

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2001 -3980

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20.04.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **05.05.1999 28.05.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/19920552 1999/19924672**

(33) Země priority: **DE DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.02.2002**

(Věstník č. 2/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP00/03619**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/68295**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 01 J 27/26

C 08 G 65/26

C 08 G 65/10

(71) Přihlašovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) Původce:

Ooms Pieter, Krefeld, DE;

Hofman Jörg, Krefeld, DE;

Gupta Pramond, Bedburg, DE;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Katalyzátory z podvojných kyanidů kovů pro
výrobu polyetherpolyolů**

(57) Anotace:

Nové katalyzátory z podvojných kyanidů kovů (DNC-katalyzátorů) pro výrobu polyetherpolyolů polyadici alkylenoxidů na startérovou sloučeninu obsahující aktivní atom vodíku, přičemž katalyzátor obsahuje a) podvojnou kovovou kyanidovou sloučeninu, b) organický komplexní ligand jiný než c), a c) α,β -nenasycený ester karboxylové kyseliny. Katalyzátory mají při výrobě polyetherpolyolů podstatně zvýšenou aktivitu.

05.11.01

STÁTNÍ VÝZKUMNÝ ÚSTAV
PRO VÝROBU
120 00 PRAHA 2, POKROVÁ 7

Katalyzátory z podvojných kyanidů kovů pro výrobu polyetherpolyolů

Oblast techniky

Vynález se týká nových katalyzátorů z podvojných kyanidů kovů (DMC-katalyzátorů) pro výrobu polyetherpolyolů polyadici alkylenoxidů na startérovou sloučeninu obsahující aktivní atom vodíku.

Dosavadní stav techniky

Katalyzátory z podvojných kyanidů kovů (DMC-katalyzátory) pro polyadici alkylenoxidů na startérovou sloučeninu obsahující aktivní atom vodíku jsou známy (viz např. US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849 a US 5 158 922). Použitím těchto DMC-katalyzátorů pro výrobu polyetherpolyolů se dosahuje zejména snížení podílu monofunkčních polyetherů s koncovými dvojnými vazbami, takzvaných monooolů, ve srovnání s konvenční výrobou polyetherpolyolů pomocí alkalických katalyzátorů, jako například hydroxidů alkalických kovů. Takto získané polyetherpolyoly mohou být zpracovány na vysoce kvalitní polyurethany (například elastomery, pěny, povlaky). DMC-katalyzátory se obvykle vyrábějí tak, že se vodný roztok soli kovu nechá reagovat s vodným roztokem kyanidu kovu v přítomnosti organického komplexního ligandu, např. etheru. Při typické výrobě katalyzátoru se například smísí vodný roztok chloridu zinečnatého (v přebytku) a hexakyanokobaltitanu draselného a poté se k vytvořené suspenzi přidá dimethoxyethan (glyme). Po filtraci a promytí katalyzátoru vodným roztokem glyme se získá aktivní katalyzátor obecného vzorce

$\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ x ZnCl_2 y H_2O z glyme

(viz např. EP 700 949).

Z JP-A 4 145 123, US 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708 a WO 97/40086 jsou známy DMC-katalyzátory, které prostřednictvím použití terc.butanolu jako organického komplexního ligandu (samotného nebo v kombinaci s polyetherem (EP-A 700 849, EP-A 761 708, WO 97/40086)) dále snižují podíl monofunkčních polyetherů s koncovými dvojnými vazbami při výrobě polyetherpolyolů. Kromě toho je prostřednictvím těchto DMC-katalyzátorů zkrácena indukční doba polyadiční reakce alkylenoxidu s příslušnými startérovými sloučeninami a zvýšena aktivita katalyzátoru.

Podstata vynálezu

Úkolem předloženého vynálezu bylo poskytnout dále zlepšené DMC-katalyzátory pro polyadici alkylenoxidů na příslušné startérové sloučeniny, mající proti dosud známým typům katalyzátorů zvýšenou aktivitu. To vede prostřednictvím zkrácení doby alkoxylace ke zlepšené hospodárnosti procesu výroby polyetherpolyolů. V ideálním případě pak je možno, v důsledku zvýšené aktivity, použít katalyzátor v tak malých koncentracích (25 ppm nebo méně), že již není nutné velmi nákladné oddělování katalyzátoru z produktu, a produkt je možno použít přímo k výrobě polyurethanu.

Překvapivě bylo nyní zjištěno, že DMC-katalyzátory, které obsahují jako komplexní ligandy α,β -nenasycené estery karboxylových kyselin, mají při výrobě polyetherpolyolů silně zvýšenou aktivitu.

Předmětem předloženého vynálezu je tedy katalyzátor

- z podvojného kyanidu kovu (DMC-katalyzátor), obsahující
- jednu nebo více, s výhodou jednu, podvojnou kovovou kyanidovou sloučeninu,
 - jeden nebo více, s výhodou jeden, organický komplexní ligand jiný než c), a
 - jeden nebo více, s výhodou jeden, α,β -nenasycený ester karboxylové kyseliny.

V katalyzátoru podle vynálezu může být podle vynálezu popřípadě obsažena d) voda, s výhodou 1 až 10 % hmotn., a/nebo e) jedna nebo více ve vodě rozpustných kovových solí, s výhodou 5 až 25 % hmotn., vzorce (I) $M(X)_n$ z výroby podvojných kovových kyanidových sloučenin a). Ve vzorci (I) je M zvolen 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). Zvláště výhodné jsou Zn(II), Fe(II), Co(II) a Ni(II). X představuje stejné nebo různé, s výhodou stejné anionty, s výhodou zvolené ze skupiny zahrnující halogenidy, hydroxid, síran, uhličitan, kyanát, thiokyanát, izokyanát, izothiokyanát, karboxyláty, šťavelan nebo dusičnan. Hodnota n je 1, 2 nebo 3.

Podvojně kovové kyanidové sloučeniny a) obsažené v katalyzátorech podle vynálezu jsou reakční produkty ve vodě rozpustných kovových solí a ve vodě rozpustných kovových kyanidových solí.

Ve vodě rozpustné kovové soli vhodné pro výrobu podvojných kovových kyanidových sloučenin a) mají s výhodou obecný vzorec (I) $M(X)_n$, kde M je zvolen 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). Zvláště výhodné jsou Zn(II), Fe(II), Co(II) a Ni(II). Anionty X jsou stejné nebo různé, s výhodou stejné, a jsou s výhodou zvoleny ze skupiny zahrnující

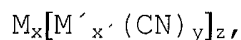
halogenidy, hydroxid, síran, uhličitan, kyanát, thiokyanát, izokyanát, izothiokyanát, karboxyláty, šťavelan nebo dusičnan. Hodnota n je 1, 2 nebo 3.

Příklady vhodných ve vodě rozpustných kovových solí jsou chlorid zinečnatý, bromid zinečnatý, octan zinečnatý, acetylacetonát zinečnatý, benzoan zinečnatý, dusičnan zinečnatý, síran železnatý, bromid železnatý, chlorid železnatý, chlorid kobaltnatý, thiokyanát kobaltnatý, chlorid nikelnatý a dusičnan nikelnatý. Mohou být použity také směsi různých ve vodě rozpustných kovových solí.

Ve vodě rozpustné kovové kyanidové soli vhodné pro výrobu podvojných kovových kyanidových sloučenin a) mají s výhodou obecný vzorec (II) $(Y)_a M' (CN)_b (A)_c$, kde M' je zvolen 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). Zvláště výhodně je M' zvolen z kovů Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) a Ni(II). Ve vodě rozpustná kyanidová sůl kovu může obsahovat jeden nebo více těchto kovů. Kationty Y jsou stejné nebo různé, s výhodou stejné, a jsou zvoleny ze skupiny zahrnující kationty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Anionty A jsou stejné nebo různé, s výhodou stejné, a jsou zvoleny ze skupiny zahrnující halogenidy, hydroxid, síran, uhličitan, kyanát, thiokyanát, izokyanát, izothiokyanát, karboxyláty, šťavelan nebo dusičnan. Jak a , tak také b a c jsou celočíselné, přičemž hodnoty a , b a c jsou zvoleny tak, aby byla zajištěna elektroneutralita kyanidové soli kovu; 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 hexakyanokobaltitan draselný, hexakynoželeznatan draselný, hexakynoželezitan draselný, hexakyanokobaltitan vápenatý a hexakyanokobaltitan lithný.

Výhodné podvojně kovové kyanidové sloučeniny a), které

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



kde M je definován jako ve vzorci (I),
M' je definován jako ve vzorci (II), a
x, x', y a z jsou celá čísla zvolená tak, aby byla zajištěna elektroneutralita podvojně kovové kyanidové sloučeniny.

S výhodou je

x=3, x'=1, y=6 a z=2,

M=Zn(II), Fe(II), Co(II) nebo Ni(II) a

M'=Co(III), Fe(III), Cr(III) nebo Ir(III).

Příklady vhodných podvojných kovových kyanidových sloučenin a) jsou hexakyanokobaltitan zinečnatý, hexakyanoiriditan zinečnatý, hexakyanoželezitan zinečnatý a hexakyanokobaltitan kobaltnatý. Další příklady vhodných podvojných kovových kyanidových sloučenin jsou popsány např. v patentu US 5 158 922. Zvláště výhodně se použije hexakyanokobaltitan zinečnatý.

Organické komplexní ligandy b) obsažené v DMC-katalyzátorech podle vynálezu jsou v zásadě známy a jsou popsány ve stavu techniky (například v US 5 158 922, US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP-A 4 145 123, US 5 470 813, EP-A 743 093 a WO 97/40086). Výhodné organické komplexní ligandy jsou ve vodě rozpustné, organické sloučeniny s heteroatomy, jako například kyslíkem, dusíkem, fosforem nebo sírou, které mohou tvořit komplexy s podvojnou kovovou kyanidovou sloučeninou a). Vhodné organické komplexní ligandy jsou např. alkoholy, aldehydy, ketony, ethery, estery, amidy, močoviny, nitrily, sulfidy a jejich směsi. Výhodné organické komplexní ligandy jsou ve vodě rozpustné alifatické

alkoholy, jako například ethanol, izopropanol, n-butanol, izobutanol, sec.butanol a terc.butanol. Zvláště výhodný je terc.butanol.

Organický komplexní ligand se přidává buď v průběhu přípravy katalyzátoru nebo bezprostředně po vysrážení podvojně kovové kyanidové sloučeniny a). Obvykle se používá organický komplexní ligand v přebytku.

DMC-katalyzátory podle vynálezu obsahují podvojně kovové kyanidové sloučeniny a) v množstvích 20 až 90 % hmotn., s výhodou 25 až 80 % hmotn., vztaženo na množství hotového katalyzátoru, a organické komplexní ligandy b) v množství 0,5 až 30, s výhodou 1 až 25 % hmotn., vztaženo na množství hotového katalyzátoru. DMC-katalyzátory podle vynálezu obsahují zpravidla 1 až 80 % hmotn., s výhodou 1 až 40 % hmotn., vztaženo na množství hotového katalyzátoru, α,β -nenasyceného esteru karboxylové kyseliny c).

α,β -nenasycené estery karboxylové kyseliny c), vhodné pro výrobu katalyzátorů podle vynálezu, jsou např. mono-, di-, tri- nebo polyestery kyseliny akrylové a alkyl-, alkoxy-, alkoxykarbonyl- a alkoxykarbonylalkylakrylových kyselin s alkoholy majícími 1 až 30 atomů C nebo s polyetherpolyoly.

Jako alkoholová složka jsou vhodné jedno-, dvoj- nebo trojsytné aryl-, aralkyl-, alkoxyalkyl- a alkylalkoholy s 1 až 30 atomy C, s výhodou s 1 až 24, zvláště výhodně s 1 až 20 atomy C, zejména aralkyl-, alkoxyalkyl- a alkylalkoholy, zvláště výhodně alkoxyalkyl- a alkylalkoholy.

Jako alkoholová složka jsou dále vhodné polyalkylenglykoly a polyalkylenglykoethery, s výhodou polypropylenglykoly a polyethylenglykoly anebo jejich ethery s molekulovou hmotností 200 až 10 000, s výhodou 300 až

9000, zvláště výhodně 400 až 8000.

Jako α,β -nenasycené karboxylové kyseliny přicházejí v úvahu kyselina akrylová a alkyl-, alkoxy- a alkoxykarbonylalkylakrylové kyseliny s 1 až 20 atomy C, jako například kyselina 2-methylakrylová (methakrylová), kyselina 3-methylakrylová (krotonová), kyselina trans-2,3-dimethylakrylová (tiglová), kyselina 3,3-dimethylakrylová (seneciová) nebo kyselina 3-methoxyakrylová, s výhodou kyselina akrylová, kyselina 2-methylakrylová, kyselina 3-methylakrylová a kyselina 3-methoxyakrylová, zvláště výhodně kyselina akrylová a kyselina 2-methylakrylová.

Estery α,β -nenasycených karboxylových kyselin použité pro výrobu katalyzátorů podle vynálezu jsou zpravidla získány esterifikací mono-, di-, tri-, tetra- nebo polyhydroxysloučenin s 1 až 30 atomy C, jako jsou methanol, ethanol, ethandiol (ethylenglykol), 1-propanol, 2-propanol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2,3-propantriol (glycerin), butanol, 2-butanol, i-butanol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 2,3-butandiol, 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 polyetherpolyolů, jako jsou polytehylenglykoly a polypropylenglykoly, s příslušnými α,β -nenasycenými karboxylovými kyselinami popřípadě v přítomnosti katalyzátorů.

Výhodné jsou mono-, di- a triestery kyseliny akrylové a methakrylové s ethandiolem, 1,2-propandiolem, 1,3-propandiolem, 1,4-butandiolem, 1,6-hexandiolem, 1,2,3-propantriolem (glycerinem), 1,1,1-tris-(hydroxymethyl)-propanem, ethoxylovaným 1,1,1-tris-(hydroxymethyl)-propanem, propoxylovaným 1,1,1-tris-(hydroxymethyl)-propanem, polyethylenglykolem a polypropylenglykolem.

Zvláště výhodné estery nenasycených α, β -nenasycených karboxylových kyselin jsou polyethylenglykolakrylester, polyethylenglykoldiakrylester, polyethylenglykolmethakrylester, polyethylenglykoldimethakrylester, polypropylenglykolakrylester, polypropylenglykoldiakrylester, polypropylenglykolmethakrylester, polypropylenglykoldimethakrylester, 1,2,3-propantrioldiakrylester, 1,2,3-propantrioldimethakrylester, 1,2,3-propantrioltriakrylester, 1,2,3-propantriol-1,3-(2-hydroxypropoxylát)-diakrylester, 1,2,3-propantriolpropoxylát-triakrylester, 1,4-butandiolakrylester, 1,4-butanoldimethakrylester, 1,6-hexandioldiakrylester, 2-hydroxypropylmethakrylester, 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propantriakrylester, 1,1,1-tris-(hydroxymethyl)propan-ethoxylát-triakrylester, 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propan-ethoxylát-trimethakrylester, 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propan-propoxylát-triakrylester, nebo 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propan-propoxylát-trimethakrylester.

Způsoby výroby α, β -nenasycených karboxylových kyselin jsou obecně dobře známy a jsou popsány například v Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", sv. 1, 4. vydání, 1991, str. 291 a dále; Römp: "Lexikon Chemie", sv. I, 10. vydání, Stuttgart/New York 1996, str. 49, sv. 4, 10. vydání, Stuttgart/New York 1998, str. 2629 a dále; "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry", sv. A1, 5. vydání, 1995, str. 161 a dále.

Mohou být použity také libovolné směsi výše uvedených esterů α, β -nenasycených karboxylových kyselin.

Analýza kompozice katalyzátoru se provádí zpravidla pomocí elementární analýzy, termogravimetrie nebo extraktivního odstranění esteru α, β -nenasycené karboxylové kyseliny a následným gravimetrickým stanovením.

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

S výhodou obsahují katalyzátory podle vynálezu

- a) kobaltitan hexakynoželesnatý,
- b) terc.butanol a
- c) jeden ester α, β -nenasycené karboxylové kyseliny.

Výroba DMC-katalyzátorů podle vynálezu se provádí zpravidla ve vodném roztoku reakcí a) kovových solí, zejména vzorce (I), s kovovými kyanidovými solemi, zejména vzorce (II), β) organických komplexních ligandů b), jiných než ester α, β -nenasycené karboxylové kyseliny, a γ) esteru α, β -nenasycené karboxylové kyseliny.

S výhodou se přitom nejprve smísí vodné roztoky kovové soli (např. chloridu zinečnatého, přidané ve stechiometrickém přebytku (alespoň 50 % mol. vztaženo na kovovou kyanidovou sůl)) a kovové kyanidové soli (např. hexakyanokobaltitanu draselného) v přítomnosti organického komplexního ligandu b) (např. terc.butanolu), přičemž se tvoří suspenze, která obsahuje podvojnou kovovou kyanidovou sloučeninu a) (např. hexakyanokobaltitan zinečnatý), vodu d), přebytečnou kovovou sůl e), a organický komplexní ligand b).

Organický komplexní ligand b) přitom může být přítomen

ve vodném roztoku kovové soli a/nebo kovové kyanidové soli, nebo se může přidávat bezprostředně po vysrážení suspenze obsahující podvojnou kovovou kyanidovou sloučeninu a). Ukázalo se výhodným mísit vodné roztoky a organické komplexní ligandy b) za intenzivního míchání. Vytvořená suspenze se zpravidla následně upravuje přidáním esteru α,β -nenasycené karboxylové kyseliny c). Ester α,β -nenasycené karboxylové kyseliny c) se přitom přidává ke směsi vody a organického komplexního ligandu b).

Poté se provádí izolace katalyzátoru ze suspenze pomocí známých technik, jako jsou odstřeďování nebo filtrace. Podle výhodného provedení se izolovaný katalyzátor následně promývá vodným roztokem organického komplexního ligandu b) (např. resuspendováním a následující novou izolací filtrací nebo odstřeďováním). Tím způsobem mohou být z katalyzátoru podle vynálezu odstraněny například ve vodě rozpustné vedlejší produkty, například chlorid draselný.

S výhodou je množství organického komplexního ligandu b) ve vodném pracovním roztoku mezi 40 až 80 % hmotn., vztaženo na celkové množství roztoku. Dále je výhodné přidat k vodnému promývacímu roztoku jisté množství esteru α,β -nenasycené karboxylové kyseliny, s výhodou 0,5 až 5 % hmotn., vztaženo na celkové množství roztoku.

Kromě toho je výhodné, promývat katalyzátor více než jednou. Výhodné však je pro další promývání použít nevodné roztoky, např. směs organického komplexního ligandu a esteru α,β -nenasycené karboxylové kyseliny.

Promytý katalyzátor se následně, popřípadě po rozmělnění na prášek, suší při teplotách obecně 20 až 100 °C a při tlacích obecně od 0,1 mbar až do normálního tlaku (1013 mbar).

Dalším předmětem předloženého vynálezu je použití DMC-katalyzátoru podle vynálezu při způsobu výroby polyetherpolyolů polyadící alkylenoxidů na startérové sloučeniny vykazující aktivní atom vodíku.

Jako alkylenoxid se používá ethylenoxid, propylenoxid, butylenoxid a jejich směsi. Výstavba polyetherových řetězců alkoxyací se může provádět např. jen s jedním monomerním epoxidem nebo také statisticky nebo blokově se 2 nebo 3 různými monomerními epoxidy. Bližší je možno nalézt v „Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie“, svazek A21, 1992, str. 670 a dále.

Jako startérová sloučenina vykazující aktivní atom vodíku uvedme především sloučeniny s (číselně střední) molekulovou hmotností 18 až 2000 a s 1 až 8 hydroxylovými skupinami. Příkladně uvedme: ethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, 1,2-propylenglykol, 1,4-butandiol, hexamethylenglykol, bisfenol A, trimethylolpropan, glycerin, pentaerythrit, sorbit, třtinový cukr, odbourané škroby nebo vodu.

S výhodou se použijí takové startérové sloučeniny vykazující aktivní atomy vodíku, které jsou vyrobeny např. konvenční alkalickou katalýzou z výše uvedených nízkomolekulárních startérů a představují oligomerní alkoxylační produkty s (číselně středními) molekulovými hmotnostmi 200 až 2000.

Polyadice alkylenoxidů na startérové sloučeniny vykazující aktivní atomy vodíku katalyzovaná katalyzátory podle vynálezu se provádí obecně při teplotách 20 až 200 °C, s výhodou 40 až 180 °C, zvláště výhodně při teplotách 50 až 150 °C. Reakce se může provádět při celkovém tlaku 0,001 až 20 bar. Polyadice se může provádět ve hmotě nebo v inertním organickém rozpouštědle, jako je toluen a/nebo THF. Množství

rozpouštědla činí zpravidla 10 až 30 % hmotn., vztaženo na množství vyrobeného polyetherpolyolu.

Koncentrace katalyzátoru se volí tak, aby bylo za daných reakčních podmínek možné dobré řízení polyadiční reakce. Koncentrace katalyzátoru leží zpravidla v rozmezí 0,0005 až 1 % hmotn., s výhodou v rozmezí 0,001 až 0,1 % hmotn., zvláště výhodně v rozmezí 0,001 až 0,0025 % hmotn., vztaženo na hmotnost vyrobeného polyetherpolyolu.

(Číselně střední) molekulová hmotnost polyetherpolyolů vyrobených způsobem podle vynálezu je v rozmezí 500 až 100 000 g/mol, s výhodou v rozmezí 1000 až 50 000 g/mol, zvláště výhodně v rozmezí 2000 až 20 000 g/mol.

Polyadice se může provádět kontinuálně nebo diskontinuálně, např. ve vsázkovém nebo polovsázkovém způsobu.

Katalyzátory podle vynálezu mohou být, vzhledem ke své zřetelně zvýšené aktivitě, použity ve velmi nízkých koncentracích (25 ppm a méně, vztaženo na množství vyráběného polyetherpolyolu). Jestliže se polyetherpolyoly, vyrobené v přítomnosti katalyzátorů podle vynálezu, používají k výrobě polyurethanů (Kunststoffhandbuch, sv. 7, polyurethany, 3. vyd., 1993, str. 25-32 a 57-67), je možno upustit od odstraňování katalyzátoru z polyetherpolyolu, aniž by byla nepříznivě ovlivněna kvalita produktu získaného polyurethanu.

Příklady provedení vynálezuPříprava katalyzátoruPříklad A Výroba DMC-katalyzátoru s polyethylenglykol-diakrylesterem (katalyzátor A)

K roztoku 4 g (12 mmol) hexakyanokobaltitanu draselného v 70 ml destilované vody se přidá za intenzivního míchání (24 000 ot/min) roztok 12,5 g (91,5 mmol) chloridu zinečnatého ve 20 ml destilované vody. Bezprostředně potom se ke vzniklé suspenzi přidá směs 50 g terc.butanolu a 50 g destilované vody a pak se 10 minut silně míchá (24 000 ot/min). Potom se přidá směs 1 g polyethyleglykol-diakrylesteru (Sigma Aldrich Chemie GmbH, D-89552 Steinheim) s číselně střední molekulovou hmotností 575, 1 g terc.butanolu a 100 g destilované vody a míchá se (1000 ot/min) 3 minuty. Pevná látka se izoluje filtrací, potom se míchá (10 000 ot/min) po dobu 10 min se směsí 70 g terc.butanolu, 30 g destilované vody a 1 g výše uvedeného polyethylenglykoldiakrylesteru. Poté se ještě jednou po dobu 10 min míchá (10 000 ot/min) se směsí 100 g terc.butanolu a 0,5 g výše uvedeného polyethylenglykoldiakrylesteru. Po filtraci se katalyzátor suší při 50 °C a normálním tlaku do konstantní hmotnosti.

Výtěžek vysušeného, práškového katalyzátoru: 5,4 g.

Elementární analýza, termogravimetrická analýza a extrakce:
Kobalt 10,9 % hmotn., zinek 22,8 % hmotn., terc.butanol 6,2 % hmotn., polyethylenglykoldiakrylester 19,5 % hmotn.

Příklad B Výroba DMC-katalyzátoru s polyethylenglykol-dimethakrylesterem (katalyzátor B)

Byl opakován postup podle příkladu A, avšak místo polyethylenglykoldiakrylesteru z příkladu A byl použit polyethylenglykoldimethakrylester s číselně střední

molekulovou hmotností 875 (Sigma Aldrich Chemie GmbH, D-89552 Steinheim).

Výtěžek vysušeného, práškového katalyzátoru: 5,4 g.

Elementární analýza, termogravimetrická analýza a extrakce:
Kobalt 11,2 % hmotn., zinek 24,3 % hmotn., terc.butanol 4,9 % hmotn., polyethylenglykoldiakrylester 18,5 % hmotn.

Příklad C Výroba DMC-katalyzátoru s polypropylenglykolmethakrylesterem (katalyzátor C)

Byl opakován postup podle příkladu A, avšak místo polyethylenglykoldiakrylesteru z příkladu A byl použit polypropylenglykolmethakrylester s číselně střední molekulovou hmotností 375 (Sigma Aldrich Chemie GmbH, D-89552 Steinheim).

Výtěžek vysušeného, práškového katalyzátoru: 6,2 g.

Elementární analýza, termogravimetrická analýza a extrakce:
Kobalt 10,2 % hmotn., zinek 23,9 % hmotn., terc.butanol 6,6 % hmotn., polypropylenglykolmethakrylester 20,6 % hmotn.

Příklad D Výroba DMC-katalyzátoru s 1,6-hexandioldimethakrylesterem (katalyzátor D)

Byl opakován postup podle příkladu A, avšak místo polyethylenglykoldiakrylesteru z příkladu A byl použit 1,6-hexandioldimethakrylester.

Výtěžek vysušeného, práškového katalyzátoru: 5,5 g.

Elementární analýza, termogravimetrická analýza a extrakce:
Kobalt 10,0 % hmotn., zinek 23,3 % hmotn., terc.butanol 10,2 % hmotn., 1,6-hexandioldimethakrylester 15,5 % hmotn.

Příklad E Výroba DMC-katalyzátoru s 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propan-triakrylesterem (katalyzátor E)

Byl opakován postup podle příkladu A, avšak místo polyethylenglykoldiakrylesteru z příkladu A byl použit 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propantriakrylester.

Výtěžek vysušeného, práškového katalyzátoru: 5,0 g.

Elementární analýza, termogravimetrická analýza a extrakce:
Kobalt 11,8 % hmotn., zinek 27,7 % hmotn., terc.butanol 11,8 % hmotn., 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propantriakryl-ester 2,4 % hmotn.

Příklad F Výroba DMC-katalyzátoru s 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propan-ethoxylát-triakrylesterem (katalyzátor F)

Byl opakován postup podle příkladu A, avšak místo polyethylenglykoldiakrylesteru z příkladu A byl použit 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propan-ethoxylát(14/3 EO/OH)-triakrylester s číselně střední molekulovou hmotností asi 912 (Sigma Aldrich Chemie GmbH, D-89552 Steinheim).

Výtěžek vysušeného, práškového katalyzátoru: 6,1 g.

Elementární analýza, termogravimetrická analýza a extrakce:
Kobalt 10,9 % hmotn., zinek 24,9 % hmotn., terc.butanol 5,1 % hmotn., 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propan-ethoxylát(14/3 EO/OH)-triakrylester 5,7 % hmotn.

Příklad G Výroba DMC-katalyzátoru s 2-hydroxypropylmethakrylátem (katalyzátor G)

Byl opakován postup podle příkladu A, avšak místo polyethylenglykoldiakrylesteru z příkladu A byl použit 2-hydroxypropylmethakrylát.

Výtěžek vysušeného, práškového katalyzátoru: 4,9 g.

Elementární analýza, termogravimetrická analýza a extrakce:

Kobalt 12,4 % hmotn., zinek 24,8 % hmotn., terc.butanol 11,7 % hmotn., 2-hydroxypropylmethakrylát 9,1 % hmotn.

Příklad H (srovnávací) Výroba DMC-katalyzátoru bez
 α, β -nenasyceného esteru karboxylové kyseliny
 (katalyzátor H, syntéza podle JP-A 4 145 123).

K roztoku 4 g (12 mmol) hexakyanokobaltitanu draselného v 75 ml destilované vody se přidá za intenzivního míchání (24 000 ot/min) roztok 10 g (73,3 mmol) chloridu zinečnatého v 15 ml destilované vody. Bezprostředně poté se k vytvořené suspenzi přidá směs 50 g terc.butanolu a 50 g destilované vody a následně se po dobu 10 min. silně míchá (24 000 ot/min). Pevná látka se izoluje filtrací, poté se po dobu 10 min míchá (10 000 ot/min) se 125 g směsi terc.butanolu a destilované vody (70/30; hmotn.) a znovu filtruje. Následně se ještě jednou míchá (10 000 ot/min) se 125 g terc.butanolu. Po filtraci se katalyzátor suší při teplotě 50 °C a normálním tlaku na konstantní hmotnost.

Výtěžek vysušeného, práškového katalyzátoru: 3,08 g.

Elementární analýza:

Kobalt 13,6 % hmotn., zinek 27,4 % hmotn., terc.butanol 14,2 % hmotn.

Výroba polyetherpolyolů

Obecný průběh

Do 500ml tlakového reaktoru se předloží 50 g polypropylenglykolu jako startéru (číselně střední molekulová hmotnost 1000 g/mol) a 4-5 mg katalyzátoru (25 ppm, vztaženo na množství vyráběného polyetherpolyolu) pod ochranným plynem (argonem) a za míchání zahřívá na 105 °C. Poté se najednou přidá propylenoxid (asi 5 g), až

celkový tlak vzroste na 2,5 bar. Další propylenoxid se přidává teprve potom, kdy je v reaktoru pozorován zrychlený pokles tlaku. Tento zrychlený pokles tlaku ukazuje, že katalyzátor je aktivován. Poté se zbývajícím propylenoxidem (145 g) kontinuálně přidává při konstantním tlaku 2,5 bar. Po ukončení dávkování propylenoxidu a 2 hodinách reakční doby při 105 °C se při 90 °C (1 mbar) oddestilují těkavé podíly a následně se ochladí na pokojovou teplotu.

Získané polyetherpolyoly byly charakterizovány stanovením OH-čísla, obsahu dvojných vazeb a viskozity.

Průběh reakce byl sledován na základě křivek závislosti přeměny na čase (spotřeba propylenoxidu (g) proti době reakce (min)). Z průsečíku tangenty v nejstrmějším bodě křivky závislosti přeměny na čase s proslouženou základní linií křivky byla stanovena indukční doba. Doby propoxylace, rozhodující pro aktivitu katalyzátoru, odpovídají době mezi aktivací katalyzátoru (konec indukční periody) a koncem dávkování propylenoxidu. Celková doba reakce je součet indukční doby a doby propoxylace.

Příklad 1 Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem A (25 ppm)

Indukční doba:	87 min
Doba propoxylace:	54 min
Celková reakční doba:	141 min

Polyetherpolyol:

OH číslo (mg KOH/g):	29,4
Obsah dvojných vazeb (mmol/kg):	8
Viskozita 25 °C (mPas):	836

Bez odstranění katalyzátoru je obsah kovu v polyolu:

Zn 6 ppm, Co 3 ppm.

Příklad 2 Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem B (25 ppm)

Indukční doba:	136 min
Doba propoxylace:	98 min
Celková reakční doba:	234 min
Polyetherpolyol:	
OH číslo (mg KOH/g):	31,3
Obsah dvojných vazeb (mmol/kg):	11
Viskozita 25 °C (mPas):	832

Příklad 3 Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem C (25 ppm)

Indukční doba:	151 min
Doba propoxylace:	209 min
Celková reakční doba:	360 min
Polyetherpolyol:	
OH číslo (mg KOH/g):	30,1
Obsah dvojných vazeb (mmol/kg):	8
Viskozita 25 °C (mPas):	937

Příklad 4 Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem D (25 ppm)

Indukční doba:	318 min
Doba propoxylace:	511 min
Celková reakční doba:	829 min
Polyetherpolyol:	
OH číslo (mg KOH/g):	30,0
Obsah dvojných vazeb (mmol/kg):	7
Viskozita 25 °C (mPas):	1060

Příklad 5 Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem E (25 ppm)

Indukční doba:	120 min
Doba propoxylace:	87 min
Celková reakční doba:	207 min
Polyetherpolyol:	
OH číslo (mg KOH/g):	29,8

Obsah dvojných vazeb (mmol/kg): 7

Viskozita 25 °C (mPas): 922

Příklad 6 Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem F (25 ppm)

Indukční doba: 88 min

Doba propoxylace: 99 min

Celková reakční doba: 187 min

Polyetherpolyol:

OH číslo (mg KOH/g): 30,0

Obsah dvojných vazeb (mmol/kg): 8

Viskozita 25 °C (mPas): 889

Příklad 7 Výroba polyetherpolyolu s katalyzátorem G (25 ppm)

Indukční doba: 120 min

Doba propoxylace: 143 min

Celková reakční doba: 265 min

Polyetherpolyol:

OH číslo (mg KOH/g): 29,9

Obsah dvojných vazeb (mmol/kg): 7

Viskozita 25 °C (mPas): 990

Příklad 8 (srovnávací)

Katalyzátor H (25 ppm) nevykazuje za výše popsáných reakčních podmínek ani po 10 hodinách indukční doby žádnou aktivitu.

Příklady 1 až 8 ukazují, že nové DMC-katalyzátory podle vynálezu mohou být na základě jejich značně zvýšené aktivity použity při výrobě polyetherpolyolů v tak malých koncentracích, že je možno upustit od oddělování katalyzátoru z polyolu.

05.11.01

ING. MILOŠ VĚTEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Hlávova 8

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Katalyzátor z podvojného kyanidu kovu (DMC-katalyzátor), obsahující

- a) jednu nebo více podvojných kovových kyanidových sloučenin,
- b) jeden nebo více organických komplexních ligandů jiných než c), a
- c) jeden nebo více α, β -nenasycených esterů karboxylových kyselin.

2. DMC-katalyzátor podle nároku 1, dále obsahující d) vodu a/nebo e) ve vodě rozpustnou kovovou sůl.

3. DMC-katalyzátor podle nároku 1 nebo 2, ve kterém podvojná kovová kyanidová sloučenina je hexakyno-kobaltitan zinečnatý.

4. DMC-katalyzátor podle některého z nároků 1 až 3, ve kterém organický komplexní ligand je terc.butanol.

5. DMC-katalyzátor podle některého z nároků 1 až 4, přičemž katalyzátor obsahuje 1 až 80 % hmotn. α, β -nenasyceného esteru karboxylové kyseliny.

6. DMC-katalyzátor podle některého z nároků 1 až 5, ve kterém α, β -nenasycený ester karboxylové kyseliny je polyethylenglykolakrylester, polyethylenglykoldiakrylester, polyethylenglykolmethakrylester, polyethylenglykol-dimethakrylester, polypropylenglykolakrylester, polypropylenglykoldiakrylester, polypropylenglykol-methakrylester, polypropylenglykoldimethakrylester,

1,2,3-propantrioldiakrylester, 1,2,3-propantriol-
dimethakrylester, 1,2,3-propantrioltriakrylester,
1,2,3-propantriol-1,3-(2-hydroxypropoxylát)diakrylester,
1,2,3-propantriolpropoxylát-triakrylester, 1,4-butandiol-
akrylester, 1,4-butandioldimethakrylester, 1,6-hexandiol-
diakrylester, 2-hydroxypropylmethakrylester, 1,1,1-tris-
(hydroxymethyl)propantriakrylester, 1,1,1-tris(hydroxy-
methyl)propan-ethoxylát-triakrylester, 1,1,1-tris(hydroxy-
methyl)propan-ethoxylát-trimethakrylester, 1,1,1-tris-
(hydroxymethyl)propan-propoxylát-triakrylester, nebo
1,1,1-tris(hydroxymethyl)propan-propoxylát-
trimethakrylester.

7. Způsob výroby DMC-katalyzátorů obsahující kroky

- (i) uvedení do reakce, ve vodném roztoku,
 - α) kovových solí s kovovými kyanidovými solemi,
 - β) organických komplexních ligandů jiných než jsou estery α,β-nenasycené karboxylové kyseliny, a
 - γ) esterů α,β-nenasycených karboxylových kyselin,
- ii) izolace, promývání a sušení katalyzátoru získaného v kroku i).

8. Způsob výroby polyetherpolyolů polyadici alkylenoxidů na startérové sloučeniny vykazující aktivní atom vodíku, v přítomnosti jednoho nebo více DMC katalyzátorů podle některého z nároků 1 až 6.

9. Polyetherpolyol, vyrobitelný způsobem podle nároku 8.

10. Použití jednoho nebo více DMC-katalyzátorů podle některého z nároků 1 až 6 pro výrobu polyetherpolyolů polyadici alkylenoxidů na startérové sloučeniny vykazující aktivní atom vodíku.