

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

294 262

(13) Druh dokumentu:

B6

(51) Int. Cl. : ⁷

B 01 J 27/26

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1998-2259**
(22) Přihlášeno: **17.01.1997**
(30) Právo přednosti: **19.01.1996 US 1996/588751**
(40) Zveřejněno: **14.04.1999**
(Věstník č. 04/1999)
(47) Uděleno: **08.09.04**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **10.11.2004**
(Věstník č. 11/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/EP1997/000191**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1997/026080**

(73) Majitel patentu:

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

(72) Původce:

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

(74) Zástupce:

JUDr. Zdeňka Korejzová, Spálená 29, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:

Katalyzátor, způsob jeho výroby a použití

(57) Anotace:

Katalyzátor obsahuje pastu z komplexního kyanidu dvou kovů, organické komplexační činidlo a vodu, přičemž obsahuje alespoň 90 % hmotnostních částic majících velikost v rozmezí od 0,1 do 10 mikrometrů, měřeno rozptylem světla v polyetherpolyolových disperzích částic katalyzátoru. Způsob přípravy tohoto katalyzátoru spočívá v reakci ve vodě rozpustné kovové sole a rozpustného kyanidu kovu za přítomnosti organického komplexačního činidla za vzniku suspenze katalyzátoru, promytí suspenze vodným roztokem, který obsahuje další organické komplexační činidlo a izolaci pastového katalyzátoru. Použití katalyzátoru pro polymeraci epoxidu.

CZ 294262 B6

Katalyzátor, způsob jeho výroby a použití

Oblast techniky

5

Vynález se týká zlepšených katalyzátorů na bázi komplexních kyanidů dvou kovů a způsobů jejich přípravy. Katalyzátory jsou vysoce účinné při epoxidových polymeracích, které se používají pro přípravu polyetherpolyolů. Polyetherpolyoly jsou významnými polymerními mezi-

10

Dosavadní stav techniky

15 Komplexní kyanidy dvou kovů (DMC) jsou velmi dobře známými katalyzátory pro polymerace epoxidů. Katalyzátory jsou vysoce účinné a poskytují polyetherpolyoly, které mají nízký stupeň nenasycení ve srovnání s podobnými polyoly vyrobenými s použitím bazických (např. KOH) katalyzátorů. Polyoly s nízkým stupněm nenasycení jsou žádoucí, neboť poskytují polyurethany s vynikající vyvážeností fyzikálních a mechanických vlastností.

20

DMC katalyzátory jsou vyráběny reakcí vodných roztoků solí kovů a kyanidů kovů za vzniku sraženiny 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 vysrážený DMC několikrát promyt vodnými roztoky obsahujícími organické komplexační činidlo, a je izolován odstředěním nebo filtrací. Nakonec se katalyzátor suší na pevný koláč, obvykle ve vakuové sušičce. Potom se suchý katalyzátor drtí na volně sypný prášek. Prášková forma katalyzátoru je pro polymeraci epoxidů běžně používána. Americký patentový spis US 3 829 505 a japonská patentová přihláška Kokai 4-145123 dokládají typické přípravy katalyzátoru; každá zahrnuje podrobnosti o tom, jak sušit a rozdrtit katalyzátor před použitím.

30

Van der Hulst a kol. (patentový spis US 4 477 589) popisuje přípravu práškových DMC katalyzátorů. Dále se v tomto odkazu uvádí, že mohou být použity suspenze DMC katalyzátorů v propoxylovaných glycerolových 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 glycerolem. Tato směs je stripována k odstranění vody a přebytečného organického komplexačního činidla ze suspenze DMC katalyzátoru v propoxylovaném glycerolu. 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 glycerolu. Navzdory zjevným výhodám řešení suspenzí je práškový katalyzátor používán mnohem šířeji.

45

Práškové DMC katalyzátory, které mají výjimečnou 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 prvé, sušení katalyzátoru po izolování si žádá čas a je nezbytná vakuová sušička. Sušení velkých množství katalyzátoru je zejména náročné. Za druhé, usušený katalyzátor musí být rozdrčen na prášek. Tento krok vyžaduje drtič, práškovač nebo mlýn. Oba stupně jsou co se týká požadavků na kapitál, laboratoře i čas nákladné, a výrazně zvyšují celkovou cenu výroby.

50

55 Stupně sušení a drcení mohou nepříznivě ovlivnit kvalitu a provedení katalyzátoru. Nadbytečné zahřívání během sušení může způsobit degradaci katalyzátoru a snížení účinnosti. Také zahřátí

katalyzátoru v průběhu drcení díky tření může nepříznivě působit na kvalitu katalyzátoru. Změny v drcení a sušení, prováděné v jednotlivých šaržích, mohou mít za následek nekonzistentní provedení katalyzátoru a změny ve kvalitě polyolu.

- 5 Je tedy zřejmá nutnost mít k dispozici zlepšené komplexní katalyzátory na bázi kyanidů dvou kovů. Výhodný katalyzátor má mít vysokou účinnost, jako je popsána v americkém patentovém spisu US 5 470 813. Zejména jsou potřebné katalyzátory, které lze vyrobit bez sušení a drcení, jež výrazně přispívají k celkové ceně výroby. Zejména má být hodnotný katalyzátor vyroben se zlepšenou konzistencí od dávky k dávce při zvýšení kvality polyetherpolyolů, vyrobených s použitím tohoto katalyzátoru.

Podstata vynáleze

- 15 Podstatu vynálezu tvoří katalyzátor, který obsahuje pastu z komplexního kyanidu dvou kovů, organické komplexační činidlo a vodu, přičemž pastový katalyzátor obsahuje alespoň asi 90 % hmotnostních částic majících velikost částice v rozmezí od 0,1 do 10 mikrometrů, měřeno rozptylem světla v polyetherpolyolových disperzích částic katalyzátoru. Výhodné katalyzátory podle vynálezu obsahují částice katalyzátoru, které mají bimodální distribuci velikosti částic v rozmezí 0,1 až 10 mikrometrů.

- Vynález také zahrnuje způsob přípravy pastového katalyzátoru. Ve vodě rozpustná sůl kovu a ve vodě rozpustný kyanid kovu reagují v přítomnosti organického komplexačního činidla za vzniku katalyzátorové suspenze. Suspenze se promyje vodným organickým komplexačním činidlem.
- 25 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, v kratším čase a v nižší ceně ve srovnání s práškovými katalyzátory. Za druhé nabízejí pastové katalyzátory výhody pro výrobu polyolů. Překvapivě vysoká účinnost umožňuje rychlou přípravu polyolu při velmi nízkých množstvích katalyzátorů. Získané polyoly mají užší distribuci molekulových hmotností a nižší viskozitu ve srovnání s polyoly vyrobenými z práškových DMC katalyzátorů. Konečně, polyoly vyrobené z katalyzátorů poskytují snadno zpracovatelné prepolymery s nízkou viskozitou, a poskytují polyurethany s vynikající rovnováhou fyzikálních a mechanických vlastností.

Podrobný popis vynálezu

- Pastový katalyzátor podle vynálezu obsahuje komplexní kyanid dvou kovů, organické komplexační činidlo a vodu. Kyanidy dvou kovů, vhodné podle vynálezu jsou reakčními produkty ve vodě rozpustné soli kovu a ve vodě rozpustného kyanidu kovu. Ve vodě rozpustná sůl kovu má s výhodou obecný vzorec

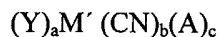


- kde M je vybrán ze skupiny sestávající ze Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II), a Cr(III).

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, oxalátu, thiokyanátu, izokyanátu, izothiokyanátu, karboxylátu a dusičnanu. Hodnota n je od 1 do 3 a odpovídá valenčnímu stavu M.

- 5 Příklady vhodných solí kovů zahrnují, ale neomezuji se na ně, chlorid zinečnatý, bromid zinečnatý, octan zinečnatý, acetonylacetát zinečnatý, benzoát zinečnatý, dusičnan zinečnatý, síran železnatý, bromid železnatý, chlorid kobaltnatý, thiokyanát kobaltnatý, formiát nikelnatý, dusičnan nikelnatý a podobné, a jejich směsi.
- 10 Ve vodě rozpustné kyanidy kovů, použité pro přípravu komplexních kyanidů dvou kovů, použitelných ve vynálezu, mají s výhodou obecný vzorec



- 15 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 rozpustný kyanid kovu může obsahovat jeden nebo více z těchto kovů.
- 20 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, oxalátu, thiokyanátu, izothiokyanátu, karboxylátu a dusičnanu.
- 25 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 kyanidy kovů zahrnují, ale neomezuji se na hexakyanokobaltitan draselný, hexakynoželeznatan draselný, hexakynoželezitan draselný, hexakyanokobaltitan vápenatý, hexakynoiriditan lithný a podobné.

- 30 Příklady komplexních kyanidů dvou kovů, sloučenin, které mohou být použity podle vynálezu, zahrnují například hexakyanokobaltitan zinečnatý, hexakynoželezitan zinečnatý, hexakynoželeznatan zinečnatý, hexakynoželeznatan nikelnatý, hexakyanokobaltitan kobaltnatý, a podobné. Další příklady vhodných komplexních kyanidů dvou kovů jsou uvedeny v patentovém spisu US 5 158 922, jehož obsah je zde uveden jako odkaz.
- 35

- Katalytické prostředky podle vynálezu jsou připraveny za přítomnosti komplexačního činidla. Obecně musí být komplexační činidlo relativně snadno rozpustné ve vodě. Vhodná komplexační činidla jsou běžně známá ze stavu techniky a jsou uvedena například v patentovém spisu
- 40 US 5 158 922. Komplexační činidlo je přidáváno buď během přípravy, nebo bezprostředně po 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 kyanidem dvou kovů. Výhodná
- 45 komplexační činidla zahrnují, ale neomezuji se na alkoholy, aldehydy, ketony, ethery, estery, amidy, deriváty močoviny, nitrily, sulfidy a jejich směsi. Výhodnými komplexačními činidly jsou ve vodě rozpustné alifatické alkoholy vybrané ze skupiny sestávající z ethanolu, izopropylalkoholu, n-butylalkoholu, izobutylalkoholu, sek.butylalkoholu a terc.butylalkoholu. Přednost se dává terc.butylalkoholu.

- 50 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; v pastových katalyzátorech podle vynálezu jsou tyto látky přítomny v podstatně vyšších množstvích.

55

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 10 až 60 % hmotnostních DMC sloučeniny, 40 až 90 % hmotnostních organického komplexačního činidla, a od 1 do 20 % hmotnostních vody. Výhodnější pastové katalyzátory obsahují 15 až 40 % hmotnostních DMC sloučeniny, 60 až 85 % hmotnostních organického komplexačního činidla a 5 až 15 % hmotnostních vody.

Na rozdíl od práškových DMC katalyzátorů známých ze stavu techniky obsahují pastové DMC katalyzátory podle vynálezu alespoň 90 % hmotnostních částic, které mají velikost v rozmezí 0,1 až 10 mikrometrů, měřeno rozptylem světla v polyetherpolyolových disperzích částic katalyzátoru. Výhodně obsahuje pasta alespoň 90 % hmotnostních částic majících velikost v rozmezí 0,1 až 5 mikrometrů.

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

I větší částice v pastovém katalyzátoru však jsou mnohem menší, než typické částice práškového katalyzátoru. Větší částice v práškových katalyzátorech mohou vznikat agregací menších částí, 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 mikrometrů. Práškové DMC katalyzátory známé ze stavu techniky mají větší velikost částic, typicky v rozmezí 5 až 600 mikrometrů. A dále, distribuce práškových DMC katalyzátorů je obvykle unimodální v rozmezí 5 až 10 mikrometrů. Větší frakce části práškového katalyzátoru má velikosti převyšující 100 mikrometrů.

Pro měření velikosti částic je vhodná řada postupů. Velikosti částic katalyzátorů podle vynálezu se běžně měří nejprve dispergací pastového katalyzátoru v polyetherpolyolu (molekulová hmotnost menší než 1000, viz příklad G), a potom měřením velikosti částic v této disperzi pomocí rozptylu světla. Jeden z vhodných postupů využívá analyzátor částic 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 přibližně 0,5 mikrometrů) 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 velmi malých katalyzátorových částic ve vzorku. Kvazielastický rozptyl světla se běžně provádí v suspenzích katalyzátorových částic v polyolu s nízkou molekulovou hmotností. Například suspenze 5 % hmotnostních 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.

Shrnutí, práškové DMC katalyzátory známé ze stavu techniky mají obvykle velikost částic v rozmezí 5 až 600 mikrometrů, unimodální distribuce v rozmezí 5 až 10 mikrometrů, a nedetekovatelná množství velmi malých částic. Naproti tomu pastové katalyzátory podle vynálezu obsahují alespoň 90 % hmotnostních částic, které mají velikost v rozmezí 0,1 až 10 mikrometrů, 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“ nebo rekonstitucí práškového DMC katalyzátoru. Obě metody budou popsány dále, a také v příkladech A a C.

- 5 V jednom postupu podle vynálezu, doloženém příkladem A, reaguje ve vodě rozpustná sůl kovu a ve vodě rozpustný kyanid 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 90 % hmotnostních částic, které
10 mají velikost v rozmezí 0,1 až 10 mikrometrů, měřeno rozptylem světla v polyetherpolyolové disperzi částic katalyzátoru. Výhodně obsahuje pasta 10 až 60 % hmotnostních DMC sloučeniny, 40 až 90 % hmotnostních organického komplexačního činidla, a 1 až 20 % hmotnostních vody.

- Vodné roztoky soli kovu a kyanidu kovu mohou být důkladně promíseny (homogenizací, vysoce
15 stříhovým mícháním, nebo podobně) a reagovat, jak je uvedeno v patentovém spisu US 5 470 813, jehož obsah je začleněn jako odkaz. Organické komplexační činidlo může být smíseno buď s jedním, nebo oběma vodnými roztoky solí, nebo může být přidáno do DMC sloučeniny bezprostředně po vysrážení katalyzátoru. Výhodně je předběžně smísit organické komplexační činidlo buď s ve vodě rozpustnou solí kovu, nebo s ve vodě rozpustným kyanidem
20 kovu, nebo s oběma složkami, před dokonalým spojením reakčních složek. Předběžné smísení 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 předběžného smísení je podrobněji popsána v EP-A-0743093.

- 25 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 sypného prášku.
30 Kroky sušení a drcení jsou uvedeny v literatuře, a jsou diskutovány např. v patentovém spisu US 3 829 505 a japonské patentové přihlášce Kokai 4-145123.

- Překvapivě jsme zjistili, že kroky sušení a drcení jsou výhodou z postupu přípravy katalyzátoru
35 vyloučeny. Pastový katalyzátor není jenom přijatelný jako polymerační 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
40 na sušicí pece 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. Konečně poskytuje vynález vysoce aktivní katalyzátory
45 vhodné pro přípravu vysoce kvalitních polyetherpolyolů. Žádné 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.

- Vhodným, nicméně méně výhodným způsobem přípravy pastového katalyzátoru je příprava
50 „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
55 spojí s organickým komplexačním činidlem a vodou za vzniku rekonstituované 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 0,1 až 10 mikrometrů, 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 ARCOL PPG-425, PPG 725 nebo PPG 1025 polyoxypropylen-polyoly (výrobek ARCO Chemical Company), nebo s podobnými látkami, a dobře se promísí za vzniku suspenze katalyzátoru. Směs může být stripována, pokud je to potřebné, pro odstranění těkavých materiálů. Výchozí polyol má s výhodou jmenovitou hydroxylovou funkčnost v rozmezí od 2 do 8, a číselnou průměrnou molekulovou hmotnost v rozmezí od 200 do 2000. Suspenze má s výhodou obsah pevného katalyzátoru v rozmezí 1 až 20 % hmotnostních, výhodněji 5 až 15 % hmotnostních. 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 nízkým stupněm nenasycení.

Rovněž jsme překvapivě zjistili, že zlepšené DMC katalyzátory mohou být připraveny proséváním práškových DMC katalyzátorů a použitím pouze nejmenších částic. Konkrétně, zlepšené výsledky jsou dosaženy při použití práškových DMC katalyzátorů, kde alespoň 90 % hmotnostních částic katalyzátoru projde US standardním sítím 230 mesh (velikost ok 63 mikrometrů). Jak ukazují výsledky v tabulce 6, neprosetý 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 molekulovou hmotností 8000, mající viskozitu 3480 cks, který obsahuje viditelné částice katalyzátoru suspendované v 8000 molekulové hmotnosti diolu. Na rozdíl od toho vzorek práškového DMC katalyzátoru, který projde sítím 230 mesh (63 mikrometry), zahajuje rychleji (během 5 minut), a poskytuje čirý diol o molekulové hmotnosti 8000, který má malou viskozitu (3260 cks) a úzkou distribuci molekulových hmotností ($M_w/M_n = 1,14$). Zajímavé je, že katalyzátor, který projde sítím 140 mesh a je zadržen na síti 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 prosátý prášek. Výhodnými epoxidy jsou ethylenoxid, propylenoxid, butenoxidy, styrenoxid a podobné, a jejich směsi. Postup může být použit pro přípravu statistických nebo sledových 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 patentových spisech US 3 278 457 a 3 404 109) za vzniku polyetherů, nebo s anhydridy (jak je uvedeno v patentových spisech US 5 145 883 a 3 538 043) za vzniku polyesterpolyolů. Příprava polyether-, polyester-, polyester a polyether-esterpolyolů použitím podvojných kovových kyanidových katalyzátorů je zcela popsána například v patentových spisech US 5 223 583, 5 145 883, 4 472 560, 3 941 846, 4 900 518, 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 dokumentů týkajících se polyolových syntéz použitím DMC katalyzátorů jsou začleněny jako odkazy.

- 5 Pastové katalyzátory podle vynálezu jsou vysoce účinné a jsou, jako katalyzátory popsané v patentovém spisu 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.
- 10 Jak ukazuje tabulka 2, pastové DMC katalyzátory nabízejí zřetelné výhody ve srovnání se shodnými nejlepšími práškovými katalyzátory. Při stejných množstvích katalyzátoru, pastový katalyzátor iniciuje rychleji a poskytuje polyol s lepšími vlastnostmi, včetně nižší viskozity, užší distribuce molekulových hmotností a vyšší čírosti. Jak ukazuje tabulka 3, pastové DMC katalyzátory podle vynálezu poskytují polyoly s nízkou viskozitou a úzkou distribucí molekulových hmotností, dokonce i když je doba přívodu propylenoxidu (PO) podstatně redukována.
- 15 Srovnaj 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.
- 20 Polyoly vyrobené při použití katalyzátorů podle vynálezu mají nízké viskozity. Polyurethanové prepolymery vyrobené z těchto polyolů mají také relativně nízké viskozity, které je činí mnohem snadněji zpracovatelnými. Polyurethanové pěny, těsnicí prostředky, elastomery a povlaky vyrobené z těchto polymerů a prepolymerů mají vynikajícím způsobem vyvážené fyzikální a mechanické vlastnosti, čehož důsledkem je nízký stupeň nenasycení, nízká viskozita a úzká
- 25 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.

30

Příklady provedení

Příklad A

35

Příprava pastového katalyzátoru hexakyanokobaltnatanu zinečnatého

- Jednolitrová baňka s kruhovým dnem, vybavená mechanickým míchadlem, přidávací nálevkou a teploměrem se naplní destilovanou vodou (604 g), hexakyanokobaltnatem draselným (14,8 g)
- 40 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 % hmotnostních 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
- 45 (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 % hmotnostních komplexu hexakyanokobaltnatanu zinečnatého, zbytek je terc.butylalkohol (kolem 64 % hmotnostních) a voda (kolem 12 % hmotnostních). Vzorek tohoto
- 50 pastového katalyzátoru se použije bez dalších úprav jako katalyzátor polyolové syntézy. Viz tabulky 1–5.

Srovnávací příklad B

Příprava práškového katalyzátoru hexakyanokobaltitanu zinečnatého

- 5 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 sypného prášku. Vzorek tohoto práškového katalyzátoru se použije pro polyolovou syntézu. Viz tabulky 1–3.

10

Příklad C

Příprava rekonstituovaného pastového DMC katalyzátoru z práškového katalyzátoru

15

- Vzorek katalyzátoru ze srovnávacího příkladu B (práškový katalyzátor) se konvertuje na rekonstituovaný pastový katalyzátor následujícím postupem. Suspenze práškového katalyzátoru (33 % hmotnostních) v terc.butylalkoholu se připraví sloučením a homogenizací složek. Přidá se voda (10 % hmotnostních) a směs se homogenizuje rychlým intenzivním mícháním. Suspenze houstne na pastu. Pasta se použije bez dalších úprav jako katalyzátor pro polyolové syntézy. Viz tabulka 4.

20

Příklad D

25

Příprava suspenze DMC katalyzátoru z pastového katalyzátoru

- Vzorek katalyzátoru z příkladu A se sloučí s ARCOL PPF-425 (produkt ARCO Chemical Company), jde o polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností 425 a směs se homogenizuje při nízké rychlosti za vzniku suspenze katalyzátoru s inifonní distribucí, který obsahuje kolem 10 % hmotnostních pevných látek. Tato směs je tekutá, a pevné látky se z ní snadno usadí. Suspenze se stripuje pod vakuem (20 až 30 mm Hg) k odstranění těkavých látek při nízké teplotě (40 až 45 °C; dostatečně nízká, aby se zabránilo deaktivaci katalyzátoru). Získaná katalyzátorová suspenze obsahuje 13,7 % hmotnostních pevných látek. Suspenze je tekutá; s postupem času je zjevné usazování pevných látek. Katalyzátorová suspenze se používá bez dalších úprav jako katalyzátor pro polyolové syntézy.

35

- Podobný suspenzní katalyzátor je připraven použitím ARCOL PPG-725 (polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností 760) nebo PPG-1025 (polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností 1000), 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 bez dalších úprav jako katalyzátor pro polyolové syntézy. Viz tabulka 5.

40

Příklad E

45

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 soustavy U.S. standardních sérií pater (splňujících ASTM E-11). Patra sít a příslušenství jsou uspořádána v následujícím pořadí (shora ke dnu): kryt, 50 mesh, 100 mesh, 140 mesh, 200 mesh, 230 mesh, 325 mesh, 400 mesh, a dno. 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.

55

Příklad F

Příprava polyoxypropylendiolů (molekulová hmotnost 760, 618 g): Obecný postup

- 5 Reaktor o objemu dva galony (asi 7,6 l) se naplní ARCO PPG-725 polyoxypropylendiolem (760 molekulová hmotnost, 618 g) a komplexním katalyzátorem hexakyanokobaltitanu zinečnatého/terc.butylalkoholu (pastový, práškový, rekonstituovaná pasta nebo suspenze; množství jsou uvedena v tabulkách 2–6). Reaktor se propláchne několikrát suchým dusíkem. Směs se míchá, a
 10 do reaktoru se zavede vakuum (2 psia, tj. 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 poklesu 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. Zbytko-
 15 vý 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 molekulovou hmotností přibližně 8000 (vlastnosti viz tabulky 2–6).

20 Příklad G

Příprava vzorků pro analýzu velikosti částic MICROTRAC X-100

- 25 Suspenze 250 ppm katalyzátoru hexakyanokobaltitanu zinečnatého v polyoxypropylendiolu s molekulovou hmotností 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). Obsah se dobře promísí použitím mechanického míchadla, až jsou pevné látky homogenně v polyolu dispergovány. Tato suspenze katalyzátoru se potom přidá za míchání do dalších
 30 450 g PPG-725 diolu. Míchání pokračuje, až se získá homogenní suspenze.

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

35

Tabulka 1: Analýza ³ velikosti částic podvojných kovových kyanidových katalyzátorů

Př. č.	Forma katalyzátoru	Distribuce velikosti částic (rozmezí 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 hexakyanokobaltnatan zinečnatý/terc. butylalkohol, připravený jako v příkladu A

² Práškový katalyzátor = komplex hexakyanokobaltnatan 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 velikosti 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 až 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 (eks)	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 hexakyanokobaltatan zinečnatý/terc. butylalkohol, připravený jako v příkladu A

² Práškový katalyzátor = komplex hexakyanokobaltatan 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	
			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 série 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 hexakyanokobaltnatán 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; neprosát² Polyol = polyoxypropylendiol s mol. hmotn. 8000 připravený jako v příkladu F.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Katalyzátor, **vyznačující se tím**, že obsahuje pastu z komplexního kyanidu dvou kovů, organické komplexační činidlo a vodu, přičemž pastový katalyzátor obsahuje alespoň 90 % hmotnostních částic majících velikost v rozmezí od 0,1 do 10 mikrometrů, měřeno rozptylem světla v polyetherpolyolových disperzích částic katalyzátoru.
- 10 2. Katalyzátor podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že alespoň 90 % hmotnostních částic katalyzátoru má velikost v rozmezí od 0,1 do 5 mikrometrů.
- 15 3. Katalyzátor podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že obsahuje částice mající velikost v rozmezí od 0,1 do 0,5 mikrometrů, měřeno kvazielastickým rozptylem světla v polyetherpolyolových disperzích částic katalyzátoru.
- 20 4. Katalyzátor podle nároků 1, 2 nebo 3, **vyznačující se tím**, že částice mají bimodální distribuci velikosti v rozmezí 0,1 až 10 mikrometrů.
- 25 5. Katalyzátor podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že podíl částic katalyzátoru s velikostí v rozmezí 1 až 10 mikrometrů je větší než podíl částic katalyzátoru s velikostí v rozmezí 0,1 až 0,5 mikrometrů.
- 30 6. Katalyzátor podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že obsahuje od 10 do 60 % hmotnostních komplexního kyanidu dvou kovů, od 40 do 90 % hmotnostních organického komplexačního činidla, a od 1 do 20 % hmotnostních vody.
7. Katalyzátor podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že jako komplexní kyanid dvou kovů obsahuje hexakyanokobaltnatý zinečnatý.
8. Katalyzátor podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že organickým komplexačním činidlem je terc.butylalkohol.
- 35 9. Katalyzátor podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že má schopnost polymerovat propylenoxid PO rychlostí vyšší než 3 g PO/min při koncentraci 100 ppm katalyzátoru, vztaženo na hmotnost koncového polyetheru, při 105 °C.
- 40 10. Katalyzátor podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že je vyroben rekonstitucí pasty z práškového katalyzátoru, tvořeného komplexním kyanidem dvou kovů, vody a organického komplexačního činidla.
- 45 11. Způsob přípravy katalyzátoru podle některého z nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že zahrnuje:
 - a) reakci ve vodě rozpustné kovové soli a ve vodě rozpustného kyanidu kovu za přítomnosti organického komplexačního činidla za vzniku suspenze katalyzátoru;
 - b) promytí katalyzátorové suspenze vodným roztokem, který obsahuje další organické komplexační činidlo; a
 - 50 c) izolaci pastového katalyzátoru, který obsahuje komplexní kyanid dvou kovů, organické komplexační činidlo a vodu.

12. Způsob přípravy katalyzátoru podle některého z nároků 1 až 10, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že zahrnuje:

5 a) intenzivní míchání práškového katalyzátoru tvořeného komplexním kyanidem dvou kovů s organickým komplexačním činidlem v přítomnosti vody za vzniku rekonstituované katalyzátorové suspenze; a

10 b) izolaci pastového katalyzátoru, který obsahuje komplexní kyanid dvou kovů, organické komplexační činidlo a vodu.

13. Způsob podle nároku 12, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se práškový katalyzátor tvořený komplexním kyanidem dvou kovů spojí s organickým komplexačním činidlem a vodou ve stupni a).

15 14. Suspenze katalyzátoru obsahující pastový katalyzátor podle některého z nároků 1 až 10 a výchozí polyol.

20 15. Práškový katalyzátor, tvořený komplexním kyanidem dvou kovů, kde alespoň 90 % hmotnostních částic katalyzátoru projde U.S. standardním sítem 230 mesh, tedy sítem o velikosti ok 63 mikrometrů.

25 16. Použití katalyzátoru podle některého z nároků 1 až 10 a 15 pro polymeraci epoxidu k získání epoxidového polymeru.

Konec dokumentu

30