

# PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **26.10.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **08.11.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/19953546**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.10.2002**  
(Věstník č. 10/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP00/10550**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/34297**

(21) Číslo dokumentu:

**2002 - 1552**

(13) Druh dokumentu: **A3**

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

**B 01 J 27/26**

**B 01 J 31/06**

**C 08 G 65/10**

(71) Přihlašovatel:

**BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;**

(72) Původce:

**Ooms Pieter, Krefeld, DE;**

**Hofmann Jörg, Krefeld, DE;**

**Steinlein Christian, Ratingen, DE;**

**Ehlers Stephan, Köln, DE;**

(74) Zástupce:

**Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Katalyzátory z dvojkovových kyanidů pro  
výrobu polyetherpolyolů**

(57) Anotace:

Katalyzátory z dvojkovových kyanidů (DMC) pro výrobu polyetherpolyolů polyadici alkylenoxidů na sloučeniny obsahující aktivní vodíkové atomy, přičemž katalyzátor obsahuje a) dvojkovové kyanidové sloučeniny, b) jeden nebo několik organických komplexních ligandů, odlišných od c), a c) dvě nebo několik komplexotvorných komponent ze sloučenin třídy funkcionalizovaných polymerů, glycidyletherů, glykosidů, esterů karboxylových kyselin s vícesytnými alkoholy, kyselin žlučových nebo jejich solí, esterů nebo amidů, cyklodextrinu, sloučenin fosforu, esterů  $\alpha$ ,  $\beta$ -nenasycených karboxylových kyselin nebo ionicky povrchově aktivních sloučenin.

CZ 2002 - 1552 A3

ÚSTŘ. MNOŽ. VSETEČKA  
advice  
120 00 Praha 2, Našova 2

## Katalyzátory z dvojkovových kyanidů pro výrobu polyether- polyolů

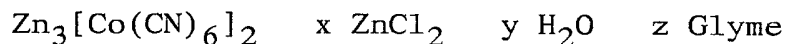
### Oblast techniky

Vynález se týká nových katalyzátorů z dvojkovových kyanidů (DMC) pro výrobu polyetherpolyolů polyadici alkylenoxidů na startovací sloučeniny s aktivními vodíkovými atomy.

### Dosavadní stav techniky

Katalyzátory z dvojkovových kyanidů (DMC) pro polyadici alkylenoxidů na startovací sloučeniny obsahující aktivní vodíkové atomy jsou známy (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 jedné typické preparaci 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 promytí katalyzátoru vodným roztokem Glyme se získá aktivní

katalyzátor obecného vzorce



(viz příkladně EP-A 700 949).

Z JP-A 4 145 123, US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708 a WO 97/40086 jsou známé DMC katalyzátory, které použitím terc.-butanolu jako komplexního organického ligandu (samotného nebo v kombinaci s nějakým polyetherem (EP-A 700 949, EP-A 761 708, WO 97/40086) dále redukuje podíl monofunkčních polyetherů s koncovými dvojnými vazbami při výrobě poletherpolyolů. Navíc se použitím těchto DMC katalyzátorů redukuje doba indukce při polyadiční reakci alkylenoxidů s odpovídajícími startovacími sloučeninami a zvyšuje se aktivita katalyzátoru.

Úkolem předloženého vynálezu je dát k dispozici dále zlepšené DMC katalyzátory pro polyadici alkylenoxidů, které ve srovnání s dosud známými typy katalyzátorů vykazují vyšší aktivitu katalyzátoru. To vede zkrácením doby alkoxylace ke zlepšené hospodárnosti výrobního procesu polyetherpolyolů. V ideálním případě se potom katalyzátor může použít v tak nízkých koncentracích (25 ppm nebo méně), že již není nutné velmi nákladné oddělování katalyzátoru od produktu a tento se může přímo použít k výrobě polyurethanu.

#### Podstata vynálezu

Překvapivě bylo nyní objeveno, že DMC katalyzátory, které obsahují tři nebo více rozdílných komplexotvorných komponent, mají při výrobě polyetherpolyolů výrazně zvýšenou

aktivitu ve srovnání s katalyzátory, které obsahují pouze jednu komplexotvornou komponentu.

Předmětem předloženého vynálezu je proto katalyzátor z dvojkovového kyanidu (DMC), obsahující

- a) jednu nebo několik, s výhodou jednu dvojkovovou sloučeninu kyanidu,
- b) jeden nebo několik, s výhodou jeden organický komplexní ligand rozdílný od c), a
- c) dvě nebo několik, s výhodou dvě komplexotvorné komponenty rozdílné od b), ze sloučenin třídy funkcionalizovaných polymerů, vybraných ze skupiny :  
polyetherů, polyesterů, polykarbonátů, esterů  
polyalkylenglykolsorbitanů, polyalkylenglykolglycidyletherů, polyakrylamidu, poly(akrylamidu-kokyseliny akrylové), kyseliny polyakrylové, poly(kyseliny akrylové-kokyseliny maleinové), polyakrylnitrilu, polyalkylakrylátů, polyalkylmetakrylátů, polyvinylmethyletheru, polyvinylethyletheru, polyvinylacetátu, polyvinylalkoholu, poly-N-vinylpyrrolidonu, poly(N-vinylpyrrolidon- kokyselina akrylová), polyvinylmethylketon, poly(4-vinylfenol), poly(kyselina akrylová-kostyren), polymery oxazolinu, polyalkyleniminy, kyseliny maleinové a kopolymery anhydridu kyseliny maleinové, hydroxyethylcelulozy a polyacetalů, nebo  
glycidyletherů, glykosidů, esterů karboxylových kyselin s vícesytnými alkoholy, kyselin žlučových nebo jejich solí, esterů nebo amidů, cyklodextrinu, sloučenin fosforu, esterů  $\alpha, \beta$ -nenasycených karboxylových kyselin

nebo ionicky povrchově aktivních sloučenin nebo sloučenin aktivních na hraničních plochách.

V katalyzátoru podle vynálezu může být případně obsažena d) voda, s výhodou 1 až 10 % hmotnostních a/nebo e) jedna nebo několik ve vodě rozpustných kovových solí, s výhodou 5 až 25 % hmotnostních vzorce (I)  $M(X)_n$  z výroby dvojkovových kyanidových sloučenin a). Ve vzorci I se M vybere z kovů 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, s výhodou anion vybraný ze skupiny halogenidů, hydroxidů, sulfátů, uhličitánů, kyanátů, thiokyanátů, isokyanátů, isothiokyanátů, karboxylátů, oxalátů nebo dusičnanů. Hodnota pro n je 1, 2 nebo 3.

Sloučeniny dvojkovových kyanidů a) obsažené v katalyzátorech podle vynálezu jsou reakčními produkty kovových solí rozpustných ve vodě a solí kovových kyanidů rozpustných ve vodě.

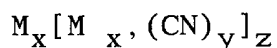
Vhodné ve vodě rozpustné kovové soli k výrobě dvojkovových kyanidových sloučenin a) mají s výhodou obecný vzorec (I)  $M(X)_n$ , přičemž M se vybere z kovů Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) a Cr(III). Obzvláště výhodné jsou Zn(II), Fe(II), Co(II) a Ni(II). Aniony X jsou stejné nebo rozdílné, s výhodou stejné aniony, s výhodou aniony vybrané ze skupiny halogenidů, hydroxidů, sulfátů, uhličitánů, kyanátů, thiokyanátů, isokyanátů, isothiokyanátů, karboxylátů, oxalátů nebo dusičnanů. Hodnota pro 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 a) jsou s výhodou obecného vzorce (II)  $(Y)_a M (CN)_b (A)_c$ , 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. Kationy Y jsou stejné nebo rozdílné, s výhodou stejné a vyberou se ze skupiny zahrnující ionty alkalických kovů a ionty kovů alkalických zemin. Aniony A jsou stejné nebo rozdílné, s výhodou stejné a vyberou se ze skupiny halogenidů, hydroxidů, sulfátů, uhličitánů, 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).

Výhodnými sloučeninami dvojkovových kyanidů a), které

jsou obsaženy v katalyzátorech podle vynálezu, jsou sloučeniny obecného vzorce (III)



kde

M má význam jako ve vzorci (I),

M je definován jako ve vzorci (II) a

x, x, y a z jsou celá čísla a volí se tak, aby vznikla elektrická neutralita dvojkovové kyanidové soli.

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 a) 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. Obzvláště výhodně se použije hexakyanokobaltát(III) zinku.

Organické komplexní ligandy b) obsažené v DMC katalyzátorech podle vynálezu jsou v zásadě známé a podle stavu techniky podrobně popsány (příkladně v US-A 5 158 922, 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 jsou ve vodě rozpustné organické sloučeniny s heteroatomy, jako je kyslík, dusík, fosfor nebo síra, které mohou tvořit

komplexy s dvojkovovou kyanidovou sloučeninou a). 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 se přidává buďto během přípravy katalyzátoru nebo bezprostředně po vypadnutí dvojkovové kyanidové sloučeniny a). Obvykle se organický komplexní ligand použije v přebytku.

DMC katalyzátory podle vynálezu obsahují dvojkovovou kyanidovou sloučeninu a) v množství 20 až 90 % hmotnostních, s výhodou 25 až 80 % hmotnostních, vztaženo na množství hotového katalyzátoru, a organické komplexní ligandy b) v množství 0,5 až 30 % hmotnostních, s výhodou 1 až 25 % hmotnostních, vztaženo na množství hotového katalyzátoru. DMC katalyzátory podle vynálezu obsahují obvykle 1 až 80 % hmotnostních, s výhodou 1 až 40 % hmotnostních, vztaženo na množství hotového katalyzátoru, směsi dvou nebo několika komplexotvorných komponent c).

Vhodné komplexotvorné komponenty c) pro výrobu katalyzátorů podle vynálezu jsou výše uvedené funkcionalizované polymery, glycidylethery, glykosidy, estery karboxylových kyselin s vícesytnými alkoholy, kyseliny žlučové nebo její soli, estery nebo amidy, cyklodextriny, sloučeniny fosforu, estery  $\alpha, \beta$ -nenasycených karboxylových kyselin nebo ionicky povrchově aktivní sloučeniny nebo sloučeniny aktivní na hraničních plochách.

Funkcionalizované polymery vhodné pro výrobu katalyzátorů podle vynálezu jsou v zásadě známé a popisují se v EP-A 700 949, WO 97/40086, WO 98/16310 a v německých patentových přihláškách 197 45 120.9, 197 57 574.9, 198 10 269.0, 198 34 573.9 a 198 42 382.9. Vhodnými funkcionalizovanými polymery jsou příkladně polyethery, polyestery, polykarbonáty, estery polyalkylenglykolsorbitanů, polyalkylenglykolglycidylethery, polyakrylamid, poly(akrylamid-kokyselina akrylová), kyselina polyakrylová, poly(kyselina akrylová-kokyselina maleinová), polyakrylnitril, polyalkylakryláty, polyalkylmetakryláty, polyvinylmethylethery, polyvinylethylethery, polyvinylacetát, polyvinylalkoholy, poly-N-vinylpyrrolidon, poly(N-vinylpyrrolidon-kokyselina akrylová), polyvinylmethylketon, poly(4-vinylfenol), poly(kyselina akrylová-kostyren), polymery oxazolinu, polyalkyleniminy, kyselina maleinová a kopolymery anhydridu kyseliny maleinové, hydroxyethylcelulozy a polyacetalu.

S výhodou použité funkcionalizované polymery jsou polyethery, polyestery, polykarbonáty, estery polyalkylenglykolsorbitanu a polyalkylenglykolglycidylethery.

S výhodou použitými polyethery jsou polyetherpolyoly s hydroxylovou funkcionalitou 1 až 8, obzvláště výhodně 1 až 3 a s číselným středem molekulové hmotnosti mezi 150 a  $10^7$ , obzvláště výhodně mezi 200 a  $5 \cdot 10^4$ . Získávají se zpravidla polymerací epoxidů za otevření kruhu v přítomnosti odpovídajících startovacích sloučenin obsahujících aktivní vodíkové atomy a za báze, kyselé nebo koordinativní katalyzy (příkladně katalyza DMC). Vhodnými polyetherpolyoly jsou příkladně poly(oxypropylen)polyoly, poly(oxetylen)-polyoly, poly(oxypropylen)polyoly roubované pomocí EO, směsné polyoly EO/PO, butylenoxidové polymery, butylenoxidové kopo-

lymery s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem a poly(oxytetramethylen)glykoly.

S výhodou použité polyestery jsou lineární a částečně rozvětvené polyestery s koncovými hydroxylovými skupinami se střední molekulovou hmotností menší než 10 000, které se podrobněji popisují v německé patentové přihlášce 197 45 120.9. Obzvláště výhodně se použijí polyestery se střední molekulovou hmotností 400 až 6 000 a OH číslem 28 až 300 mg KOH/g, které jsou k výrobě polyesterů vhodné. Vhodnými polyestery jsou příkladně poly(ethylenglykol-adipát), poly(diethylenglykol-adipát), poly(dipropylenglykol-adipát), poly(diethylenglykol-adipát) rozvětvený trimethylolpropanem nebo poly(tetramethylenglykol-adipát).

S výhodou použité polykarbonáty jsou alifatické polykarbonáty s koncovými hydroxylovými skupinami se střední molekulovou hmotností menší než 12 000, které se přesněji popisují v německé patentové přihlášce 197 57 574.9. Obzvláště výhodně se použijí alifatické polykarbonátdioly se střední molekulovou hmotností 400 až 6 000. Vhodnými polykarbonátdioly jsou příkladně poly(1,6-hexandiol)karbonát, poly(diethylenglykol)karbonát, poly(dipropylenglykol)karbonát, poly(triethylenglykol)karbonát, poly(1,4-bishydroxymethylcyklohexan)karbonát, poly(1,4-butandiol)karbonát nebo poly(tripropylenglykol)karbonát.

S výhodou použité polyalkylenglykolsorbitanestery jsou polyalkylenglykolsorbitanestery (polysorbáty), které se přesněji popisují v německé patentové přihlášce 198 42 382.9. Obzvláště výhodné jsou polyethylenglykolsorbitanmono-, di- a triestery mastných kyselin se 6 až 18 uhlíkovými atomy a 2 až 40 mol ethylenoxidu.

S výhodou použité polyalkylenglykolglycidylethery jsou mono- a diglycidylethery polypropylenglykolu a polyethylenglykolu, které se přesněji popisují v německé patentové přihlášce 198 34 573.9.

Dále jsou pro výrobu katalyzátorů podle vynálezu vhodné (komponenta c) glycidylethery monomerních nebo polymer-  
ních (s nejméně dvěma monomerními jednotkami) alifatických, aromatických nebo aralifatických mono-, di-, tri-, tetra- nebo polyfunkčních alkoholů.

Výhodné jsou glycidylethery mono-, di-, tri-, tetra- nebo polyfunkčních alifatických alkoholů jako je butanol, hexanol, oktanol, dekanol, dodekanol, tetradekanol, ethandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 2,2-dimethyl-1,3-propandiol, 1,2,3-propantriol, 1,6-hexandiol, 1,1,1-tris-(hydroxymethyl)-ethan, 1,1,1-tris-(hydroxymethyl)-propan, tetrakis-(hydroxymethyl)methan, sorbit, polyethylenglykol a polypropylenglykol, přičemž přicházejí v úvahu rovněž mono-, di-, tri-, tetra- a rovněž polyethery.

Obzvláště výhodně se použijí mono- nebo diglycidylethery butanolu, hexanolu, oktanolu, dekanolu, dodekanolu, tetradekanolu, ethandiolu nebo 1,4-butandiolu a rovněž polypropylenglykol nebo polyethylenglykol, obzvláště se stupněm polymerace 2 až 1 000 monomerních jednotek.

Glycidylethery se zpravidla získávají reakcí mono-, di-, tri-, tetra- nebo polyfunkčních alkoholů s epichlorhydrinem v přítomnosti Lewisovy kyseliny jako je příkladně tetrachlorid cínu nebo bortrifluorid na odpovídající chlorhydriny a následnou dehydrohalogenací pomocí báze

(příkladně hydroxidem sodným).

Metody výroby glycidyletherů jsou obecně dobře známé a podrobně popsány příkladně v Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", svazek 9, 4. vydání, 1994, strany 739 a další a v "Ullmann, Encyclopedia of Industrial Chemistry", svazek A9, 5. vydání, Weinheim/New York, 1987, strana 552.

Glycidylethery používané k výrobě katalyzátorů podle vynálezu mohou být v hotovém katalyzátoru obsaženy v původně použité formě nebo také v chemicky pozměněné formě, příkladně hydrolyzované formě.

Vhodnými glykosidy pro komponenty c) jsou sloučeniny vybudované z uhlohydrátů (cukrů) a necukrů (aglykony), ve kterých je aglykon vázán pomocí kyslíkového atomu přes glykosidickou vazbu s poloacetalovým uhlíkovým atomem uhlohydrátu jako plný acetal.

Jako cukerné komponenty jsou vhodné monosacharidy jako je glukóza, galaktoza, mannoza, fruktoza, arabinoza, xyloza nebo ribóza, disacharidy jako je sacharoza nebo maltoza a oligo- nebo polysacharidy jako je škrob.

Jako necukerné komponenty přicházejí v úvahu uhlovodíkové zbytky s 1 až 30 uhlíkovými atomy jako aryl-, aralkyl- a alkylové zbytky, s výhodou aralkylové a alkylové zbytky, obzvláště výhodně alkylové zbytky s 1 až 30 uhlíkovými atomy.

S výhodou použité glykosidy jsou tak zvané alkylpolyglykosidy, které se zpravidla získají reakcí uhlohydrátů s alkoholy jako je methanol, ethanol, propanol a butanol

nebo reacetalizací alkylglykosidů s krátkým řetězcem mastnými alkoholy s 8 až 20 uhlíkovými atomy v přítomnosti kyselin.

Obzvláště výhodné jsou alkylpolyglykosidy s glukozou jako opakující se jednotkou v řetězci, s délkou alkylového řetězce 8 až 16 uhlíkových atomů a se středním stupněm polymerace mezi 1 a 2.

Metody výroby glykosidů jsou obecně dobře známé a podrobně popsány příkladně v Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", svazek 4, 4. vydání, 1992, strany 916 a další; Römp, "Lexikon Chemie", svazek 2, 10. vydání, Stuttgart/New York, 1996, strany 1581 a další; Angewandte Chemie 110, strany 1394 až 1412 (1998).

Vhodnými estery karboxylových kyselin a vícesytných alkoholů jsou příkladně estery karboxylových kyselin s 2 až 30 uhlíkovými atomy s alifatickými nebo alicyklickými alkoholy se 2 nebo více hydroxylovými skupinami v molekule jako je ethylenglykol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, diethylenglykol, triethylenglykol, 1,2,3-propantriol (glycerin), 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, butantriol, 1,6-hexandiol, 1,1,1-trimethylolethan, 1,1,1-trimethylolpropan, pentaerythrit, uhlohydráty (cukry) nebo cukerné alkoholy jako je sorbit nebo sorbitan. Jako cukry jsou vhodné monosacharidy jako je glukóza, galaktoza, mannoza, fruktoza, arabinoza, xyloza nebo ribóza, disacharidy jako je sacharóza nebo maltoza a oligo- nebo polysacharidy jako škrob.

Karboxylové kyseliny jako komponenty přicházejí v úvahu příkladně jako karboxylové kyseliny se 2 až 30 uhlíkovými atomy, jako aryl-, aralkyl- a alkylkarboxylové kyseliny,

02.05.02

s výhodou aralkyl- a alkylkarboxylové kyseliny, obzvláště výhodně alkylkarboxylové kyseliny jako je kyselina octová, kyselina máselná, kyselina isovalerová, kyselina kapronová, kyselina kaprylová, kyselina kaprinová, kyselina laurínová, kyselina myristinová, kyselina palmitová, kyselina stearová, kyselina olejová, kyselina linolová nebo kyselina linolenová.

S výhodou použité estery karboxylových kyselin s vícesytnými alkoholy jsou estery 1,2,3-propantriolu (glycerinu), 1,1,1-trimethylolpropanu, pentaerythritu, maltozy nebo sorbitanu s alkylkarboxylovými kyselinami se 2 až 18 uhlíkovými atomy.

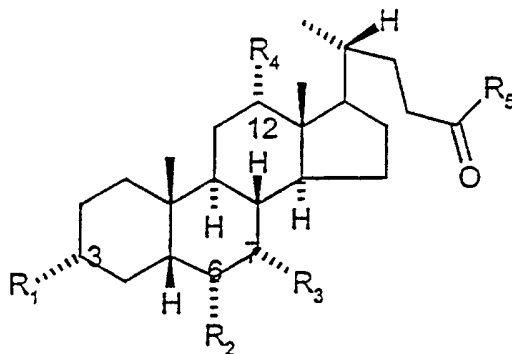
Obzvláště výhodnými estery karboxylových kyselin s vícesytnými alkoholy jsou mono-, di-, tri- nebo tetraestery 1,2,3-propantriolu (glycerinu), pentaerythritu nebo sorbitanu s alkylkarboxylovými kyselinami se 2 až 18 uhlíkovými atomy.

Metody výroby esterů karboxylových kyselin s vícesytnými alkoholy nebo jejich izolace z tuků jsou obecně dobře známy a podrobně popsány příkladně v "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", svazek 9, 3. vydání, 1980, strany 795 a další; "Römpp, Lexikon Chemie", 8. vydání, Stuttgart, New York, 1981; "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", svazek A10, 5. vydání, 1987, strany 173 až 218.

Vhodné žlučové kyseliny pro komponentu c) jsou steroidní karboxylové kyseliny se 24 uhlíkovými atomy, které jsou produkty odbourání cholesterolu a které se obecně odvozují od kyseliny 5 $\beta$ -cholan-24 zavedením  $\alpha$ -orientovaných

hydroxylových skupin do pozic na C-3, C-6, C-7 a C-12.

Výhodné kyseliny žlučové mají obecný vzorec



příčemž

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  a  $R_4$  nezávisle na sobě znamenají H nebo OH a

$R_5$  OH,  $\text{NH-CH}_2\text{-COOH}$ ,  $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ,  
 $\text{NH-(CH}_2)_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-SO}_3^-$  nebo  
 $\text{NH-(CH}_2)_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-(CH}_2)_3\text{-SO}_3^-$ .

Vhodné jsou volné kyseliny nebo jejich soli, s výhodou soli alkalických kovů nebo soli kovů alkalických zemin, rovněž jejich estery, s výhodou s alkylovými zbytky s 1 až 30 uhlíkovými atomy, a jejich amidy, s výhodou s alkylovými zbytky nebo se sulfoalkylovými zbytky, sulfoalkylaminoalkylovými zbytky, sulfohydroxyalkylaminoalkylovými zbytky a karboxyalkylovými zbytky ve formě kyselin nebo solí.

Příklady vhodných žlučových kyselin nebo jejich solí, esterů nebo amidů jsou kyselina cholová (kyselina  $3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -trihydroxy- $5\beta$ -cholanová-24;  $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ), sodná sůl kyseliny cholové (natriumcholát), lithiumcholát, kaliumcholát, kyselina glykolcholová (N-[karboxy-

02.05.02

methyl]amid kyseliny  $3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -trihydroxy- $5\beta$ -cholanové-24;  
 $R_1 = R_3 = R_4 = \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_5 = \text{NH-CH}_2\text{-COOH}$ ), natriumgly-  
 kocholát, kyselina taurocholová, (N-[2-sulfoethyl]amid kyse-  
 liny  $3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -trihydroxy- $5\beta$ -cholanové-24;  $R_1 = R_3 = R_4$   
 $= \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_5 = \text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ), natriumtaurocholát, ky-  
 selina desoxycholová (kyselina  $3\alpha,12\alpha$ -dihydroxy- $5\beta$ -  
 cholanová-24;  $R_1 = R_4 = R_5 = \text{OH}$ ,  $R_2 = R_3 = \text{H}$ ), natriumdeso-  
 xycholát, kaliumdesoxycholát, lithiumdesoxycholát, kyselina  
 glykodesoxycholová, (N-[karboxymethyl]amid kyseliny  
 $3\alpha,12\alpha$ -dihydroxy- $5\beta$ -cholanové-24;  $R_1 = R_4 = \text{OH}$ ,  $R_2 = R_3 = \text{H}$   
 $R_5 = \text{NH-CH}_2\text{-COOH}$ ), natriumglykodesoxycholát, kyselina tauro-  
 desoxycholová, (N-[2-sulfoethyl]amid kyseliny  $3\alpha,12\alpha$ -di-  
 hydroxy- $5\beta$ -cholanové-24;  $R_1 = R_4 = \text{OH}$ ,  $R_2 = R_3 = \text{H}$ ,  $R_5 =$   
 $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ), natriumtaurodesoxycholát, kyselina cheno-  
 desoxycholová (kyselina  $3\alpha,7\alpha$ -dihydroxy- $5\beta$ -cholanová-24;  
 $R_1 = R_3 = R_5 = \text{OH}$ ,  $R_2 = R_4 = \text{H}$ ), natriumchenodesoxycholát,  
 kyselina glykochenodesoxycholová (N-[karboxymethyl]amid ky-  
 seliny  $3\alpha,7\alpha$ -dihydroxy- $5\beta$ -cholanové-24;  $R_1 = R_3 = \text{OH}$ ,  $R_2 =$   
 $R_4 = \text{H}$ ,  $R_5 = \text{NH-CH}_2\text{-COOH}$ ), natriumglykochenodesoxycholát,  
 kyselina taurochenodesoxycholová (N-[2-sulfoethyl]amid kyse-  
 liny  $3\alpha,7$ -dihydroxy- $5\beta$ -cholanové-24;  $R_1 = R_3 = \text{OH}$ ,  $R_2 = R_4$   
 $= \text{H}$ ,  $R_5 = \text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ), natriumtaurochenodesoxycholát,  
 kyselina lithocholová (kyselina  $3\alpha$ -hydroxy- $5\beta$ -cholanové-24;  
 $R_1 = R_5 = \text{OH}$ ,  $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$ ), natriumlitocholát, kalium-  
 litocholát, kyselina hyocholová (kyselina  $3\alpha,6\alpha,7\alpha$   
 -trihydroxy- $5\beta$ -cholanová-24;  $R_1 = R_2 = R_3 = R_5 = \text{OH}$ ,  $R_4 =$   
 $\text{H}$ ), natriumhyocholát, lithiumhyocholát, kaliumhyocholát, ky-  
 selina hyodesoxycholová (kyselina  $3\alpha,6\alpha$ -dihydroxy- $5\beta$ -  
 cholanová-24;  $R_1 = R_2 = R_5 = \text{OH}$ ,  $R_3 = R_4 = \text{H}$ ), natriumhyode-  
 soxycholát, lithiumhyodesoxycholát, kaliumhyodesoxycholát,  
 methylester kyseliny cholové, ethylester kyseliny cholové,  
 ethylester kyseliny desoxycholové a methylester kyseliny hy-  
 ocholové.

Obzvláště výhodně se použijí sodné, lithné nebo draselné soli nebo methyl- nebo ethylestery kyseliny cholové, kyseliny glykocholové, kyseliny taurocholové, kyseliny desoxycholové, kyseliny glykodesoxycholové, kyseliny taurodesoxycholové, kyseliny chenodesoxycholové, kyseliny glykochenodesoxycholové, kyseliny taurochenodesoxycholové, kyseliny lithocholové, kyseliny hyocholové, kyseliny hyodesoxycholové nebo jejich směsi.

Dále jsou vhodné žlučové kyseliny jako je kyselina urocholová (kyselina  $3\alpha,7\beta,12\alpha$ -trihydroxy- $5\beta$ -cholanová-24), kyselina ursodesoxycholová (kyselina  $3\alpha,7\beta$ -dihydroxy- $5\beta$ -cholanová-24), kyselina 7-oxolitocholová (kyselina  $3\alpha$ -hydroxy-7-oxo- $5\beta$ -cholanová-24), sulfát kyseliny lithocholové-3 (sulfát kyseliny  $3\alpha$ -hydroxy- $5\beta$ -cholanové-24), kyselina nor-cholová a kyselina bis-nor-cholová nebo jejich soli, estery nebo amidy.

Žlučové kyseliny a jejich soli, estery nebo amidy jsou obecně dobře známé a podrobně se popisují příkladně v Nachr.Chem.Tech.Lab., 43, (1995), 1047, Setchell a spol.: "The Bile Acids", svazek 4, Plenum, New York 1998 a Römpp, "Lexikon Naturstoffe", Stuttgart, New York 1997, strany 248 a další.

Cyklodextriny vhodné pro komponentu c) jsou příkladně nesubstituované cyklodextriny nebo jejich deriváty jako estery, alkylethery, hydroxyalkylethery, alkoxykarbonylalkylethery a karboxalkylethery nebo jejich soli.

Cyklodextriny jsou cyklohexa-, cyklohepta- nebo cyklo-oktaamylozy se 6, 7 nebo 8 glukozovými jednotkami napojenými v poloze 1,4-, které vznikají při odbourání škrobů pomocí

Bacillus macerans nebo Bacillus circulans za působení cyklo-dextringlykosyltransferázy, jako příkladně  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - nebo  $\delta$ -cyklodextrin.

Pro cyklodextrinové estery jako komponenta karboxylové kyseliny jsou vhodné aryl-, aralkyl- a alkylkarboxylové kyseliny se 2 až 30 uhlíkovými atomy, s výhodou se 2 až 24 uhlíkovými atomy, obzvláště výhodně se 2 až 20 uhlíkovými atomy, s výhodou aralkyl- a alkylkarboxylové kyseliny, obzvláště výhodně alkylkarboxylové kyseliny.

Jako alkylové komponenty pro cyklodextrinalkylethery, -hydroxyalkylethery, -alkoxykarbonylalkylethery a -karboxyalkylethery přicházejí v úvahu lineární nebo rozvětvené alkylové skupiny s 1 až 30 uhlíkovými atomy, s výhodou s 1 až 24 uhlíkovými atomy, obzvláště výhodně s 1 až 20 uhlíkovými atomy.

S výhodou použité cyklodextriny jsou  $\alpha$ -,  $\beta$ - a  $\gamma$ -cyklodextriny a jejich mono-, di- a triethery mono-, di- a triestery nebo monoester/diethery, které se zpravidla získávají etherifikací  $\alpha$ -,  $\beta$ - a  $\gamma$ -cyklodextrinů alkylačními prostředky jako je příkladně dimethylsulfát nebo alkylhalogenidy s 1 až 30 uhlíkovými atomy jako je příkladně methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, oktyl-chlorid, bromid nebo jodid a/nebo esterifikací kyselinou octovou nebo kyselinou jantarovou v přítomnosti kyselin.

Obzvláště výhodné jsou methyl- $\alpha$ -cyklodextrin, methyl- $\beta$ -cyklodextrin, methyl- $\gamma$ -cyklodextrin, ethyl- $\beta$ -cyklodextrin, butyl- $\alpha$ -cyklodextrin, butyl- $\beta$ -cyklodextrin, butyl- $\gamma$ -cyklodextrin, 2,6-dimethyl- $\alpha$ -cyklodextrin, 2,6-dimethyl- $\beta$ -cyklodextrin, 2,6-dimethyl- $\gamma$ -cyklodextrin,

2,6-diethyl- $\beta$ -cyklodextrin, 2,6-dibutyl- $\beta$ -cyklodextrin, 2,3,6-trimethyl- $\alpha$ -cyklodextrin, 2,3,6-trimethyl- $\beta$ -cyklodextrin, 2,3,6-trimethyl- $\gamma$ -cyklodextrin, 2,3,6-trioctyl- $\alpha$ -cyklodextrin, 2,3,6-trioctyl- $\beta$ -cyklodextrin, 2,3,6-triacetyl- $\alpha$ -cyklodextrin, 2,3,6-triacetyl- $\beta$ -cyklodextrin, 2,3,6-triacetyl- $\gamma$ -cyklodextrin, (2-hydroxy)propyl- $\alpha$ -cyklodextrin, (2-hydroxy)propyl- $\beta$ -cyklodextrin, (2-hydroxy)propyl- $\gamma$ -cyklodextrin, částečně nebo zcela acetylovaný a sukcinylovaný  $\alpha$ -,  $\beta$ - nebo  $\gamma$ -cyklodextrin, 2,6-dimethyl-3-acetyl- $\beta$ -cyklodextrin nebo 2,6-dibutyl-3-acetyl- $\beta$ -cyklodextrin.

Metody výroby cyklodextrinů jsou obecně dobře známy a podrobně popsány v "Römpf Lexikon Chemie", 10. vydání, Stuttgart, New York, 1987, strany 845 a další a v Chemical Reviews 98, (1998), 1743.

Sloučeniny fosforu vhodné jako komponenta c) pro výrobu katalyzátorů podle vynálezu jsou organické fosfáty jako příkladně mono-, di- nebo triestery kyseliny fosforečné, mono-, di-, tri- nebo tetraestery kyseliny pyrofosforečné a mono-, di-, tri-, tetra- nebo polyestery kyseliny polyfosforečné a alkoholů s 1 až 30 uhlíkovými atomy.

Vhodné organické fosfity jsou mono-, di- nebo triestery kyseliny fosforité a alkoholů s 1 až 30 uhlíkovými atomy.

Organické fosfonáty vhodné jako komponenta c) jsou příkladně mono- nebo diestery kyseliny fosfonové, kyselin alkylfosfonových, arylfosfonových, alkoxykarbonylalkylfosfonových, alkoxykarbonylfosfonových, kyanalkylfosfonových a kyanfosfonových nebo mono-, di-, tri- nebo tetraestery alkylodifosfonových kyselin a alkoholů s 1 až 30 uhlíkovými atomy.

Fosfonity vhodné k výrobě katalyzátorů podle vynálezu jsou diestery kyseliny fosfonité nebo arylfosfonité a alkoholů s 1 až 30 uhlíkovými atomy.

Pro výrobu katalyzátorů podle vynálezu (komponenta c) vhodné fosfináty jsou estery kyseliny fosfinové, alkylfosfinové, dialkylfosfinové nebo arylfosfinové a alkoholů s 1 až 30 uhlíkovými atomy.

Fosfinity vhodné k výrobě katalyzátorů podle vynálezu (komponenta c)) jsou estery kyseliny alkylfosfinité, dialkylfosfinité nebo arylfosfinité a alkoholů s 1 až 30 uhlíkovými atomy.

Jako alkoholické komponenty jsou vhodné jedno- nebo vícesytné aryl-, aralkyl-, alkoxyalkyl- a alkylalkoholy s 1 až 30 uhlíkovými atomy, s výhodou s 1 až 24 uhlíkovými atomy, obzvláště výhodně s 1 až 20 uhlíkovými atomy, s výhodou aralkyl-, alkoxyalkyl- a alkylalkoholy, obzvláště výhodně alkoxyalkyl- a alkylalkoholy.

K výrobě katalyzátorů podle vynálezu použité organické fosfáty, fosfity, fosfonáty, fosfonity, fosfináty nebo fosfinity se zpravidla vyrábějí reakcí kyseliny fosforečné, pyrofosforečné, polyfosforečných, fosfonových, alkylfosfonových, arylfosfonových, alkoxykarbonylalkylfosfonových, alkoxykarbonylfosfonových, kyanalkylfosfonových, kyanfosfonových, alkyldifosfonových, kyseliny fosfonité, kyseliny fosforité, kyseliny fosfinové, kyseliny fosfinité nebo jejich halogenderivátů nebo oxidů fosforu s hydroxysloučeninami s 1 až 30 uhlíkovými atomy jako je methanol, ethanol, propa-

nol, butanol, hexanol, heptanol, oktanol, nonanol, dekanol, dodekanol, tridekanol, tetradekanol, pentadekanol, hexadekanol, heptadekanol, oktadekanol, nonadekanol, methoxymethanol, ethoxymethanol, propoxymethanol, butoxymethanol, 2-ethoxyethanol, 2-propoxyethanol, 2-butoxyethanol, fenol, ethylester kyseliny hydroxyoctové, propylester kyseliny hydroxyoctové, ethylester kyseliny hydroxypropionové, propylester kyseliny hydroxypropionové, 1,2-ethandiol, 1,2-propanediol, 1,2,3-trihydroxypropan, 1,1,1-trimethylolpropan nebo pentaerythrit.

Výhodné jsou triethylester kyseliny fosforečné, tributylester kyseliny fosforečné, trioktylester kyseliny fosforečné, tris(2-ethylhexyl)ester kyseliny fosforečné, tris(2-butoxyethyl)ester kyseliny fosforečné, dibutylester kyseliny butylfosfonové, dioktylester kyseliny fenylfosfonové, triethylester kyseliny fosfonomravenčí, trimethylester kyseliny fosfonoctové, triethylester kyseliny fosfonoctové, trimethylester kyseliny 2-fosfonopropionové, triethylester kyseliny 2-fosfonopropionové, tripropylester kyseliny 2-fosfonopropionové, tributylester kyseliny 2-fosfonopropionové, triethylester kyseliny 3-fosfonopropionové, tributylfosfit, trilaurylfosfit, tris-(3-ethoxyethanyl-3-methyl)fosfit a heptakis(dipropylenglykol)fosfit.

Metody výroby esterů kyseliny fosforečné, kyseliny fosforité, kyseliny fosfonové, kyseliny fosfonitové, kyseliny fosfinové a kyseliny fosfinité jsou známy a podrobně se popisují v Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", svazek 18, 4. vydání, 1996, strany 737 a další, "Römp Lexikon Chemie", svazek 4, 10. vydání, Stuttgart/New York, 1998, strany 3280 a další, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", svazek A19, 5. vydání, 1991, strany 545

a další, "Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie", svazek XII/1 a XII/2, Stuttgart, 1963/64.

Estery  $\alpha,\beta$ -nenasycených karboxylových kyselin vhodné pro výrobu katalyzátorů podle vynálezu (komponenta c) jsou příkladně mono-, di-, tri- nebo polyestery kyseliny akrylové a alkyl-, alkoxy-, alkoxykarbonyl- a alkoxykarbonylalkylakrylové s alkoholy s 1 až 30 uhlíkovými atomy nebo s polyetherpolyoly.

Jako alkoholické komponenty jsou vhodné jedno-, dvoj-, troj- nebo vícesytné aryl-, aralkyl-, alkoxyalkyl- a alkylalkoholy s 1 až 30 uhlíkovými atomy, s výhodou s 1 až 24 uhlíkovými atomy, obzvláště výhodně s 1 až 20 uhlíkovými atomy, s výhodou aralkyl-, alkoxyalkyl- a alkylalkoholy, obzvláště výhodně alkoxyalkyl- a alkylalkoholy.

Jako alkoholické komponenty jsou dále vhodné polyalkylenglykoly a polyalkylenglykolethery, s výhodou polypropylenglykoly a polyethylenglykoly nebo jejich ethery s molekulovou hmotností 200 až 10 000, s výhodou 300 až 9 000, obzvláště výhodně 400 až 8 000.

Jako  $\alpha,\beta$ -nenasycené karboxylové kyseliny přicházejí v úvahu kyselina akrylová a alkyl-, alkoxy- a alkoxykarbonylalkylakrylová s 1 až 20 uhlíkovými atomy jako je kyselina 2-methylakrylová (metakrylová), kyselina 3-methylakrylová (krotonová), kyselina trans-2,3-dimethylakrylová (tiglinová), kyselina 3,3-dimethylakrylová (seneková) nebo kyselina 3-methoxyakrylová, s výhodou kyselina akrylová, kyselina 2-methylakrylová, kyselina 3-methylakrylová a kyselina 3-methoxyakrylová a obzvláště výhodně kyselina akrylová a kyselina 2-methylakrylová.

Estery  $\alpha,\beta$ -nenasycených karboxylových kyselin použité k výrobě katalyzátorů podle vynálezu se zpravidla vyrábějí esterifikací mono-, di-, tri-, tetra- nebo polyhydroxysloučenin s 1 až 30 uhlíkovými atomy jako methanol, ethanol, ethandiol (ethylenglykol), 1-propanol, 2-propanol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2,3-propantriol (glycerin), butanol, 2-butanol, isobutanol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 2,3-butandiol a 1,4-butandiol, 1,2,3-butantriol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-oktanol, 1-nonanol, 1-dekanol, 1-dodekanol, 1-tridekanol, 1-tetradekanol, 1-hexadekanol, 1-heptadekanol, 9-oktadekanol, 1,1,1-tris-(hydroxymethyl)propan, pentaerythrit, methoxymethanol, ethoxymethanol, propoxymethanol, butoxymethanol, 2-ethoxyethanol, 2-propoxyethanol, 2-butoxyethanol, methylester kyseliny hydroxyoctové, ethylester kyseliny hydroxyoctové, propylester kyseliny hydroxyoctové, methylester kyseliny hydroxypropionové, ethylester kyseliny hydroxypropionové, propylester kyseliny hydroxypropionové nebo polyetherpolyoly jako je polyethylenglykol a polypropylenglykol s odpovídajícími  $\alpha,\beta$ -nenasycenými karboxylovými kyselinami případně v přítomnosti katalyzátorů.

Výhodné jsou mono-, di- a triestery kyseliny akrylové a kyseliny metakrylové s ethandiolem, 1,2-propandiolem, 1,3-propandiolem, 1,4-butandiolem, 1,6-hexandiolem, 1,2,3-propantriolem, 1,1,1,-tris-(hydroxymethyl)propanem, 1,1,1-tris-(hydroxymethyl)propanethoxyláty, 1,1,1-tris-(hydroxymethyl)propanpropoxyláty, polyethylenglykoly a polypropylenglykoly.

Obzvláště výhodné estery  $\alpha,\beta$ -nenasycených karboxylových kyselin jsou estery kyseliny polyethylenglykolakrylové a estery kyseliny polyethylenglykoldiakrylové, estery kyseliny polyethylenglykolmetakrylové a estery kyseliny polyet-

hylenglykoldimetakrylové, estery kyseliny polypropylenglykolakrylové, estery kyseliny polypropyleenglykoldiakrylové, estery kyseliny polypropylenglykolmetakrylové, estery kyseliny polypropylenglykoldimetakrylové, estery kyseliny 1,2,3-propantrioldiakrylové, estery kyseliny 1,2,3-propantrioldimetakrylové estery kyseliny 1,2,3-propantrioltriakrylové, estery kyseliny 1,2,3-propantriol-1,3-(2-hydroxypropoxylát)-diakrylové, estery kyseliny 1,2,3-propantriol-propoxylát-triakrylové, estery kyseliny 1,4-butandiolakrylové, estery kyseliny 1,4-butandioldimetakrylové, estery kyseliny 1,6-hexandioldiakrylové, estery kyseliny 2-hydroxypropylmetakrylové, estery kyseliny 1,1,1-tris(hydroxymethyl)-propantriakrylové, estery kyseliny 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propan-ethoxylát-triakrylové, estery kyseliny 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propan-ethoxylát-trimetakrylové, estery kyseliny 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propan-propoxylát-triakrylové nebo estery kyseliny 1,1,1-tris(hydroxymethyl)-propan-propoxylát-trimetakrylové.

Metody výroby esterů  $\alpha, \beta$ -nenasycených karboxylových kyselin jsou obecně dobře známé a podrobně se popisují příkladně v Kirk-Othmer "Encyklopedia of Chemical Technology", svazek 18, 4. vydání, 1996, strany 737 a další, "Römpf Lexikon Chemie", svazek 4, 10. vydání, Stuttgart/New York, 1998, strany 3286 a další, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", svazek A19, 5. vydání, 1991, strany 545 a další, "Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie", svazek XII/1 a XII/2, Stuttgart, 1963/64.

Strukturním znakem ionicky povrchově aktivních sloučenin nebo sloučenin aktivních na hraničních plochách vhodných k výrobě katalyzátorů podle vynálezu je jejich ambifilní stavba molekuly, to znamená, že obsahují nejméně jednu hyd-

rofilní ionickou skupinu (případně hydrofilní ionickou část molekuly) a nejméně jednu hydrofobní skupinu (případně hydrofobní část molekuly). Příklady takových ionicky povrchově aktivních sloučenin nebo sloučenin aktivních na hraničních plochách lze najít ve skupině tenzidů, mýdel, emulgátorů, detergentů a dispergačních prostředků.

Hydrofilní ionické skupiny mohou být anionického, kationického nebo meziionického (amfoterního) charakteru. Příklady anionických skupin jsou karboxylátové, sulfonátové, sulfátové, thiosulfátové, fosfonátové, fosfinátové, fosfátové nebo dithiofosfátové skupiny. Příklady kationických skupin jsou amoniové, fosfoniové nebo sulfoniové skupiny. Příklady amfoterních skupin jsou betainové, sulfobetainové nebo aminoxidové skupiny.

Hydrofobní skupiny jsou s výhodou uhlovodíkové zbytky se 2 až 50 uhlíkovými atomy jako aryl-, aralkyl- a alkylové zbytky. Vhodné jsou ale také fluoroalkylové, silaalkylové, thiaalkylové nebo oxaalkylové skupiny.

Příklady vhodných tříd sloučenin s hydrofilními anionickými skupinami jsou karboxyláty jako alkylkarboxyláty (mýdla), etherkarboxyláty (karboxymethylované ethoxyláty), polykarboxyláty jako malonáty a sukcináty, soli kyseliny žlučové, příkladně amidy kyseliny žlučové se sulfoalkylovými a karboxyalkylovými zbytky ve formě soli, deriváty aminokyselin jako sarkosidy (alkynolysarkosináty), sulfonamido-karboxyláty, sulfáty jako alkylsulfáty, ethersulfáty, příkladně ethersulfáty mastných alkoholů, ary ethersulfáty nebo amidoethersulfáty, sulfatované karboxyláty, sulfatované glyceridy karboxylových kyselin, sulfatované estery karboxylových kyselin, sulfatované amidy karboxylových kyselin, sulfonáty, příkladně alkyl-, aryl- a alkylarylsulfonáty,

sulfonované karboxyláty, sulfonované estery karboxylových kyselin, sulfonované amidy karboxylových kyselin, karboxyestersulfonáty jako estery  $\alpha$ -sulfomastných kyselin, karboxyamidsulfonáty, estery kyseliny sulfojantarové, ethersulfonáty, thiosulfáty, fosfáty příkladně alkylfosfáty nebo glycerinfosfáty, fosfonáty, fosfináty a dithiofosfáty.

Příklady vhodných tříd sloučenin s hydrofilními kationickými skupinami jsou primární, sekundární, terciární a kvarterní amoniové soli s alkyl-, aryl- a aralkylovými zbytky, alkoxylované amonné soli, kvarterní amoniové estery, benzylamoniové soli, alkanolamoniové soli, pyridiniové soli, imidazoliniové soli, oxazoliniové soli, thiazoliniové soli, soli aminoxidů, sulfoniové soli, chinoliniové soli, isochinoliniové soli a tropyliové soli.

Příklady vhodných tříd sloučenin s hydrofilní amfoterní skupinou jsou aminoxidy, imidazoliniové deriváty jako je imidazoliniumkarboxylát, betainy jako příkladně alkyl- a amidopropylbetainy, sulfobetainy, aminokarboxylové kyseliny a fosfolipidy, příkladně fosfatidylcholin (lecitin).

Přírozeně mohou ionicky povrchově aktivní sloučeniny případně sloučeniny aktivní na hraničních plochách obsahovat také několik hydrofilních (anionických a/nebo kationických a/nebo amfoterních) skupin případně částí molekul.

Ionicky povrchově aktivní sloučeniny případně sloučeniny aktivní na hraničních plochách vhodné k výrobě katalyzátorů podle vynálezu jsou obecně dobře známé a podrobně se popisují příkladně v "Ullmann s Encyclopedia of Industrial Chemistry", svazek A25, 5. vydání, strany 747-817, VCH, We-

inheim, 1994, Kirk-Othmer "Encyklopedia of Chemical Technology", svazek 23, 4. vydání, strany 477-541, John Willey & Sons, New York, 1997, "Tensid Taschenbuch", 2. vydání, H.Stache (vydavatel), Carl Hanser Verlag, München, 1982, "Surfactant Science Series", svazek 1-74, M.J.Schick (Consulting Editor), Marcel Decker, New York, 1967-98, "Methods in Enzymology", svazek 182, M.P.Deutscher (Ed.), strany 239-253, Academic Press, San Diego, 1990.

Analyza složení katalyzátoru se obvykle provádí pomocí elementární analyzy, termogravimetrií nebo extraktivním odstraněním komplexotvorných komponent s následujícím gravimetrickým stanovením.

Katalyzátory podle vynálezu mohou být krystalické, částečně krystalické nebo amorfní. Analyza krystalinity se obvykle provádí práškovou rentgenovou difraktometrií.

Výhodné jsou obzvláště katalyzátory podle vynálezu obsahující

- a) hexakyanokobaltát(III) zinku,
- b) terc.-butanol a
- c) jednu nebo několik komplexotvorných komponent výše uvedeného druhu.

Výroba DMC katalyzátorů podle vynálezu se obvykle provádí ve vodném roztoku reakcí kovových solí, obzvláště vzorce (I), se solemi kovových kyanidů, obzvláště vzorce (II), v přítomnosti organických komplexních ligandů b), které nejsou ani funkcionalizované polymery, ani glycidylethery, gly-

kosidy, estery karboxylových kyselin s vícesytnými alkoholy, kyseliny žlučové nebo její soli, estery nebo amidy, cyklo-dextriny, sloučeniny fosforu, estery  $\alpha, \beta$ -nenasycených karboxylových kyselin nebo ionicky povrchově aktivní sloučeniny nebo sloučeniny aktivní na hraničních plochách a jedné nebo několika komplexotvorných komponent c).

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 kaliumhexakyanokobaltát) v přítomnosti organického komplexního ligandu b) (příkladně terc.-butanol), přičemž se tvoří suspenze, která obsahuje dvojkovovou kyanidovou sloučeninu a) (příkladně hexakyanokobaltát zinku), vodu d), přebytečnou kovovou sůl e) a komplexní organické ligandy b).

Komplexní organický ligand b) přitom může být ve vodném roztoku kovové soli a/nebo soli kovového kyanidu, nebo se přidá k suspenzi získané bezprostředně po vypadnutí dvojkovové kyanidové sloučeniny a). Jaké výhodné se ukázalo mísit vodné roztoky a komplexní organické ligandy za intenzivního míchání. Vytvořená suspenze se obvykle návazně zpracuje se směsí dvou nebo několika komplexotvorných komponent c). Směs dvou nebo několika komplexotvorných komponent c) se přitom s výhodou použije ve směsi s vodou a organickým komplexním ligandem b).

Následně se známými technikami provádí izolace katalyzátoru ze suspenze, jako je centrifugace nebo filtrace. V jedné výhodné variantě provedení se izolovaný katalyzátor následně promyje vodným roztokem organického komplexního ligandu b) (příkladně opětovným suspendováním

a následnou novou izolací filtrací nebo centrifugací). Tímto způsobem se mohou z katalyzátoru podle vynálezu příkladně odstranit ve vodě rozpustné vedlejší produkty, jako je chlorid draselný.

S výhodou je množství komplexního organického ligandu b) ve vodném promývacím roztoku mezi 40 a 80 % hmotnostních, vztaženo na veškerý roztok. Dále je výhodné přidat k vodnému promývacímu roztoku malé množství směsi dvou nebo několika komplexotvorných komponent c), s výhodou 0,5 až 5 % hmotnostních, vztaženo na veškerý roztok.

Kromě toho je výhodné, promýt katalyzátor více než jednou. 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 směs dvou nebo několika komplexotvorných komponent c).

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 podle vynálezu při způsobu výroby polyetherpolyolů pomocí polyadice alkylenoxidů na startovací sloučeniny obsahující aktivní vodíkové atomy.

Jako alkylenoxidy se s výhodou použijí ethylenoxid, propylenoxid, butylenoxid a rovněž jejich směsi. Výstavba polyetherového řetězce alkoxyací se může příkladně provádět pouze s jedním monomerním epoxidem nebo také statisticky ne-

bo v bloku se 2 nebo 3 rozdílnými monomerními epoxidy. Bližší uvádí "Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie", svazek A21, 1992, strany 670 a další.

Jako startovací sloučeniny obsahující aktivní vodíkové atomy se použijí s výhodou sloučeniny s (číselný střed) molekulovou hmotností 18 až 2 000 a s 1 až 8 hydroxylovými skupinami. Příkladně lze uvést : ethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, 1,2-propylenglykol, 1,4-butan-  
diol, hexamethylenglykol, bisfenol A, trimethylolpropan, glycerin, pentaerythrit, sorbit, surový cukr, odbourané škroby nebo vodu.

S výhodou se použijí takové startovací sloučeniny obsahující aktivní vodík, které se vyrábějí příkladně konvenční alkalickou katalýzou z výše uvedených nízkomolekulárních výchozích sloučenin a představují oligomerní produkty alkoxylace s (číselný střed) molekulovou hmotností 200 až 2 000.

Polyadice alkylenoxidů na startovací sloučeniny obsahující aktivní vodíkové atomy katalyzovaná katalyzátory podle vynálezu se obecně provádí při teplotách 20 až 200 °C, s výhodou v rozmezí 40 až 180 °C, obzvláště výhodně při teplotách 50 až 150 °C. Reakce se může provádět při celkovém tlaku 10 Pa až 2 MPa. Polyadice se může provádět v substanci nebo v inertním organickém rozpouštědle, jako je toluen a/nebo THF. Množství rozpouštědel činí obvykle 10 až 30 % hmotnostních, vztaženo na množství vyráběného polyetherpolyolu.

Koncentrace katalyzátoru se volí tak, aby bylo možné za daných podmínek polyadiční reakci dobře zvládnout. Koncentrace katalyzátoru leží obecně v rozmezí 0,0005 % hmot-

nostních až 1 % hmotnostní, s výhodou v rozmezí 0,001 % hmotnostních až 0,1 % hmotnostních, obzvláště výhodně v rozmezí 0,001 % hmotnostních až 0,0025 % hmotnostních, vztaženo na množství vyráběného polyetherpolyolu.

Molekulová hmotnost (číselný střed) polyetherpolyolů vyrobených způsobem podle vynálezu je obecně v rozmezí od 500 do 100 000 g/mol, s výhodou v rozmezí od 1 000 do 50 000 g/mol, obzvláště výhodně v rozmezí 2 000 až 20 000 g/mol.

Polyadice se může provádět kontinuálně nebo diskontinuálně, příkladně způsobem batch nebo semibatch.

Katalyzátory podle vynálezu se díky jejich výrazně vyšší aktivitě používají ve velmi nízkých koncentracích (25 ppm a méně, vztaženo na množství vyráběného polyetherpolyolu). Pokud se polyetherpolyoly vyrobené v přítomnosti katalyzátorů podle vynálezu používají k výrobě polyurethanů (Kunststoffhandbuch, svazek 7, Polyurethane, 3. vydání, 1993, strany 25-32 a 57-67), nemusí se provádět odstraňování katalyzátoru z polyetherpolyolu a přitom se kvalita získaného polyurethanu negativně neovlivní.

#### Příklady provedení vynálezu

##### Příprava katalyzátoru

##### P ř í k l a d A

Výroba DMC katalyzátoru z glycerintrikapronátu a triethylesteru kyseliny 2-fosfonopropionové (katalyzátor A)

K roztoku 4 g (12 mmol) kaliumhexakyanokobaltátu v 70 ml destilované vody se za intenzivního míchání (24 000 ot/min) přidá roztok 12,5 g (91,5 mmol) chloridu zinečnatého ve 20 ml destilované vody. Bezprostředně potom se k vytvořené suspenzi přidá směs z 50 g terc.-butanolu a 50 g destilované vody a následně se 10 minut intenzivně míchá (24 000 ot/min). Potom se přidá směs z 0,5 g glycerintrikapronátu a 0,5 g triethylesteru kyseliny 2-fosfonopropionové, 1 g terc.-butanolu a 100 g destilované vody a míchá se 3 minuty (1000 ot/min). Pevná látka se izoluje filtrací, potom se míchá 10 minut se směsí 70 g terc.-butanolu, 30 g destilované vody, 0,5 g glycerintrikapronátu a 0,5 g triethylesteru kyseliny 2-fosfonopropionové (10 000 ot/min) a znovu se filtruje. Nakonec se ještě jednou míchá 10 minut se směsí 100 g terc.-butanolu, 0,5 g glycerintrikapronátu a 0,5 g triethylesteru kyseliny 2-fosfonopropionové (10 000 ot/min). Po filtraci se katalyzátor vysuší při teplotě 50 °C a normálním tlaku do konstantní hmotnosti.

Výtěžek vysušeného práškovitého katalyzátoru : 5,8 g

Elementární analýza, termogravimetrická analýza a extrakce :

|                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| Kobalt =              | 9,8 % hmotnostních   |
| Zinek =               | 23,2 % hmotnostních  |
| terc.-butanol =       | 3,0 % hmotnostních   |
| glycerintrikapronát = | 11,4 % hmotnostních  |
| ethylester kyseliny   |                      |
| 2-fosfonopropionové = | 16,9 % hmotnostních. |

## P ř í k l a d B

Výroba DMC katalyzátoru z polypropylenglykoldiglycidyletheru a triethylesteru kyseliny 2-fosfonopropionové (katalyzátor B)

Postupuje se stejně jako v příkladu A, avšak místo glycerintrikapronátu a triethylesteru kyseliny 2-fosfonopropionové se použije polypropylenglykoldiglycidylether se střední molekulovou hmotností 640 a triethylester kyseliny 2-fosfonopropionové.

Výtěžek vysušeného práškovitého katalyzátoru : 6,8 g

Elementární analýza, termogravimetrická analýza a extrakce :

|                                                 |                     |
|-------------------------------------------------|---------------------|
| Kobalt =                                        | 10,3 % hmotnostních |
| Zinek =                                         | 23,4 % hmotnostních |
| terc.-butanol =                                 | 1,3 % hmotnostních  |
| polypropylenglykoldi-<br>glycidylether =        | 20,5 % hmotnostních |
| triethylester kyseliny<br>2-fosfonopropionové = | 8,5 % hmotnostních  |

## P ř í k l a d C

Výroba DMC katalyzátoru s polyesterem a sodnou solí kyseliny cholové (katalyzátor C)

Postupuje se stejně jako v příkladu A, avšak místo glycerintrikapronátu a triethylesteru kyseliny 2-fosfonopropionové se použije polyester z kyseliny adipové a diethylenglykolu mírně rozvětvený trimethylolpropanem se střední

molekulovou hmotností 2300 (OH číslo = 50 mg KOH/g) a sodná soli kyseliny cholové.

Výtěžek vysušeného práškovitého katalyzátoru : 4,8 g

Elementární analyza, termogravimetrická analyza a extrakce :

|                           |                     |
|---------------------------|---------------------|
| Kobalt =                  | 12,7 % hmotnostních |
| Zinek =                   | 25,2 % hmotnostních |
| terc.-butanol =           | 4,2 % hmotnostních  |
| polyester =               | 12,8 % hmotnostních |
| Na sůl kyseliny cholové = | 3,7 % hmotnostních  |

P ř í k l a d D (srovnání)

Výroba DMC katalyzátoru z glycerintrikaprónátu bez triethyl-  
lesteru kyseliny 2-fosfonopropionové (katalyzátor D)

K roztoku 4 g (12 mmol) kaliumhexakyanokobaltátu v 75 ml destilované vody se za intenzivního míchání (24 000 ot/min) přidá roztok 12,5 g (91,5 mmol) chloridu zinečnatého ve 20 ml destilované vody. Bezprostředně potom se k vytvořené suspenzi přidá směs z 50 g terc.-butanolu a 50 g destilované vody a následně se 10 minut intenzivně míchá (24 000 ot/min). Potom se přidá směs z 0,5 g glycerintrikaprónátu (firma Aldrich), 1 g terc.-butanolu a 100 g destilované vody a míchá se 3 minuty (10 000 ot/min). Pevná látka se izoluje filtrací, potom se míchá 10 minut se směsí 70 g terc.-butanolu, 30 g destilované vody, 1 g výše uvedeného glycerintrikaprónátu a znovu se filtruje. Nakonec se ještě jednou míchá 10 minut se směsí 100 g terc.-butanolu, 0,5 g výše uvedeného glycerintrikaprónátu (10 000 ot/min). Po filtraci se katalyzátor vysuší při teplotě 50 °C a normálním tlaku

do konstantní hmotnosti.

Výtěžek vysušeného práškovitého katalyzátoru : 5,3 g

Elementární analýza, termogravimetrická analýza a extrakce :

|                       |                     |
|-----------------------|---------------------|
| Kobalt =              | 12,3 % hmotnostních |
| Zinek =               | 27,0 % hmotnostních |
| terc.-butanol =       | 7,2 % hmotnostních  |
| glycerintrikapronát = | 3,7 % hmotnostních  |

#### P ř í k l a d E (srovnání)

Výroba DMC katalyzátoru s triethylesterem kyseliny 2-fosfonopropionové bez glycerintrikapronátu (katalyzátor E)

Postupuje se stejně jako v příkladu D (srovnání), avšak místo glycerintrikapronátu z příkladu D se použije triethylester kyseliny 2-fosfonopropionové.

Výtěžek vysušeného práškovitého katalyzátoru : 5,9 g

Elementární analýza, termogravimetrická analýza a extrakce :

|                        |                     |
|------------------------|---------------------|
| Kobalt =               | 10,2 % hmotnostních |
| Zinek =                | 23,5 % hmotnostních |
| terc.-butanol =        | 2,3 % hmotnostních  |
| triethylester kyseliny |                     |
| 2-fosfonopropionové =  | 26,1 % hmotnostních |

#### P ř í k l a d F (srovnání)

Výroba DMC katalyzátoru z polypropylenglykoldiglycidyletheru

bez triethylesteru kyseliny 2-fosfonopropionové  
(katalyzátor F)

Postupuje se stejně jako v příkladu D (srovnání), avšak místo glycerintrikapronátu z příkladu D se použije polypropylenglykoldiglycidyletheru se střední molekulovou hmotností 640 (firma Aldrich).

Výtěžek vysušeného práškovitého katalyzátoru : 6,0 g

Elementární analýza, termogravimetrická analýza a extrakce :

|                                                 |                     |
|-------------------------------------------------|---------------------|
| Kobalt =                                        | 8,7 % hmotnostních  |
| Zinek =                                         | 20,2 % hmotnostních |
| terc.-butanol =                                 | 4,2 % hmotnostních  |
| polypropylenglykoldi-<br>glycidylether-ligand = | 30,5 % hmotnostních |

P ř í k l a d G (srovnání)

Výroba DMC katalyzátoru z polyesteru bez sodné soli kyseliny cholové (katalyzátor G)

Postupuje se stejně jako v příkladu D (srovnání), avšak místo glycerintrikapronátu z příkladu D se použije polyester z kyseliny adipové a diethylenglykolu mírně rozvětvený trimethylolpropanem se střední molekulovou hmotností 2300.

Výtěžek vysušeného práškovitého katalyzátoru : 3,9 g

Elementární analýza, termogravimetrická analýza a extrakce :

|          |                     |
|----------|---------------------|
| Kobalt = | 12,2 % hmotnostních |
|----------|---------------------|

|                 |                     |
|-----------------|---------------------|
| Zinek =         | 25,7 % hmotnostních |
| terc.-butanol = | 7,1 % hmotnostních  |
| polyester =     | 12,3 % hmotnostních |

#### P ř í k l a d H (srovnání)

Výroba DMC katalyzátoru se sodnou solí kyseliny cholové bez polyesteru (katalyzátor H)

Postupuje se stejně jako v příkladu D (srovnání), avšak místo glycerintrikapronátu z příkladu D se použije sodná sůl kyseliny cholové.

Výtěžek vysušeného práškovitého katalyzátoru : 4,2 g

Elementární analyza, termogravimetrická analyza a extrakce :

|                           |                     |
|---------------------------|---------------------|
| Kobalt =                  | 12,6 % hmotnostních |
| Zinek =                   | 27,3 % hmotnostních |
| terc.-butanol =           | 10,9 % hmotnostních |
| Na sůl kyseliny cholové = | 4,3 % hmotnostních  |

#### Výroba polyetherpolyolů

##### Obecné provedení

Do 500 ml tlakového reaktoru se v ochranné atmosféře (argon) předloží 50 g polypropylenglykolu (starter se střední hodnotou molekulové hmotnosti = 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 cel-

kový 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 zbývajícím propylenoxidem (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. Celková reakční doba je součtem doby indukce a doby propoxylace.

#### P ř í k l a d 1

Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem A (25 ppm)

|                        |           |
|------------------------|-----------|
| Doba indukce :         | 100 minut |
| Doba propoxylace :     | 40 minut  |
| Celková reakční doba : | 140 minut |

Polyetherpolyol :

|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| OH-číslo (mg KOH/g) :            | 29,4 |
| Obsah dvojných vazeb (mmol/kg) : | 9    |

Viskozita 25 °C (mPas) : 845

#### P ř í k l a d 2

Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem B (25 ppm)

Doba indukce : 140 minut

Doba propoxylace : 37 minut

Celková reakční doba : 177 minut

Polyetherpolyol :

OH-číslo (mg KOH/g) : 30,0

Obsah dvojných vazeb (mmol/kg) : 7

Viskozita 25 °C (mPas) : 821

#### P ř í k l a d 3

Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem C (25 ppm)

Doba indukce : 80 minut

Doba propoxylace : 27 minut

Celková reakční doba : 107 minut

Polyetherpolyol :

OH-číslo (mg KOH/g) : 30,1

Obsah dvojných vazeb (mmol/kg) : 7

Viskozita 25 °C (mPas) : 863

#### P ř í k l a d 4 (srovnání)

Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem D (25 ppm)

Doba indukce : 166 minut

Doba propoxylace : 291 minut

Celková reakční doba : 457 minut

Polyetherpolyol :

OH-číslo (mg KOH/g) : 30,9

Obsah dvojných vazeb (mmol/kg) : 8

Viskozita 25 °C (mPas) : 874

P ř í k l a d 5 (srovnání)

Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem E (25 ppm)

Doba indukce : 99 minut

Doba propoxylace : 110 minut

Celková reakční doba : 209 minut

Polyetherpolyol :

OH-číslo (mg KOH/g) : 29,9

Obsah dvojných vazeb (mmol/kg) : 10

Viskozita 25 °C (mPas) : 862

P ř í k l a d 6 (srovnání)

Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem F (25 ppm)

Doba indukce : 154 minut

Doba propoxylace : 37 minut

Celková reakční doba : 191 minut

Polyetherpolyol :

OH-číslo (mg KOH/g) : 30,7

Obsah dvojných vazeb (mmol/kg) : 7

Viskozita 25 °C (mPas) : 809

P ř í k l a d 7 (srovnání)

Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem G (25 ppm)

|                        |           |
|------------------------|-----------|
| Doba indukce :         | 130 minut |
| Doba propoxylace :     | 150 minut |
| Celková reakční doba : | 280 minut |

Polyetherpolyol :

|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| OH-číslo (mg KOH/g) :            | 29,5 |
| Obsah dvojných vazeb (mmol/kg) : | 5    |
| Viskozita 25 °C (mPas) :         | 861  |

#### P ř í k l a d 8 (srovnání)

Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem H (25 ppm)

|                        |           |
|------------------------|-----------|
| Doba indukce :         | 217 minut |
| Doba propoxylace :     | 33 minut  |
| Celková reakční doba : | 250 minut |

Polyetherpolyol :

|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| OH-číslo (mg KOH/g) :            | 29,6 |
| Obsah dvojných vazeb (mmol/kg) : | 6    |
| Viskozita 25 °C (mPas) :         | 855  |

Katalyzátory A-C, které vedle terc.-butanolu obsahují dvě komplexotvorné komponenty, vykazují za výše popsaných reakčních podmínek vyšší aktivitu než katalyzátory D-H, které vedle terc.-butanolu obsahují pouze jeden komplexní ligand.

Katalyzátor A, který jako komplexotvorné sloučeniny obsahuje jak glycerintrikapronát tak i triethylester kyseliny 2-fosfonopropionové vykazuje podstatně vyšší aktivitu než katalyzátory D nebo E, které jako komplexotvornou sloučeninu obsahují glycerintrikapronát případně triethylester kyseliny 2-fosfonopropionové, obzvláště pokud se týká doby propoxy-

lace.

Příklady 1 až 3 ukazují, že nové DMC katalyzátory podle vynálezu na základě jejich výrazně vyšší aktivity při výrobě polyetherpolyolů se mohou používat v tak nízkých koncentracích, že není nutné provádět oddělování katalyzátoru z polyolu.

ADRIAN VĚTEČKA  
advokát  
120 00 PRAHA 2, HÁKOVA 2

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1.    Katalyzátor z dvojkovového kyanidu (DMC), obsahující
  - a)    jednu nebo několik dvojkovových sloučenin kyanidu,
  - b)    jeden nebo několik organických komplexních ligandů, odlišných od c),
  - c)    dvě nebo několik komplexotvorných komponent odlišných od b), ze sloučenin třídy funkcionalizovaných polymerů, vybraných ze skupiny : polyetherů, polyesterů, polykarbonátů, esterů polyalkylenglykolsorbitanů, polyalkylenglykoglycidyletherů, polyakrylamidu, poly(akrylamidu-kokyseliny akrylové), kyseliny polyakrylové, poly(kyseliny akrylové-kokyseliny maleinové), polyakrylnitrilu, polyalkylakrylátů, polyalkylmetakrylátů, polyvinylmethyletheru, polyvinylethyletheru, polyvinylacetátu, polyvinylalkoholu, poly-N-vinylpyrrolidonu, poly(N-vinylpyrrolidon-kokyselina akrylová), polyvinylmethylketon, poly(4-vinylfenol), poly(kyselina akrylová-kostyren), polymery oxazolinu, polyalkyleniminy, kyseliny maleinové a kopolymery anhydridu kyseliny maleinové, hydroxyethylcelulozy a polyacetalů, nebo glycidyletherů, glykosidů, esterů karboxylových kyselin s vícesytnými alkoholy, kyselin žlučových nebo jejích solí, esterů nebo amidů, cyklodextrinu, sloučenin fosforu, esterů  $\alpha, \beta$ -nenasycených karboxylových kyselin nebo ionicky povrchově aktivních sloučenin nebo sloučenin aktivních na hraničních plochách.

2. DMC katalyzátor podle nároku 1, obsahující navíc d) vodu a/nebo e) ve vodě rozpustnou kovovou sůl.
3. DMC katalyzátor podle nároku 1, kde dvojkovová sloučenina kyanidu je hexakyanokobaltát(III) zinku.
4. DMC katalyzátor podle některého z nároků 1 až 3, kde organickým komplexním ligandem je terc.-butanol.
5. DMC katalyzátor podle některého z nároků 1 až 4, kde katalyzátor obsahuje 1 až 80 % hmotnostních směsí dvou nebo několika komplexotvorných komponent c).
6. Způsob výroby DMC katalyzátoru, zahrnující kroky
  - i) reakce ve vodném roztoku
    - α) kovových solí se solemi kovových kyanidů,
    - β) organických komplexních ligandů, které nejsou ani funkcionalizovanými polymery, ani glycidyl-ethery, glykosidy, estery karboxylových kyselin s vícesytnými alkoholy, kyselinami žlučovými nebo jejich solemi, estery nebo amidy, cyklodextriny, sloučeninami fosforu, estery  $\alpha, \beta$ -nenasycených karboxylových kyselin nebo ionicky povrchově aktivními sloučeninami nebo sloučeninami aktivními na hraničních plochách a
    - γ) dvou nebo několika komplexotvorných komponent c) podled nároku 1,
  - ii) izolaci, promytí a vysušení katalyzátoru získaného

v kroku i).

7. Způsob výroby polyetherpolyolů polyadici alkylenoxidů na startovací sloučeniny obsahující aktivní vodíkové atomy v přítomnosti jednoho nebo několika DMC katalyzátorů podle některého z nároků 1 až 5.

8. Polyetherpolyol, který se vyrobí způsobem podle nároku 7.

9. Použití jednoho nebo několika DMC katalyzátorů podle některého z nároků 1 až 5 k výrobě polyetherpolyolů polyadici alkylenoxidů na startovací sloučeniny obsahující aktivní vodíkové atomy.