanestery, kyselina žlučová nebo její soli, estery nebo amidy, cyklodextrin, organické fosfáty, fosfity, fosfonáty, fosfonity, fosfináty nebo fosfinity, ionicky povrchově aktivní sloučeniny nebo sloučeniny aktivní na hraničních plochách nebo estery  $\alpha, \beta$ -nenasycených karboxylových kyselin. DMC-katalyzátory s takovými kombinacemi ligandů se příkladně popisují v EP-A 700 949, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/08073, WO 98/16310, WO 99/01203, WO 99/19062, WO 99/19063 nebo v německé patentové přihlášce 19905611.0.

V DMC-katalyzátorech vhodných pro způsob podle vynálezu může být případně ještě obsažena voda a/nebo jedna nebo několik ve vodě rozpustných solí vzorce (I) z výroby dvojkovové sloučeniny kyanidu.

Výroba disperze DMC-katalyzátorů se podle vynálezu provádí s použitím mísicí trysky (příkladně trysky s hladkým paprskem, trysky Levos, trysky Bosch a podobně), s výhodou za použití paprskového dispergátoru.

Principiální stavba a způsob účinku vhodných směšovacích orgánů bude popsána dále. Obrázek 1 ukazuje schematickou stavbu jednoduché hladké paprskové trysky. Proud eduktu 1 se nejprve urychlí v trysce 3 a s vysokou rychlostí proudění tryská do pomalu tekoucího proudu eduktu 2. Přitom se proud eduktu 2 urychluje a proud eduktu 1 zbrzdí. Část kinetické energie proudu eduktu 1 se při tomto procesu přemění v teplo a není tedy pro další proces směšování k dispozici. Směšování obou proudů eduktů konečně probíhá turbulentním rozpadem výsledného paprsku do vírů rozdílné velikosti (kaskáda vírů). Ve srovnání s míchaným kotlem se mohou tímto způsobem výrazně rychleji odbourat rozdíly v koncentraci, protože se může dosáhnout výrazně vyšší a více homogenní výkonové hustoty. Střední výkonová hustota  $P$  se přitom vypočte podle následujícího vzorce :

$$P = \frac{\textit{delta p} * V}{V}$$

kde je

<i>delta p</i>	tlaková ztráta ve trysce
$V$	objem proudu
$V$	objem vrtání trysky

Použití takových trysek je v dalším textu označováno jako metoda 1.



S výhodou by se však měl pro způsob podle vynálezu použít paprskový dispergátor znázorněný na obrázku 2 nebo na obrázku 3. Paprskový dispergátor může být konstruován tak (obrázek 2), že dvě trysky 5 a 6 jsou uspořádány za sebou. Proud eduktu 1 se nejprve v trysce 5 silně urychlí snížením průřezu. Urychlený paprsek přitom nasává na základě vysoké rychlosti proudění druhou komponentu. Vzdálenost mezi tryskami se s výhodou volí tak, aby ve směšovací komoře 4 na základě krátké doby zdržení docházelo pouze ke tvorbě zárodků ale nikoliv k růstu krystalů. Rozhodující pro optimální tvorbu paprskového dispergátoru je tedy rychlost tvorby zárodků pevné látky. Vhodně se nastaví doba zdržení 0,0001 až 0,15 s, s výhodou 0,001 až 0,1 s. K růstu krystalů dochází teprve v odtoku 3. Průměr trysky 6 by se měl s výhodou zvolit tak, aby v ní docházelo k dalšímu urychlení částečně smíšených proudů eduktů. Na základě tímto dodatečně vyvolaných střižných sil v tryskách 6 se ve srovnání s metodou 1 dosáhne stav homogenního promísení rychlým rozpadem vírů v kratším čase. Tím je na rozdíl od metody 1 dokonce i při srážecích reakcích s velmi vysokou rychlostí tvorby zárodků možné dosáhnout stavu ideálního promísení eduktů, takže je možné nastavení definovaného stechiometrického složení v průběhu srážecí reakce. Jako příznivý se osvědčil průměr trysek 5000  $\mu\text{m}$  až 50  $\mu\text{m}$ , s výhodou 2000  $\mu\text{m}$  až 200  $\mu\text{m}$  při tlakové ztrátě v trysce 10 kPa až 100 MPa nebo výkonových hustotách v rozmezí  $1 \cdot 10^7 \text{ W/m}^3$  až  $1 \cdot 10^{13} \text{ W/m}^3$ . Tento proces směšování se dále označuje jako metoda 2.

Podle požadované velikosti částic se může ještě dodatečně zařadit n trysek (kde  $n = 1 - 5$ ), takže se získá vícestupňový paprskový dispergátor. Obrázek 3 ukazuje takový vícestupňový paprskový dispergátor. V návaznosti na trysku

6 se disperze vede ještě jednou tryskou 7. Pro stanovení průměru otvoru trysky platí to samé jako pro trysku 6.

Dodatečná výhoda dalších dispergátorů oproti metodě 2 spočívá v tom, že se v důsledku velkých střížných sil částice již vytvořené v tryskách mohou mechanicky rozmělnit. Tímto způsobem je možné vyrábět částice s průměrem 10  $\mu\text{m}$  až 0,1  $\mu\text{m}$ . Místo několika za sebou zařazených trysek se rozmělnění může dosáhnout také oběhovým vedením disperze. Použití takových trysek se v dalším textu označuje jako metoda 3.

Rovněž se mohou používat další směšovací orgány k výrobě disperzí, jak se popisují v EP-A 101 007, WO 95/30476 nebo v německé patentové přihlášce 199 28 123.8, nebo kombinace těchto směšovacích orgánů.

Disipací energie v tryskách a v důsledku krystalizační entalpie může dojít k zahřátí disperze. Protože teplota může mít podstatný vliv na proces tvorby krystalů, může být k isotermnímu vedení procesu za mísicím orgánem vestavěn výměník tepla.

Bezproblémová intenzifikace je možná příkladně použitím většího počtu otvorů, paralelního zařazení většího počtu směšovacích orgánů nebo zvětšením volné plochy trysky. Posledně jmenovaného se však nedosáhne zvětšením průměru otvoru trysky, protože tímto způsobem vzniká možnost výskytu centrálního proudu, čímž by došlo ke zhoršení výsledku mísení. V případě trysek s velkou volnou plochou trysky se proto s výhodou použijí štěrbinové s odpovídající plochou.

Výroba disperze DMC-katalyzátorů se podle vynálezu

provádí s použitím směšovací trysky, s výhodou paprskového dispergátoru. Příklady vhodných aparatur ukazují obrázky 4 a 5. Obrázek 4 zobrazuje způsob semi-batch s použitím smyčkového reaktoru, obrázek 5 kontinuální způsob výroby disperzí DMC-katalyzátorů.

Výroba DMC katalyzátorů způsobem podle vynálezu se obvykle provádí ve vodném roztoku reakcí

- A) kovových solí, obzvláště vzorce (I) se
- B) solemi kovových kyanidů, obzvláště vzorce (II) nebo odpovídajícími kyselinami
- C) organických komplexních ligandů a)  
a případně
- D) jedné nebo několika dalších organických komplexotvorných komponent b).

S výhodou přitom nejprve reagují vodné roztoky kovových solí, příkladně chlorid zinečnatý, použitý ve stechiometrickém přebytku (nejméně 50 % molových, vztaženo na sůl kovového kyanidu) a solí kovového kyanidu, příkladně kaliumhexakyanokobaltátu (nebo korespondující kyseliny) v přítomnosti organického komplexního ligandu a), kterým může být příkladně terc.-butanol, přičemž se tvoří suspenze. Podle vynálezu se výroba této disperze DMC-katalyzátoru provádí s použitím směšovací trysky, s výhodou paprskového dispergátoru.

V dalším bude vysvětlena výroba disperze DMC-katalyzátoru způsobem semi-batch za použití paprskového dispergátoru v kombinaci se smyčkovým reaktorem (podle obrázku 4). Přitom se může buďto vést v okruhu vodný roztok kovové soli ze zásobníku B2 a vodný roztok kovového kyanidu přidávkovat

ze zásobníku B1 nebo naopak. Při spojení obou proudů ve směšovací orgánu M dochází ke tvorbě disperze DMC-sloučeniny. Výroba disperze DMC-sloučeniny se může provádět metodou 1, 2 nebo 3, s výhodou metodou 2 nebo 3. Výhoda těchto metod spočívá v možnosti udržovat v průběhu celého procesu srážení konstantní poměr eduktu.

S výhodou se vytvořená disperze po vysrážení ještě několik minut až několik hodin uvádí do oběhu paprskovým dispergátorem.

Průměr trysky přitom s výhodou je mezi 2000  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$  při tlakové ztrátě v trysce mezi 10 kPa až 100 MPa.

Organický komplexní ligand a) přitom může být ve vodném roztoku kovové soli a/nebo soli kovového kyanidu, nebo se nadávkuje do disperze získané bezprostředně po vysrážení dvojkovové sloučeniny kyanidu (přes zásobník B1 nebo B2).

S výhodou se nakonec do oběhu cirkulující disperze s pomocí paprskového dispergátoru dávkuje ještě jedna další organická komplexotvorná komponenta b) přes zásobník B1 nebo B2. Další organická komplexotvorná komponenta b) se přitom s výhodou použije ve směsi s vodou a organickým komplexním ligandem a).

Dávkování další organické komplexotvorné komponenty b) do cirkulujícího oběhu a následná recirkulace probíhá s výhodou za tlakové ztráty v trysce mezi 100 Pa a 1 MPa.

Disperze DMC-katalyzátoru se podle vynálezu může vyrábět také kontinuálním procesem, jak je příkladně zobrazeno na obrázku 5. Vodné roztoky kovové soli a soli kovového ky-

anidu reagují metodou 1, 2 nebo 3 ve směšovací orgánu M1, přičemž se tvoří disperze. Organický komplexní ligand a) přitom může být ve vodném roztoku kovové soli a/nebo soli kovového kyanidu. V tomto případě odpadá na obrázku 5 směšovací stupeň M2. Možné je také přidávání organického komplexního ligandu a) po vysrážení sloučeniny dvojkovového kyanidu přes směšovací orgán M2. Ke zvýšení doby zdržení disperze se tato může uvádět do cirkulačního oběhu přes směšovací orgán M2. V návaznosti se může do směšovacího orgánu M3 přidávat další organická komplexotvorná komponenta b) - s výhodou ve směsi s vodou a komplexním organickým ligandem a) - a ke zvýšení doby zdržení recirkulovat.

Následně se známými technikami provádí izolace katalyzátoru z disperze, jako je centrifugace nebo filtrace. V jedné výhodné variantě provedení se izolovaný katalyzátor následně promyje vodným roztokem organického komplexního ligandu a) (příkladně opětovnou dispergací a následnou novou izolací filtrací nebo centrifugací). Tímto způsobem se mohou z katalyzátoru podle vynálezu odstranit ve vodě rozpustné vedlejší produkty, jako je chlorid draselný.

S výhodou je množství komplexního organického ligandu a) ve vodném promývacím roztoku mezi 40 a 80 % hmotnostních, vztaženo na veškerý roztok. Dále je výhodné přidat k vodnému promývacímu roztoku malé množství další organické komplexotvorné komponenty b), s výhodou 0,5 až 5 % hmotnostních, vztaženo na veškerý roztok.

Promývací případně redispergační krok se může provádět v konvenčním míchaném reaktoru. Výhodné je ale provádět redispergaci cirkulačním oběhem přes paprskový dispergátor. Doba cirkulace při redispergaci je s výhodou mezi několika-

minutami a několika hodinami.

Kromě toho je výhodné, promýt katalyzátor více než jednou, aby se jeho aktivita dále zvýšila. K tomu se příkladně může opakovat první promývací proces. Výhodné je ale použít pro další procesy promývání nevodné roztoky, příkladně směs organických komplexních ligand a) a dalších organických komplexotvorných komponent b). Také další promývací kroky se s výhodou provádějí cirkulací přes paprskový dispergátor.

Promytý katalyzátor se následně, případně po desintegraci na prášek, vysuší při teplotách obecně 20 až 100 °C a při tlacích obecně 10 Pa až do normálního tlaku (101,3 kPa).

Dalším předmětem předloženého vynálezu je použití DMC katalyzátorů vyrobených způsobem podle vynálezu při způsobu výroby polyetherpolyolů pomocí polyadice alkylenoxidů na startovací sloučeniny obsahující aktivní vodíkové atomy.

DMC-katalyzátory vyrobené způsobem podle vynálezu se mohou pro jejich minmořádně vysokou aktivitu často používat ve velmi nízkých koncentracích (25 ppm a méně, vztaženo na množství vyráběného polyetherpolyolu). Pokud se používají polyetherpolyoly vyrobené v přítomnosti DMC-katalyzátorů vyrobených způsobem podle vynálezu, nemusí se provádět odstraňování katalyzátoru z polyetherpolyolu, aniž by došlo k negativnímu ovlivnění kvality produktu získaného polyurethanu.

## Příklady provedení vynálezu

### Výroba katalyzátoru

#### P ř í k l a d 1 : Katalyzátor A

Ve smyčkovém reaktoru, který zahrnuje paprskový dispergátor podle obrázku 2 (4 vývrty o průměru 0,7 mm) cirkuluje roztok 52 g kaliumhexakyanokobaltátu v 910 g destilované vody. K němu se nadávkuje roztok 162,5 g chloridu zinečnatého ve 260 g destilované vody. Tlaková ztráta v paprskovém dispergátoru přitom činí 0,2 MPa. Bezprostředně po vysrážení se nadávkuje směs ze 650 g terc.-butanolu a 650 g destilované vody a disperze se cirkuluje po dobu 16 minut při tlakové ztrátě v paprskovém dispergátoru 0,2 MPa. Potom se nadávkuje směs 13 g sodné soli kyseliny cholové, 13 g terc.-butanolu a 1300 g destilované vody a disperze se následně cirkuluje po dobu 10 minut při tlakové ztrátě v paprskovém dispergátoru při 10 kPa. Potom se pevná látka izoluje filtrací a následně se cirkulací ve smyčkovém reaktoru při tlakové ztrátě v paprskovém dispergátoru 0,2 MPa po dobu 8 minut promývá směsí 13 g sodné soli kyseliny cholové, 910 g terc.-butanolu a 390 g destilované vody. Pevná látka se znovu odfiltruje a nakonec se znovu promyje cirkulací ve smyčkovém reaktoru při tlakové ztrátě v paprskovém dispergátoru 0,2 MPa po dobu 8 minut směsí 6,5 g sodné soli kyseliny cholové a 1300 g terc.-butanolu. Po filtraci se katalyzátor vysuší při teplotě 100 °C po dobu 5 hodin ve vysokém vakuu.

#### P ř í k l a d 2 : Katalyzátor B

Postupuje se stejně jako v příkladu 1, avšak oba pracovní kroky se neprovádějí cirkulací ve smyčkové reaktoru pomocí

paprskového dispergátoru, nýbrž rozmícháním (900 ot/min) v konvenčním míchaném reaktoru.

P ř í k l a d 3 (srovnání) : Katalyzátor C

Výroba DMC-katalyzátoru v konvenčním trubkovém reaktoru

V konvenčním míchaném reaktoru se k roztoku 52 g kaliumhexakyanokobaltátu v 910 ml destilované vody za míchání (900 ot/min) přidá roztok 162,5 g chloridu zinečnatého ve 260 g destilované vody. Bezprostředně potom se nadávkuje směs ze 650 g terc.-butanolu a 650 g destilované vody a disperze se míchá po dobu 16 minut při 900 ot/min. Potom se nadávkuje směs 13 g sodné soli kyseliny cholové, 13 g terc.-butanolu a 1300 g destilované vody a míchá se po dobu 8 minut při 900 ot/min. Potom se pevná látka izoluje filtrací a následně se promývá směsí 13 g sodné soli kyseliny cholové, 910 g terc.-butanolu a 390 g destilované vody po dobu 8 minut za míchání (900 ot/min). Pevná látka se znovu odfiltruje a nakonec se znovu promývá po dobu 8 minut směsí 6,5 g sodné soli kyseliny cholové a 1300 g terc.-butanolu za míchání /900 ot.min). Po filtraci se katalyzátor vysuší při teplotě 100 °C po dobu 5 hodin ve vysokém vakuu.

P ř í k l a d 4 (srovnání) : Katalyzátor D

Postupuje se stejně jako v příkladu 3 (srovnávací příklad), avšak stejně jako se popisuje v US-A 5 891 818 se disperze DMC-katalyzátoru vyrobí v míchaném reaktoru a disperze cirkuluje v cirkulační smyčce v "high-shear in-line mixer".

Velikost částic a rozdělení velikosti částic vysrážené

a ligandy ošetřené disperze DMC-katalyzátoru se stanovují laserovou korelační spektroskopií. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 1 :

Tabulka 1

Příklad	Střední velikost částic	Polydisperzita
1,2	2,57 $\mu\text{m}$	0,213
3 (srovnávací příklad)	4,51 $\mu\text{m}$	0,254
4 (srovnávací příklad)	2,78 $\mu\text{m}$	0,248

Výsledky podle Tabulky 1 ukazují, že se způsobem podle vynálezu získají DMC-katalyzátory se sníženou velikostí částic a užším rozdělením velikosti částic (polydisperzita) (příklady 1 a 2) ve srovnání s DMC-katalyzátory, které se vyrobily způsobem podle stavu techniky (srovnávací příklady 3 a 4).

#### Výroba polyetherpolyolů

##### Obecné provedení

Do 500 ml tlakového reaktoru se v ochranné atmosféře (argon) předloží 50 g polypropylenglykolového starteru (molekulová hmotnost = 1 000 g/mol) a 5 mg katalyzátoru (25 ppm, vztaženo na množství vyráběného polyetherpolyolu) a za míchání se vyhřeje na teplotu 105 °C. Následně se najednou nadávkuje propylenoxid (asi 5 g), dokud celkový tlak nestoupne na 0,25 MPa. Další propylenoxid se přidává teprve tehdy, až se v reaktoru pozoruje zrychlený pokles tlaku. Tento zrychlený pokles tlaku naznačuje, že katalyzátor se

aktivoval. Následně se nadávkuje kontinuálně za konstantního celkového tlaku 0,25 MPa zbývající propylenoxid (145 g). Po dokončení dávkování propylenoxidu a 2 hodinách pro doběhnutí reakce při teplotě 105 °C se oddestilují těkavé podíly při teplotě 90 °C (100 Pa) a následně se ochladí na teplotu místnosti.

Získané polyetherpolyoly se charakterizují zjištěním OH-čísla, obsahu dvojných vazeb a viskozity.

Průběh reakce se sleduje s pomocí křivek čas - konverze (spotřeba propylenoxidu (g) proti reakční době (min)). Z bodu doteku tangenty v nejstrmějším bodě křivky čas - konverze se prodloužením základní linie křivky stanoví doba indukce. Doba propoxylace, která je rozhodující pro aktivitu katalyzátoru odpovídá době mezi aktivací katalyzátoru (konec periody indukce) a ukončením dávkování propylenoxidu.

#### P ř í k l a d 5

Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem A (25 ppm)

Doba propoxylace :	42 minut
Polyetherpolyol :	
OH-číslo (mg KOH/g) :	29,7
Obsah dvojných vazeb (mmol/kg) :	6
Viskozita 25 °C (mPas) :	846

#### P ř í k l a d 6

Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem B (25 ppm)

Doba propoxylace :	68 minut
--------------------	----------

Polyetherpolyol :

OH-číslo (mg KOH/g) : 30,3

Obsah dvojných vazeb (mmol/kg) : 6

Viskozita 25 °C (mPas) : 869

P ř í k l a d 7 (srovnání)

Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem C (25 ppm)

Katalyzátor C (25 ppm) nevykazuje za výše popsaných reakčních podmínek žádnou aktivitu.

P ř í k l a d 8 (srovnání)

Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem D (25 ppm)

Doba propoxylace : 109 minut

Polyetherpolyol :

OH-číslo (mg KOH/g) : 30,8

Obsah dvojných vazeb (mmol/kg) : 7

Viskozita 25 °C (mPas) : 876

Srovnání příkladů 5 a 6 se srovnávacími příklady 7 a 8 ukazuje, že se způsobem podle vynálezu získají DMC-katalyzátory s výrazně vyšší aktivitou (to znamená s výrazně zkrácenými dobami propoxylace).

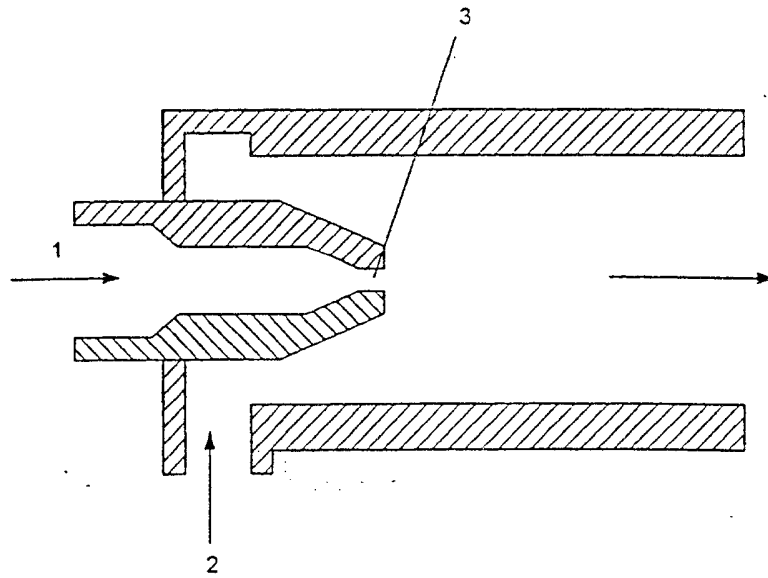
## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1.     Způsob výroby DMC-katalyzátorů, při kterém se smísí roztoky ve vodě rozpustných solí Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) nebo Cr(III) s roztoky ve vodě rozpustných solí nebo kyselin obsahujících kyanidové ionty Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) nebo V(V) za použití směšovací trysky.
2.     Způsob výroby DMC-katalyzátorů podle nároku 1, při kterém se roztoky smísí za použití paprskového dispergátoru.
3.     Způsob podle nároku 1 nebo 2, při kterém se DMC-katalyzátor z disperze katalyzátoru vytvořené smícháním roztoků izoluje a následně se za použití paprskového dispergátoru redisperguje ve vodném nebo v bezvodém roztoku ligandu.
4.     Způsob podle některého z nároků 1 až 3, při kterém DMC-katalyzátor obsahuje jako dvojkovovou sloučeninu kyanidu hexakyanokobaltát (III) zinku.
5.     Způsob podle některého z nároků 1 až 4, při kterém DMC-katalyzátor obsahuje jako komplexní organický ligand terc.-butanol.
6.     Způsob podle některého z nároků 1 až 5, při kterém DMC-katalyzátor obsahuje organickou komplexotvor-

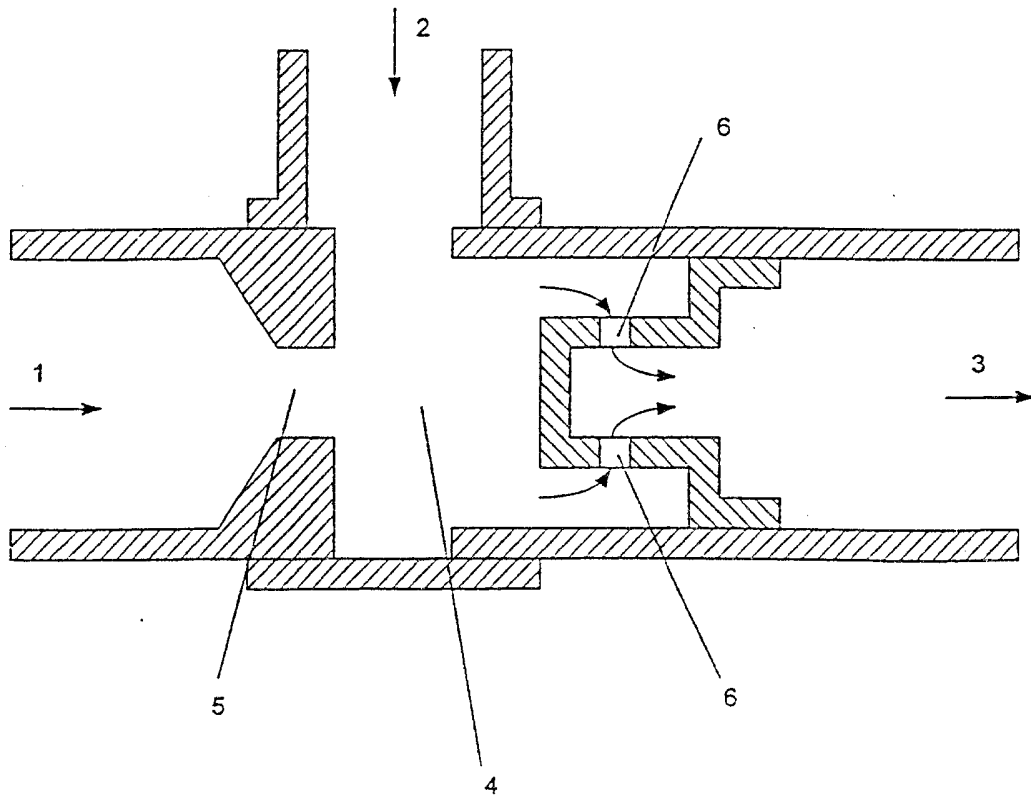
nou komponentu, která je polyether, polyester, polykarbonát, glycidylether, glykosid, ester karboxylových kyselin s více-sytnými alkoholy, polyalkylenglykolsorbitanestery, kyselina žlučová nebo její soli, estery nebo amidy, cyklodextrin, organické fosfáty, fosfity, fosfonáty, fosfonity, fosfináty nebo fosfinity, ionicky povrchově aktivní sloučeniny nebo sloučeniny aktivní na hraničních plochách nebo ester  $\alpha, \beta$ -nenasycené karboxylové kyseliny.

7. DMC-katalyzátor, který se získá podle některého z nároků 1 až 6.

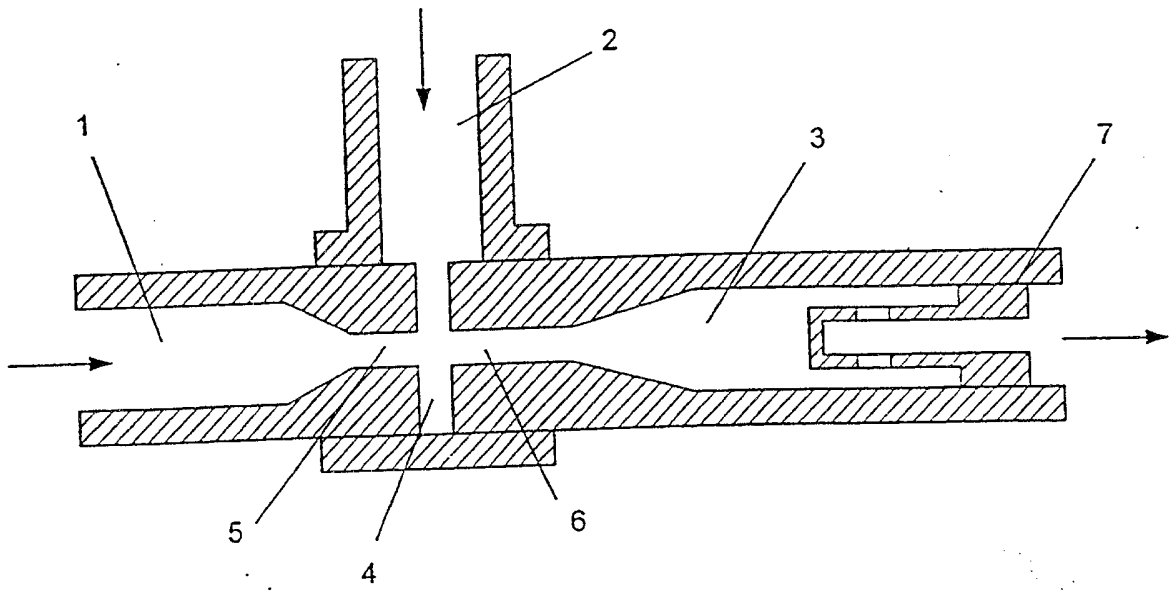
8. Použití DMC-katalyzátoru, vyrobeného podle některého z nároků 1 až 6, k výrobě polyetherpolyolů.



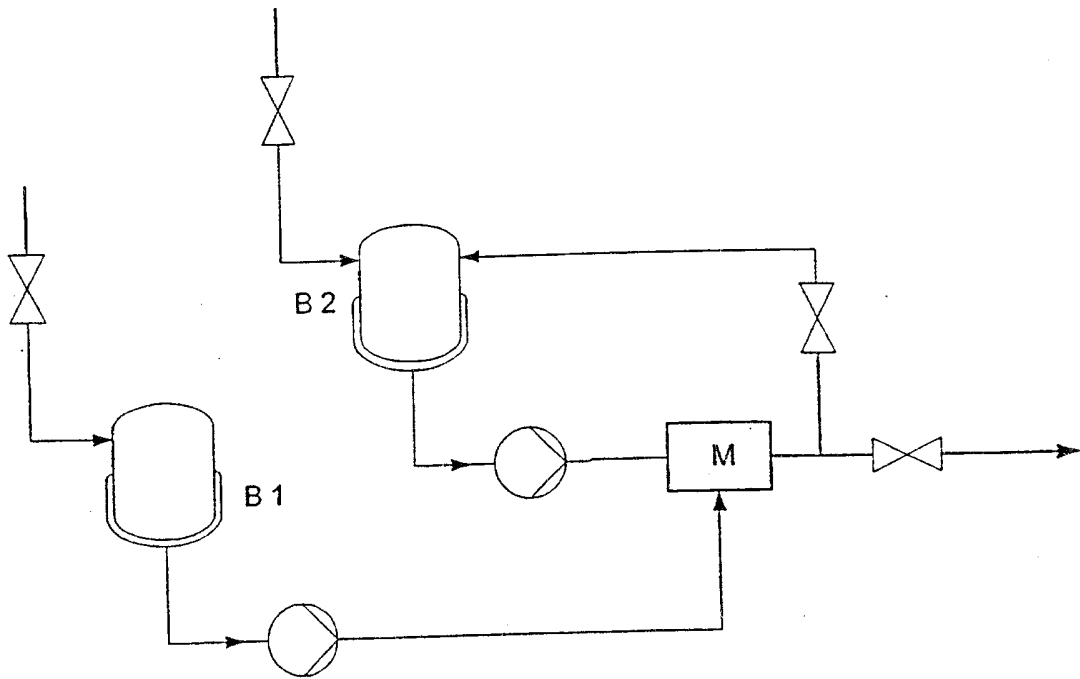
obr. 1



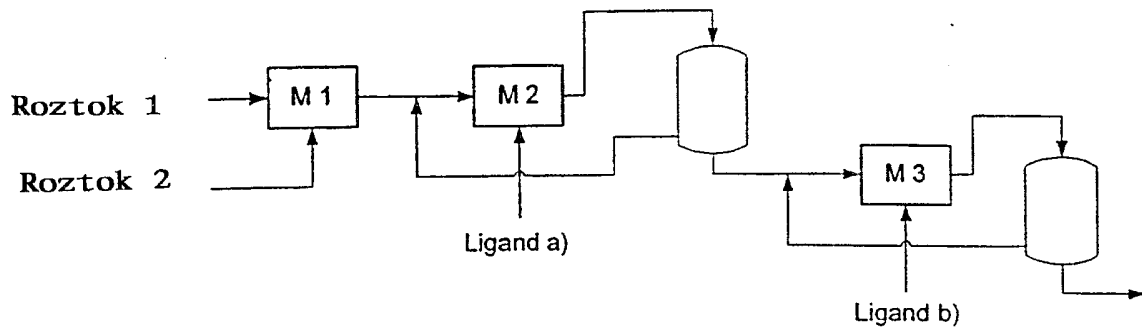
obr. 2



obr. 3



obr. 4



**obr. 5**