

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2259-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **17. 01. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **19.01.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/588751**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 04. 99**
(Věstník č. 4/99)

(86) PCT číslo: **PCT/EP97/00191**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/26080**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 J 27/26
C 10 G 65/10
C 10 G 65/12

(71) Přihlášovatel:

ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L. P.,
Greenville, DE, US;

(72) Původce:

Bowman Paul, Hirricane, WV, US;
Hinney Harry, Cross Lanes, WV, US;
Meeker Robert, Clear Water, FL, US;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Břehová 1, Praha
1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Katalyzátor a způsob jeho výroby

(57) Anotace:

Katalyzátorem je pasta z podvojně kovové kyanidové /DMC/ sloučeniny, organického komplexačního činidla a vody, ve vzájemném poměru 10 až 60 % hmotn. DMC, 40 až 90 % hmotn. organického komplexačního činidla a 1 až 20 % hmotn. vody. Pasta obsahuje alespoň 90 % hmotn. částic, které mají velikost částic v rozmezí asi 0,1 až 10 mikronů, měřeno rozptylem světla v polyetherpolyolové disperzi částic katalyzátoru. Výhodně má pasta bimodální distribuci velikosti částic. Způsob zahrnuje: a/ reakci ve vodě rozpustné kovové soli a ve vodě rozpustné kyanidové soli kovu za vzniku suspenze katalyzátoru, b/ promytí katalyzátorové suspenze vodním roztokem, který obsahuje organické komplexační činidlo a c/ izolaci pastového katalyzátoru.

CZ 2259-98 A3

71 950/PT

PV 2259-98

Katalyzátor a způsob jeho výroby

Oblast techniky:

Vynález se týká zlepšených katalyzátorů z podvojných kovových kyanidů („double metal cyanide“, DMC), a způsobů jejich přípravy. Katalyzátory jsou vysoce účinné při epoxidových polymeracích, které se používají pro přípravu polyetherpolyolů. Polyetherpolyoly jsou významnými polymerními meziprodukty pro přípravu polyurethanových pěn, elastomerů, těsnících prostředků, povlaků a adheziv.

Dosavadní stav techniky:

Komplexní sloučeniny podvojných kovových kyanidů (DMC) jsou velmi dobře známými katalyzátory pro polymerace epoxidů. Katalyzátory jsou vysoce účinné a poskytují polyetherpolyoly, které mají nízkou nenasyčenost ve srovnání s podobnými polyoly vyrobenými s použitím báze (např. KOH) katalyzátorů. Polyoly s nízkou nenasyčeností jsou potřebné, neboť poskytují polyurethany s vynikající vyvážeností fyzikálních a mechanických vlastností.

DMC katalyzátory jsou vyráběny reakcí vodných roztoků kovových solí a kovových kyanidů za vzniku sraženiny sloučeniny DMC. Nízká molekulová hmotnost organického komplexačního činidla, typicky etheru nebo alkoholu, je do přípravy zahrnuta. Komplexační činidlo je zabudováno do struktury katalyzátoru, a pro účinný katalyzátor je vyžadováno. Při typické přípravě katalyzátoru je vysrážená sloučenina DMC několikrát promyta vodnými roztoky obsahujícími organické komplexační činidlo, a je izolována odstředěním nebo filtrací. Nakonec se katalyzátor suší na pevný koláč, obvykle ve vakuové sušičce. Potom se suchý katalyzátor drtí na volně

tekoucí prášek. Prášková forma katalyzátoru je pro polymeraci epoxidů běžně používána. Americký patent US 3 829 505 a japonská patentová přihláška Kokai č. 4-145123 dokládají typické přípravy katalyzátoru; každá zahrnuje podrobnosti o tom, jak sušit a rozdrtit katalyzátor před použitím.

Van der Hulst a kol. (patent US 4 477 589) popisuje přípravu práškových DMC katalyzátorů. Dále se v tomto odkazu uvádí, že mohou být použity suspenze DMC katalyzátorů v propoxylovaných glycerinových výchozích polyolech, čímž je snížena potřeba izolovat práškový katalyzátor. Při přípravě suspenze je DMC katalyzátor vysrážen obvyklým způsobem. Vodná katalyzátorová směs je zpracována organickým komplexačním činidlem, a suspenze katalyzátoru, vody a komplexačního činidla je spojena s propoxylovaným glycerinem. Tato směs je stripována k odstranění vody a přebytečného organického komplexačního činidla, odcházejících ze suspenze DMC katalyzátoru v propoxylovaném glycerinu. Suspenze, která obsahuje kolem 3 až 5 % hmotnostních DMC katalyzátoru, se potom použije jako katalyzátor v reakci dalšího výchozího polyolu a propylenoxidu při přípravě polyolu. Tento odkaz tedy uvádí použití jako katalyzátoru buď práškového DMC katalyzátoru, nebo zředěné suspenze DMC sloučeniny v propoxylovaném glycerinu. Navzdory zjevným výhodám řešení suspenzí je práškový katalyzátor používán mnohem širěji.

Práškové DMC katalyzátory, které mají vyjímečnou účinnost při polymeraci epoxidů, jsou ze stavu techniky známé. Viz, například, patent US 5 470 813. Ale i ten nejlepší práškový DMC katalyzátor má některé nevýhody. Za první, sušení katalyzátoru po izolování si žádá čas a je potřeba vakuová sušička. Sušení velkých množství katalyzátoru je zejména náročné. Za druhé, usušený katalyzátor musí být rozdrčen na prášek. Tento krok vyžaduje drahý drtič, práškovač nebo mlýn. Oba stupně jsou drahé co se týká požadavků na kapitál, laboratoře i čas, a výrazně zvyšují celkovou cenu výroby.

Stupně sušení a drcení mohou ovlivnit kvalitu a provedení katalyzátoru obráceně. Nadbytečné zahřívání během sušení může způsobit degradaci katalyzátoru a snížení účinnosti. Také ohřátí katalyzátoru v průběhu drcení díky tření může nepříznivě působit na provedení katalyzátoru. Změny v drcení a sušení, prováděné v jednotlivých šaržích, mohou mít za následek nekonzistentní provedení katalyzátoru a změny ve kvalitě polyolu.

Zlepšené podvojně kovové kyanidové katalyzátory jsou potřeba. Výhodný katalyzátor má mít vysokou účinnost, jako je popsána v americkém patentu US 5 470 813. Zejména jsou potřeba katalyzátory, které lze vyrobit bez kroků sušení a drcení, jež výrazně přispívají k celkové ceně výroby. Zejména hodnotný katalyzátor má být vyroben se zlepšenou konzistencí od dávky k dávce, a bude zvyšovat kvalitu polyetherpolyolů vyrobených použitím tohoto katalyzátoru.

Podstata vynálezu:

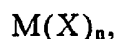
Vynálezem je zlepšený katalyzátor z podvojněho kovového kyanidu (DMC). Katalyzátor obsahuje pastu z DMC sloučeniny, organického komplexačního činidla s vody. Pasta obsahuje alespoň asi 90 % hmotn. částic, které mají velikost částic v rozmezí asi 0,1 až asi 10 mikronů, měřeno rozptylem světla v polyetherpolyolových disperzích částic katalyzátoru. Výhodné pastové katalyzátory podle vynálezu obsahují částice katalyzátoru, které mají bimodální distribuci velikosti částic v rozmezí asi 0,1 až asi 10 mikronů.

Vynález zahrnuje způsob přípravy katalyzátorové pasty. Ve vodě rozpustná sůl kovu a ve vodě rozpustná sůl kyanidu kovu reagují v přítomnosti organického komplexačního činidla za vzniku katalyzátorové suspenze. Suspenze se promyje vodným organickým komplexačním činidlem. Nakonec se pastový katalyzátor, který obsahuje DMC sloučeninu, komplexační činidlo a vodu, izoluje.

Pastové katalyzátory podle vynálezu vykazují překvapivé a významné výhody oproti katalyzátorům v práškové formě, typicky používaným ve stavu techniky. Za prvé je příprava katalyzátoru jednoduchá. Jelikož odpadají kroky sušení a drcení, je možné vyrobit katalyzátory s lepší kvalitou a v kratším čase a v nižší ceně ve srovnání s práškovými katalyzátory. Za druhé nabízejí pastové katalyzátory výhody pro výrobu polyolů. Překvapivě vysoká aktivita umožňuje rychlou přípravu polyolu při velmi nízkých množstvích katalyzátorů. Získané polyoly mají užší distribuci molekulových hmotností a nižší viskozity ve srovnání s polyoly vyrobenými z práškových DMC katalyzátorů. Nakonec, polyoly vyrobené z katalyzátorů poskytují snadno zpracovatelné prepolyмеры s nízkou viskozitou, a poskytují polyurethany s vynikající rovnováhou fyzikálních a mechanických vlastností.

Podrobný popis vynálezu

Pastový katalyzátor podle vynálezu obsahuje podvojnou kovovou kyanidovou (DMC) sloučeninu, organické komplexační činidlo a vodu. Podvojně kovové kyanidové sloučeniny vhodné podle vynálezu jsou reakčními produkty ve vodě rozpustné soli kovů a ve vodě rozpustné kovové soli kyanidu. Ve vodě rozpustná sůl kovů má přednostně obecný vzorec



kde M je vybrán ze skupiny sestávající ze 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).

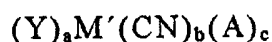
Ještě výhodněji je M vybrán ze skupiny sestávající ze Zn(II), Fe(II), Co(II), a Ni(II).

Ve vzorci je X výhodně anion vybraný ze skupiny sestávající z halogenidu, hydroxidu, síranu, uhličitanu, kyanidu, oxalatu, thiokyanatu, isokyanatu, isothiokyanatu, karboxylatu a dusičnanu. Hodnota n je od 1 do 3 a vyhovuje valenčnímu stavu M.

Příklady vhodných solí kovů zahrnují, ale neomezují se na ně, chlorid zinečnatý, bromid zinečnatý, acetat zinečnatý, acetonylacetat zinečnatý, benzoat zinečnatý, dusičnan zinečnatý, síran železnatý, bromid železnatý,

chlorid kobaltnatý, thiokyanat kobaltnatý, formiat nikelnatý, dusičnan nikelnatý a podobné, a jejich směsi.

Ve vodě rozpustné kovové soli kyanidů, použité pro přípravu podvojných kovových kyanidových sloučenin, použitelných ve vynálezu, mají přednostně obecný vzorec



kde M' je vybrán ze skupiny sestávající z 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). Ještě výhodněji je M' vybrán ze skupiny sestávající z Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) a Ni(II). Ve vodě rozpustná kovová kyanidová sůl může obsahovat jeden nebo více z těchto kovů.

Y je ve vzorci ion alkalického kovu nebo ion kovu alkalických zemin.

A je anion vybraný ze skupiny sestávající z halogenidu, hydroxidu, síranu, uhličitanu, kyanidu, oxalatu, thiokyanatu, isothiokyanatu, karboxylatu a dusičnanu.

Obě a i b jsou celá čísla větší než nebo rovna 1; součet nábojů a , b a c vyvažuje náboj M' .

Vhodné ve vodě rozpustné kovové kyanidové soli zahrnují, ale neomezuji se na ně, hexakyanokobaltitan draselný, hexakynoželeznatan draselný, hexakynoželezitan draselný, hexakyanokobaltitan vápenatý, hexakynoairiditan lithný a podobné.

Příklady podvojných kovových kyanidových sloučenin, které mohou být použity podle vynálezu, zahrnují například hexakyanokobaltnatan zinečnatý, hexakynoželezitan zinečnatý, hexakynoželeznatan zinečnatý, hexakynoželeznatan nikelnatý, hexakyanokobaltitan kobaltnatý, a podobné. Další příklady vhodných podvojných kovových kyanidových sloučenin jsou uvedeny v patentu US 5 158 922, jehož obsah je zde uveden jako odkaz.

Katalytické prostředky podle vynálezu jsou připraveny za přítomnosti komplexačního činidla. Obecně musí být komplexační činidlo relativně

rozpustné ve vodě. Vhodná komplexační činidla jsou ta běžně známá ze stavu techniky, která jsou uvedena, například, v patentu US 5 158 922. Komplexační činidlo je přidáváno buď během přípravy nebo bezprostředně následuje vysrážení katalyzátoru.. Jak je doloženo dále v této přihlášce, může být způsob, jakým je komplexační činidlo zavedeno do DMC komplexu, extrémně důležité. Obvykle se používá komplexační činidlo v přebytku. Výhodná komplexační činidla jsou ve vodě rozpustné organické sloučeniny obsahující heteroatom, které mohou tvořit komplex s podvojnou kovovou kyanidovou sloučeninou. Výhodná komplexační činidla zahrnují, ale neomezuji se na ně, alkoholy, aldehydy, ketony, ethery, estery, amidy, močoviny, nitrily, sulfidy a jejich směsi. Výhodnými komplexačními činidly jsou ve vodě rozpustné alifatické alkoholy vybrané ze skupiny sestávající z ethanolu, isopropylalkoholu, n.butylalkoholu, isobutylalkoholu, sek.butylalkoholu a terc.butylalkoholu. Přednost se dává terc.butylalkoholu.

Katalyzátor také zahrnuje vodu. Množství potřebné vody je takové, aby umožnilo vznik pasty požadované konzistence. Voda a organické komplexační činidlo jsou typicky zabudovány do struktury shodných práškových DMC katalyzátorů; každý je přítomen v pastových katalyzátorech podle vynálezu v podstatně vyšších množstvích.

Relativní množství DMC sloučeniny, organického komplexačního činidla a vody v pastových katalyzátorech podle vynálezu se může měnit v poměrně širokém rozmezí. Výhodně obsahuje pastový katalyzátor od asi 10 do asi 60 % hmotn. DMC sloučeniny, od asi 40 do asi 90 % hmotn. organického komplexačního činidla, a od asi 1 do asi 20 % hmotn. vody. Výhodnější pastové katalyzátory obsahují od asi 15 do asi 40 % hmotn. DMC sloučeniny, od asi 60 do asi 85 % hmotn. organického komplexačního činidla a od asi 5 do asi 15 % hmotn. vody.

Na rozdíl od práškových DMC katalyzátorů známých ze stavu techniky obsahují jedinečně pastové DMC katalyzátory podle vynálezu alespoň asi 90 % hmotn. částic, které mají velikost částic v rozmezí od asi 0,1 do asi 10

mikronů měřeno rozptylem světla v polyetherpolyolových disperzích částic katalyzátoru. Výhodně obsahuje pasta alespoň asi 90 % hmotn. částic majících velikost částic v rozmezí od asi 0,1 do asi 5 mikronů.

Výhodné pastové katalyzátory podle vynálezu mají bimodální distribuci velikosti částic v rozmezí od asi 0,1 do asi 10 mikronů měřeno rozptylem světla v polyetherpolyolových disperzích částic katalyzátoru. Výhodně obsahují katalyzátory větší díl částic s velikostí částic v rozmezí asi 1 až asi 10 mikronů, a menší podíl částic s velikostí částic v rozmezí od asi 0,1 do asi 5 mikronů. Větší částice mají přednostně velikost v rozmezí od asi 1 do asi 5 mikronů, a menší částice mají přednostně velikost v rozmezí od asi 0,15 do asi 0,4 mikronů.

Ač větší částice v pastovém katalyzátoru, obecně však jsou mnohem menší, než typické částice práškového katalyzátoru. Větší částice v práškových katalyzátorech mohou vznikat agregací menších částic, jak se v průběhu sušení odebírá komplexační činidlo a voda. Výhodné pastové katalyzátory obsahují málo, pokud nějaké, částic, které mají velikost částic vyšší než kolem 4 mikronů. Práškové DMC katalyzátory známé ze stavu techniky mají větší velikost částic, typicky v rozmezí od asi 5 do asi 600 mikronů. A dále, distribuce práškových DMC katalyzátorů je obvykle unimodální v rozmezí 5 až 10 mikronů. Větší frakce části práškového katalyzátoru má velikosti převyšující 100 mikronů.

Pro měření velikosti částic je vhodná řada postupů. Velikosti částic katalyzátorů podle vynálezu se běžně měří nejprve dispergací pastového katalyzátoru v polyetherpolyolu (mol. hmotn. menší než asi 1000, viz příklad G), a potom měřením velikosti částic v této disperzi pomocí rozptylu světla. Jeden z vhodných postupů využívá částicový analyzér Leeds & Northrup MICROTRAC X 100, který měří rozptylové vlastnosti částic statickým světlem. Tento přístroj se může použít k přibližnému stanovení relativních množství malých a větších částic v pastových katalyzátorech.

Velmi malé částice katalyzátoru (např. částice, které mají velikost menší než kolem 0,5 mikronů) jsou často mnohem snadněji analyzovatelné kvazielastickým rozptylem světla (QLS). Tato metoda, která měří dynamickým rozptylem světla vlastnosti částic, se výhodně používá k ověření přítomnosti a distribuci velikosti částic velmi malých katalyzátorových částic ve vzorku. Kvazielastický rozptyl světla se běžně provádí v suspenzích katalyzátorových částic v nízkomolekulárním polyolu. Například suspenze 5 % hmotn. DMC katalyzátoru v dipropylenglykolu je vhodná pro použití při QLS měřeních. Metoda MICROTRAC je obecně mnohem vhodnější pro stanovení relativních množství velmi malých a větších částic katalyzátoru.

Shrnuto, práškové DMC katalyzátory známé ze stavu techniky mají obvykle velikost částic v rozmezí od asi 5 do asi 600 mikronů, unimodální distribuce v rozmezí od 5 do 10 mikronů, a nedetekovatelná množství velmi malých částic. Naproti tomu pastové katalyzátory podle vynálezu obsahují alespoň asi 90 % hmotn. částic, které mají velikost částic v rozmezí od asi 0,1 do asi 10 mikronů, měřeno rozptylem světla v polyetherpolyolových disperzích katalyzátorových částic. Výhodné pastové katalyzátory mají také bimodální distribuci velikosti částic.

Vynález zahrnuje způsoby přípravy pastových katalyzátorů. Obecně může být pastový katalyzátor vyroben „od začátku“ („z ničeho“), nebo rekonstitucí práškového DMC katalyzátoru. Obě metody budou posány dále, a také v příkladech A a C.

V jednom postupu podle vynálezu, doloženém příkladem A, reaguje ve vodě rozpustná kovová sůl a ve vodě rozpustná kyanidová sůl kovu za přítomnosti organického komplexačního činidla a vznikne suspenze katalyzátoru. Suspenze se promyje vodným roztokem, který obsahuje přídavné organické komplexační činidlo. Nakonec se pasta katalyzátoru izoluje, a obsahuje DMC sloučeninu, organické komplexační činidlo a vodu. Pasta obsahuje alespoň asi 90 % hmotn. částic, které mají velikost částic v

rozmezí asi 0,1 až asi 10 mikronů, měřeno rozptylem světla v polyetherpolyolové disperzi částic katalyzátoru. Výhodně obsahuje pasta od asi 10 do asi 60 % hmotn. DMC sloučeniny, od asi 40 do asi 90 % hmotn. organického komplexačního činidla, a od asi 1 do asi 20 % hmotn. vody.

Vodné roztoky kovové soli a soli kyanidu kovu mohou být důkladně promíseny (homogenizací, vysoce stříhovým mícháním, nebo podobnými) a reagovat, jak je uvedeno v patentu US 5 470 813, jehož obsah je začleněn jako odkaz. Organické komplexační činidlo může být zahrnuto buď s jedním nebo oběma vodnými solnými roztoky, nebo může být přidáno do DMC sloučeniny bezprostředně po vysrážení katalyzátoru. Výhodné je předsmísit organické komplexační činidlo buď s ve vodě rozpustnou solí kovu, nebo s ve vodě rozpustnou kovovou kyanidovou solí, nebo oběma, před dokonalým spojením reakčních složek. Předsmísení zajišťuje, že je komplexační činidlo dostupné během tvoření DMC sloučeniny. To umožňuje přípravu DMC katalyzátoru, který má požadovanou velikost částic a aktivitu, a často eliminuje nutnost homogenizace nebo vysoce-stříhového mísení. Technika předsmísení je podrobněji popsána v EP-A-0743093.

Důležitý rozdíl v postupech podle vynálezu oproti dřívějším postupům přípravy katalyzátoru spočívá v tom, jak je pastový katalyzátor izolován. Dřívější postupy přípravy katalyzátoru popisují sušení katalyzátoru po promývání a izolaci za vzniku pevného koláče. Vlhké zbytky katalyzátoru se obvykle zahřívají ve vakuové peci k odstranění přebytku vody a organického komplexačního činidla. Usušený katalyzátor se potom drtí za vzniku volně tekoucího prášku. Kroky sušení a drcení jsou uvedeny v literatuře, a jsou diskutovány např. v patentu US 3 829 505 a japonské patentové přihlášce Kokai č.4-145123.

Překvapivě jsme zjistili, že kroky sušení a drcení jsou v výhodou z postupu přípravy katalyzátoru odstraněny. Pastový katalyzátor není jenom přijatelný jako polymerační katalyzátor epoxidů: nabízí dokonce podstatné výhody oproti katalyzátorům, které byly sušeny a drceny za vzniku práškové

formy. Za prvé, příprava katalyzátoru je jednoduchá. Jelikož jsou dva kroky - sušení a drcení - eliminovány, je katalyzátor vyroben v kratším čase a při nižší ceně. Za druhé, vynález eliminuje vysoké kapitálové náklady na sušicí peci a drtiče. Za třetí se získá katalyzátor o vyšší kvalitě, protože je minimalizována degradace katalyzátoru, ke které může docházet v průběhu sušení nebo drcení. Za čtvrté se získají katalyzátory s relativně reprodukovatelnou distribucí velikosti částic; tento znak minimalizuje změny aktivity katalyzátoru od šarže k šarži, a maximalizuje od šarže k šarži konzistenci polyetherpolyolů vyrobených z katalyzátorů. Nakonec poskytuje vynález vysoce aktivní katalyzátory vhodné pro přípravu vysoce kvalitních polyetherpolyolů. Žádná z těchto výhod pastových DMC katalyzátorů není z dosavadního stavu techniky, kde se popisují sušené a drcené DMC katalyzátory a jejich použití v práškové formě, zřejmá.

Výhodnou, nicméně méně preferovanou cestou přípravy pastového katalyzátoru je příprava „rekonstituované“ pastové formy z práškového DMC katalyzátoru a organického komplexačního činidla. Popřípadě se také přidává voda. Pro rekonstituci pasty lze použít jakéhokoliv vhodného postupu; nicméně je důležité spojit důkladně práškový DMC katalyzátor s organickým komplexačním činidlem za vzniku katalyzátoru, v němž mají částice požadovanou velikost a bimodální distribuci. V jednom výhodném postupu se práškový DMC katalyzátor důkladně spojí s organickým komplexačním činidlem a vodou za vzniku obnovené katalyzátorové suspenze. Potom se pastový katalyzátor, obsahující DMC sloučeninu, organické komplexační činidlo a vodu, izoluje. Pasta obsahuje částice katalyzátoru, mající bimodální distribuci velikosti částic v rozmezí od asi 0,1 do asi 10 mikronů, měřeno rozptylem světla v polyetherpolyolových disperzích částic katalyzátoru. Příklady 16 a 17 (tabulka 4) dokládají tento postup. Jak ukazuje tabulka 4, DMC katalyzátory vyrobené rekonstitucí - a podobně pastové katalyzátory vyrobené „od začátku“ - poskytují vynikající výsledky v polyolových syntézách.

Vynález zahrnuje DMC katalyzátorové suspenze vyrobené z pastových katalyzátorů. Pastový katalyzátor se jednoduše spojí s výchozím polyolem, jako jsou AROC PPG-425, PPG 725 nebo PPG 1025 polyoxypropylen-polyoly (výrobek ARCO Chemical Company), nebo s podobnými, a dobře se promísí za vzniku suspenze katalyzátoru. Směs může být stripována, pokud je to potřebné, pro odstranění těkavých materiálů. Výchozí polyol má přednostně jmenovitou hydroxylovou funkčnost v rozmezí od 2 do 8, a číselnou průměrnou molekulovou hmotnost v rozmezí od asi 200 do asi 2000. Suspenze má přednostně obsah pevného katalyzátoru v rozmezí od asi 1 do asi 20 % hmotn., výhodněji od asi 5 do asi 15 % hmotn. Suspenze potom může být použita jako katalyzátor pro přípravu polyetherpolyolů. Příklady 18-20 (tabulka 5) ukazují, jak připravit suspenzi DMC katalyzátoru z pastového katalyzátoru. Postup přípravy polyolu z příkladu F může být použit pro přípravu polyolu z DMC suspenzního katalyzátoru. Jak výsledky z tabulky 5 ukazují, použitím DMC katalyzátorových suspenzí odvozených z pasty jsou konzistentně vyrobeny dioly s molekulovou hmotností 8000, s nízkými viskozitami, úzkou distribucí molekulových hmotností a velmi malou nenasyceností.

Rovněž jsme překvapivě zjistili, že zlepšené DMC katalyzátory mohou být připraveny prosíváním práškových DMC katalyzátorů a použitím pouze nejmenších částic. Konkrétně, zlepšené výsledky jsou dosaženy z práškových DMC katalyzátorů, kde alespoň asi 90 % hmotn. částic katalyzátoru projde US standardním sítím 230 mesh (velikost ok 63 mikronů). Jak ukazují výsledky v tabulce 6, neprositý práškový DMC katalyzátor (srovnávací příklad 7) zahajuje polymeraci (stává se aktivním) v 7 minutách za standardních reakčních podmínek (viz příklad F), a poskytuje polyoxypropylendiol s mol. hmotn. 8000, mající viskozitu 3480 cks, který obsahuje viditelné částice katalyzátoru suspendované v 8000 mol. hmotn. diolu. Na rozdíl od toho vzorek práškového DMC katalyzátoru, který projde sítím 230 mesh (63 mikrony), zahajuje rychleji (během 5 minut), a poskytuje čirý diol o mol. hmotn. 8000, který má malou viskozitu (3260 cks) a úzkou distribuci molekulových hmotností ($M_w/M_n = 1,14$). Zajímavé je, že katalyzátor, který projde skrz síto 140 mesh a je zadržen na 200 mesh

(srovnávací příklad 24), není lepší než kompozitní materiál ve vztahu k době iniciace a kvalitě polyolu.

Vynález zahrnuje způsob přípravy epoxidového polymeru. Způsob obsahuje polymeraci epoxidu za přítomnosti jednoho z DMC katalyzátorů podle vynálezu: pastu, rekonstituovanou pastu, suspenzi nebo prositý prášek. Výhodnými epoxidy jsou ethylenoxid, propylenoxid, butenoxidy, styrenoxid a podobné, a jejich směsi. Postup může být použit pro přípravu neuspořádaných nebo blokových kopolymerů. Epoxidovým polymerem může být, například, polyetherpolyol odvozený z polymerace epoxidu za přítomnosti iniciátoru obsahujícího hydroxylovou skupinu.

Do postupu podle vynálezu mohou být zahrnuty další monomery, které kopolymerují s epoxidem za přítomnosti DMC sloučeniny, a kterými se vyrobí jiné typy epoxidových polymerů. Jakýkoliv z kopolymerů, známých ze stavu techniky, vyrobených použitím běžných DMC katalyzátorů, může být vyroben s katalyzátorem podle předloženého vynálezu. Například epoxidy kopolymerují s oxetany (jak je uvedeno v patentech US 3 278 457 a 3 404 109) za vzniku polyetherů, nebo s anhydridy (jak je uvedeno v patentech US 5 145 883 a 3 538 043) za vzniku polyesterpolyolů. Příprava polyether-, polyester- a polyetheresterpolyolů použitím podvojných kovových kyanidových katalyzátorů je zcela popsána například v patentu US 5 223 583, 5 145 883, 4 472 560, 3 941 846, 3 900 518, 3 538 043, 3 278 458 a v J.L.Schuchardt a S.D.Harper, SPI Proceedings, 32nd Annual Polyurethane Tech./Market. Conf. (1989), 360. Popisy všech těchto amerických patentů týkajících se polyolových syntéz použitím DMC katalyzátorů jsou začleněny jako odkazy.

Pastové katalyzátory podle vynálezu jsou vysoce účinné a jsou, jako katalyzátory popsané v patentu US 5 470 813, dostatečně aktivní, aby byly používány v extrémně nízkých množstvích katalyzátoru. Při obsahu katalyzátoru 50 nebo 25 ppm nebo méně, je často katalyzátor ponecháván v polyolu, čímž se eliminuje nutnost zpětného koncového purifikačního kroku.

Jak ukazuje tabulka 2, pastové DMC katalyzátory nabízejí zřetelné výhody ve srovnání se shodnými nejlepšími práškovými katalyzátory. V těch samých množstvích katalyzátoru, pastový katalyzátor iniciuje rychleji a poskytuje polyol s lepšími vlastnostmi, včetně nižší viskozity, užší distribuce molekulových hmotností a vyšší čirosti. Jak ukazuje tabulka 3, pastové DMC katalyzátory podle vynálezu poskytují polyoly s nízkou viskozitou a úzkou distribucí molekulových hmotností, dokonce když je doba přívodu propylenoxidu (PO) podstatně redukována. Srovnej polyoly z příkladu 11 (pastový katalyzátor, doba přívodu PO je 6 h) s polyoly ze srovnávacího příkladu 12. Tyto výsledky dokládají výhody pastových DMC katalyzátorů před nejznámějšími práškovými DMC katalyzátory.

Polyoly vyrobené z katalyzátorů podle vynálezu mají nízké viskozity. Polyuterhanové prepolymery vyrobené z těchto polyolů mají také relativně nízké viskozity, které je činí mnohem snadněji zpracovatelnými. Polyurethanové pěny, těsnící prostředky, elastomery a povlaky vyrobené z těchto polymerů a prepolymerů mají vynikajícím způsobem vyvážené fyzikální a mechanické vlastnosti, čehož důsledkem je nízká nenasycenost, nízká viskozita a úzká distribuce molekulových hmotností těchto polyolů.

Následující příklady pouze ilustrují vynález; odborník v dané oblasti techniky může určit mnoho obměn, které jsou v souladu s vynálezem a spadají do rozsahu patentových nároků.

Příklady provedení:

PŘÍKLAD A

Příprava pastového katalyzátoru hexakyanokobaltnatanu zinečnatého

Jednolitrová baňka s kruhovým dnem, vybavená mechanickým míchadlem, přidavnou nálevkou a teploměrem, se naplní destilovanou vodou (604 g), hexakyanokobaltnatanem draselným (14,8 g) a terc. butylalkoholem (78 g). Směs se míchá, až se všechna kobaltnatá sůl

rozpustí. Získaný roztok se zahřeje na 30 °C. Za míchání se po dobu 50 min. přidává roztok chloridu zinečnatého ve vodě (50 % hmotn. chloridu zinečnatého, 304 g roztoku). Míchání pokračuje po dalších 30 min. při 30 °C. Získaná bílá suspenze se odstředí. Vlhký koláč pevných látek se izoluje a opětovně se suspenduje za intenzivního míchání v roztoku terc.butylalkoholu (204 g) a vody (112 g). Když jsou všechny pevné látky v promývacím roztoku zcela suspendovány, míchá se směs 30 min. Suspenze se opět odstředí a vlhké pevné látky se izolují. Pevné látky se opět suspendují, v 99,5% terc.butylalkoholu (288 g), odstředí se a izolují, jak je popsáno výše. Získaná pasta obsahuje asi 24 % hmotn. komplexu hexakyanokobaltnatanu zinečnatého, zbytek je terc.butylalkohol (kolem 64 % hmotn.) a voda (kolem 12 % hmotn.). Vzorek tohoto pastového katalyzátoru se použije „jak je“ jako katalyzátor polyolové syntézy. Viz tabulky 1-5.

SROVNÁVACÍ PŘÍKLAD B

Příprava práškového katalyzátoru hexakyanokobaltnatanu zinečnatého

Vzorek pastového katalyzátoru připravený v příkladu A se konvertuje na suchý prášek následujícím způsobem. Vzorek pastového katalyzátoru se suší do konstantní hmotnosti ve vakuové sušičce při 45 °C. Získaná tvrdá křehká suchá hmota se převede na prášek použitím tlouku a hmoždíře za vzniku volně tekoucího prášku. Vzorek tohoto práškového katalyzátoru se použije pro polyolovou syntézu. Viz tabulky 1-3.

PŘÍKLAD C

Příprava rekonstituovaného pastového DMC katalyzátoru z práškového

Vzorek katalyzátoru ze srovnávacího příkladu B (práškový katalyzátor) se konvertuje na rekonstituovaný pastový katalyzátor následujícím postupem. Suspenze práškového katalyzátoru (33 % hmotn.) v terc.butylalkoholu se připraví sloučením a homogenizací složek. Přidá se voda (10 % hmotn.) a směs se homogenizuje rychlým intenzivním mícháním.

Suspenze houstne na pastu. Pasta se použije „jak je“ jako katalyzátor pro polyolové syntézy. Viz tabulka 4.

PŘÍKLAD D

Příprava suspenze DMS katalyzátoru z pastového katalyzátoru

Vzorek katalyzátoru z příkladu A se sloučí s ARCOL PPG-425 (produkt ARCO Chemical Company, 425 mol. hmotn. polyoxypropylendiol), a směs se homogenizuje při nízké rychlosti za vzniku suspenze katalyzátoru s jednotnou distribucí, která obsahuje kolem 10 % hmotn. pevných látek. Tato směs je tekutá, a pevné látky se v ní snadno usadí. Suspenze se stripuje pod vakuem (20-30 mm Hg) k odstranění těkavých materiálů při nízké teplotě (40-45 °C; dostatečně nízká, aby se zabránilo deaktivaci katalyzátoru). Získaná katalyzátorová suspenze obsahuje 13,7 % hmotn. pevných látek. Suspenze je tekutá; s postupem času je zjevné usazování pevných látek. Katalyzátorová suspenze se používá „jak je“ jako katalyzátor pro polyolové syntézy.

Podobný suspenzní katalyzátor je připraven použitím ARCOL PPG-725 (760 mol. hmotn. polyoxypropylendiol) nebo PPG-1025 (1000 mol. hmotn. polyoxypropylendiol), oba produkty ARCO Chemical Company. Stripovaná suspenze z PPG-725 diolu je kapalina, zatímco z PPG-1025 diolu je více podobná pastě. Každá z těchto suspenzí se použije „jak je“ jako katalyzátor pro polyolové syntézy. Viz tabulka 5.

PŘÍKLAD E

Příprava prosátého DMC katalyzátoru

Kusy práškového katalyzátoru hexakyanokobaltitanu zinečnatého, připraveného jako ve srovnávacím příkladu B, se rozdrtí na prášek, jak je v tomto příkladu popsáno, a vloží se do horního patra uspořádaných U.S. standardních serií pater (splňujících ASTM E-11 specifikace). Patra sít

a příslušenství jsou uspořádány v následujícím pořadí (od zhora ke dnu): zakrytí, 50 mesh, 100 mesh, 140 mesh, 200 mesh, 230 mesh, 325 mesh, 400 mesh, a pánev dna. Toto uspořádání se umístí do modelu RX-24 Sieve Shaker (výrobek Tyler Industries), a třepe se po 30 min. Vzorky, které zůstaly na každém sítu, se použijí jako katalyzátory pro syntézy polyolů. Viz tabulka 6.

PŘÍKLAD F

Příprava polyoxypropylendiolů (mol. hmotn. 760, 618 g): Obecný postup

Reaktor o objemu dva galony se naplní ARCO PPG-725 polyoxypropylendiolem (760 mol. hmotn., 618 g) a komplexním katalyzátorem hexakyanokobaltitanu zinečnatého/ter.butylalkoholu (pastový, práškový, rekonstituovaná pasta nebo suspenze; množství jsou uvedena v tabulkách 2-6). Reaktor se propláchne několikrát suchým dusíkem. Směs se míchá, a do reaktoru se zavede vakuum (2 psia, tj asi 13,8 kPa). Míchaná směs se zahřeje na 130 °C. Přidá se propylenoxid (72 g). Další propylenoxid se nepřidává, dokud nedojde v reaktoru ke zrychlenému zvýšení tlaku, které indikuje aktivaci katalyzátoru. Když je zřejmé, že je katalyzátor aktivován, přidává se do reaktoru zbývající propylenoxid (5810 g) po dobu 12 h při konstantní rychlosti kolem 8 g/min. Po ukončení přidávání propylenoxidu se udržuje směs při 130 °C po 1 h. Zbytkový nezreagovaný propylenoxid se stripuje z polyolového produktu pod vakuem. Potom se polyol ochladí na 80 °C a odebere se z reaktoru. Výsledný polyoxypropylendiol je charakterizován mol. hmotnostmi kolem 8000 (vlastnosti viz tabulky 2-6).

PŘÍKLAD G

Příprava vzorků pro analýzu velikosti částic MICROTRAC X-100

Suspenze 250 ppm katalyzátoru hexakyanokobaltitanu zinečnatého v polyoxypropylendiolu s mol. hmotn. 725 (PPG-725) se připraví následujícím způsobem. Vzorek katalyzátoru (pastový nebo práškový, 0,15 g na bázi suchého katalyzátoru) se nanese v kádince na povrch 25 g PPG-

725 diolu. (Pokud se použije pastový katalyzátor, je množství požadované pasty 0,15 g děleno procenty hmotnosti DMC katalyzátoru v pastě). Do kádinky se přidá další PPG-725 diol (125 g). Obsahy se dobře promísí použitím mechanického míchadla, až jsou pevné látky jednotně v polyolu dispergovány. Tato suspenze katalyzátoru se potom přidá za míchání do dalších 450 g PPG-725 diolu. Míchání pokračuje, až se získá homogenní suspenze.

Předcházející příklady jsou míněny pouze jako ilustrační. Rozsah vynálezu definují následující patentové nároky.

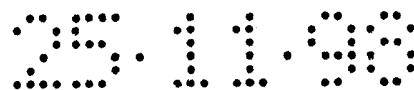
Tabulka 1: Analýza ³ velikostí částic podvojných kovových kyanidových katalyzátorů

Př. č.	Forma katalyzátoru	Distribuce velikostí částic (rozměr 0,1 - 10 μm)	Velikost částic (μm)
1	Pasta ¹	Bimodální	0,1 - 0,2 (minoritní složka) 0,9 - 4,0 (majoritní složka)
C 2	Prášek ²	Unimodální	4,6 - 600

¹ Pastový katalyzátor = komplex hexakyanokobaltnatán zinečnatý/terc. butylalkohol, připravený jako v příkladu A

² Práškový katalyzátor = komplex hexakyanokobaltnatán zinečnatý/terc. butylalkohol, připravený jako ve srovnávacím příkladu B.

³ Příklad G popisuje přípravu vzorku. Suspenze 250 ppm DMC katalyzátoru v PPG-725 diolu jsou analyzovány rozptylem světla použitím analyzátoru velikostí částic Leeds & Northrup MICROTRAC X 100. Suspenze 5 % hmotn. DMC katalyzátoru v dipropylenglykolu byly rovněž analyzovány kvazielastickým rozptylem světla (QELS). Analýzy QLS potvrzují přítomnost velmi malých (0,1-0,2 μm) částic v pastovém katalyzátoru z příkladu 1.



Tabulka 2: Pastový proti práškovému katalyzátoru:

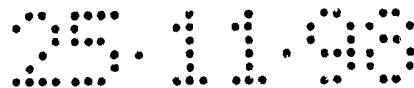
Účinky koncentrace katalyzátoru na iniciační vlastnosti a vlastnosti polyolu

Př.č.	Forma katalyzátoru	Množství katalyzátoru (ppm)	Doba iniciace (min)	Vlastnosti Mw/Mn	polyolu ³ viskozita (cks)	Vzhled
3	Pasta ¹	50	<< 1	1,06	2910	Čirý
4	Pasta	25	< 1	1,07	2940	Čirý
5	Pasta	13	2,0	1,15	3190	Čirý
6	Pasta	9,4	2,5	1,21	3470	Čirý
C7	Prášek ²	25	7,0	1,21	3480	Částice
C8	Prášek	13	15	>> 1,6	5790	Částice

¹ Pastový katalyzátor = komplex hexakyanokobaltnatán zinečnatý/terc. butylalkohol, připravený jako v příkladu A

² Práškový katalyzátor = komplex hexakyanokobaltnatán zinečnatý/terc. butylalkohol, připravený jako ve srovnávacím příkladu B.

³ Polyol = mol. hmotn. 8000, polyoxypropylendiol připravený jako v příkladu F.



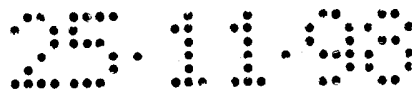
Tabulka 3: Vliv doby přívodu epoxidu na vlastnosti polyolu

Př.č.	Forma katalyzátoru	PO Doba přívodu (h)	Vlastnosti Mw/Mn	polyolu ³ viskozita (cks)
9	Pasta ¹	12	1,08	3110
10	Pasta	8	1,08	3010
11	Pasta	6	1,11	3050
C12	Prášek ²	12	1,20	3480
C13	Prášek	8	1,43	4860

¹ Pastový katalyzátor = komplex hexakyanokobaltnatán zinečnatý/terc. butylalkohol, připravený jako v příkladu A

² Práškový katalyzátor = komplex hexakyanokobaltnatán zinečnatý/terc. butylalkohol, připravený jako ve srovnávacím příkladu B.

³ Polyol = mol. hmotn. 8000, polyoxypropylendiol připravený jako v příkladu F.



Tabulka 4: Polyoly z DMC pastových katalyzátorů proti rekonstituovaným DMC pastovým katalyzátorům

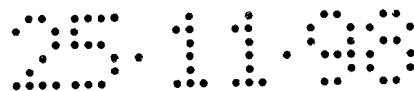
Př.č.	Forma katalyzátoru	Doba iniciace (min)	Vlastnosti		polyolu ³
			Mw/Mn	viskozita (cks)	
14	Pasta ¹	< 1	1,07	2910	
15	Pasta	< 1	1,06	2890	
16 ⁴	Rekonstituovaná pasta ²	< 1	1,08	3060	
17 ⁴	Rekonstituovaná pasta	< 1	1,09	3020	

¹ Pastový katalyzátor = komplex hexakyanokobaltnatán zinečnatý/terc. butylalkohol, připravený jako v příkladu A

² Rekonstituovaný pastový katalyzátor = komplex hexakyanokobaltnatán zinečnatý/terc. butylalkohol, připravený jako v příkladu C.

³ Polyoxypropylendioly s mol. hmotn. 8000 jsou připraveny jako v příkladu F s použitím 25 ppm katalyzátoru a 12 hodin doby přívodu propylenoxidu.

⁴ Poměr PPG-725/PO je pro tyto serie snížen k dosažení cílového hydroxylového čísla 14mg KOH/g.



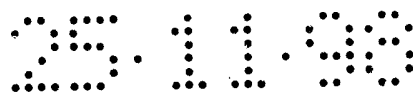
Tabulka 5: Polyoly ze suspenzí DMC pastového katalyzátoru ve výchozích polyolech

Př. č.	Katalyzátor	Výchozí diol pro suspenzi	Vlastnosti		polyol ³		Mw/Mn	Nenasycenost (mekv./g)
			OH# mg KOH/g	Viskozita (cks)				
10	Pasta ¹	Žádný	14,3	3010			1,08	0,0042
18	Suspenze ²	PPG-425	13,8	3230			1,12	0,0048
19	Suspenze	PPG-725	14,1	3190			1,11	0,0047
20	Suspenze	PPG-1025	14,1	3150			1,11	0,0047

¹ Pastový katalyzátor = komplex hexakyanokobaltatan zinečnatý/terc. butylalkohol, připravený jako v příkladu A

² Suspenze katalyzátoru = směs výchozího diolu (ARCO PPG-425, -725, nebo -1025) a pastového katalyzátoru (13,7 % hmotn. pevných látek)

³ Polyoxypropylendioly s mol. hmotn. 8000 jsou připraveny jako v příkladu F s použitím 25 ppm katalyzátoru a 8 hodin doby přívodu propylenoxidu.



Tabulka 6: Vliv prosívání práškového DMC katalyzátoru na provedení katalyzátoru

Př.č.	Síto mesh		Otvory síta (μm)		Doba iniciace (min)	Vlastnosti polyolu ³		
	projde přes	zůstane	projde přes	zůstane		Viskozita	Mw/Mn	Vzhled
C7	---	---	---	---	7,0	3480	1,21	částice
C22	---	50	---	297	12	7280	>>1,6	částice
C23	50	100	297	149	10	3860	1,27	částice
C24	140	200	104	74	8,0	3490	1,20	částice
25	230	325	63	44	5,0	3260	1,14	čirý

¹ Práškový katalyzátor ze srovnávacího příkladu B; neprosit

² Polyol = polyoxypropylendiol s mol. hmotn. 8000 připravený jako v příkladu F.

25.11.98

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Katalyzátor, který obsahuje pastu z podvojně kovové kyanidové (DMC) sloučeniny, organické komplexační činidlo a vodu, přičemž pastový katalyzátor obsahuje alespoň asi 90 % hmotnostních částic majících velikost částice v rozmezí od asi 0,1 do asi 10 mikronů, měřeno rozptylem světla v polyetherpolyolových disperzích částic katalyzátoru.
2. Katalyzátor podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e alespoň 90 % hmotnostních částic katalyzátoru má velikost částice v rozmezí od asi 0,1 do asi 5 mikronů.
3. Katalyzátor podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e obsahuje částice mající velikost částice v rozmezí od asi 0,1 do asi 0,5 mikronů, měřeno kvazielastickým rozptylem světla v polyetherpolyolových disperzích částic katalyzátoru.
4. Katalyzátor podle nároku 1, 2 nebo 3 v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e částice mají bimodální distribuci velikosti částic v rozmezí asi 0,1 až asi 10 mikronů.
5. Katalyzátor podle nároku 4 v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e větší podíl částic katalyzátoru má velikost částic v rozmezí asi 1 až asi 10 mikronů, a menší podíl částic má velikost částic v rozmezí asi 0,1 až asi 0,5 mikronů.
6. Katalyzátor podle některého z předchozích nároků v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e obsahuje od asi 10 do asi 60 % hmotnostních DMC sloučeniny, od asi 40 do asi 90 % hmotnostních organického komplexačního činidla, a od asi 1 do asi 20 % hmotnostních vody.

7. Katalyzátor podle některého z předchozích nároků v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e sloučeninou DMC je hexakyanokobaltnatan zinečnatý.
8. Katalyzátor podle některého z předchozích nároků v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e organickým komplexačním činidlem je terc.butylalkohol.
9. Katalyzátor podle některého z předchozích nároků v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e má schopnost polymerovat propylenoxid rychlostí vyšší než 3 g PO/min při 100 ppm katalyzátoru, vztaženo na hmotnost koncového polyetheru, při 105 °C.
10. Katalyzátor podle některého z předchozích nároků v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e je vyroben rekonstitucí pasty z práškového DMC katalyzátoru, vody a organického komplexačního činidla.
11. Způsob přípravy katalyzátoru podle některého z nároků 1 až 10 v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e zahrnuje:
- (a) reakci ve vodě rozpustné kovové soli a ve vodě rozpustné kyanidové soli kovu za přítomnosti organického komplexačního činidla a vzniku suspenze katalyzátoru;
 - (b) promytí katalyzátorové suspenze vodným roztokem, který obsahuje další organické komplexační činidlo; a
 - (c) izolaci pastového katalyzátoru, který obsahuje DMC sloučeninu, organické komplexační činidlo a vodu.
12. Způsob přípravy katalyzátoru podle některého z nároků 1 až 10 v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e zahrnuje:
- (a) prudké sloučení práškového DMC katalyzátoru s organickým komplexačním činidlem za vzniku rekonstituované katalyzátorové suspenze; a
 - (b) izolaci pastového katalyzátoru, který obsahuje DMC sloučeninu, organické komplexační činidlo, a vodu.

13. Způsob podle nároku 12 v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e se práškový DMC katalyzátor spojí s organickým komplexačním činidlem a vodou ve stupni (a).

14. Suspenze katalyzátoru obsahující pastový katalyzátor podle některého z nároků 1 až 10 nebo získaného postupem podle nároku 11, 12 nebo 13, a výchozí polyol.

15. Práškový DMC katalyzátor, kde alespoň 90 % hmotnostních částic katalyzátoru projde skrz U.S.standardní síto 230 mesh, tedy velikost ok 63 mikronů.

16. Způsob výroby epoxidového polymeru v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje polymeraci epoxidu za přítomnosti katalyzátoru podle některého z nároků 1 až 10 a 15, nebo získaného postupem podle nároku 11, nároku 12 nebo nároku 13.