

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1998 - 2481**
(22) Přihlášeno: **01.02.1997**
(30) Právo přednosti:
07.02.1996 US 1996/597781
(40) Zveřejněno: **17.02.1999**
(Věstník č. 2/1999)
(47) Uděleno: **21.07.2003**
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17.09.2003**
(Věstník č. 9/2003)
(86) PCT číslo: **PCT/EP97/00436**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/029146**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 08 G 65/26

C 08 G 65/10

(73) Majitel patentu:

**ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY L. P., Kennett Pike,
DE, US;**

(72) Původce vynálezu:

Pazos Jose, Havertown, PA, US;

(74) Zástupce:

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

(54) Název vynálezu:

Způsob výroby polyetherpolyolů

(57) Anotace:

Popisuje se způsob výroby polyetherpolyolů katalyzovaný podvojnými kyanidy kovů (DMC), při kterém se startér kontinuálně přidává v průběhu polymerizace epoxidu. Způsob zahrnuje kontinuálně přidávaný startér (S_c) a popřípadě na počátku přidaný startér (S_i). Kontinuálně přidávaný startér tvoří alespoň 2 ekv. % celkového použitého startéru. Způsob umožňuje použití vody a polyolových startérů s nízkou molekulovou hmotností při syntéze polyolu katalyzované DMC. Navíc poskytuje způsob polyetherpolyoly se sníženými hladinami polyolového podílu s vysokou molekulovou hmotností, které mohou nepříznivě ovlivňovat zpracování polyurethanové pěny.

Způsob výroby polyetherpolyolů

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby polyetherpolyolů, které jsou použitelné při výrobě polyurethanových pěn, elastomerů, těsnících prostředků, povlaků a lepidel. Vynález se zvláště týká způsobu výroby polyolů, který používá katalyzátoru na bázi podvojného kovového kyanidu (double metal cyanide, DMC). Tento způsob zcela výjimečně dovoluje použití vody nebo polyolu s nízkou molekulovou hmotností jako startéru polymerizace a poskytuje polyoly, které mají snížený obsah podílu polyolu s vysokou molekulovou hmotností.

10

Dosavadní stav techniky

15

Komplexy podvojných kyanidů kovů (DMC) jsou vysoce aktivní katalyzátory pro výrobu polyeterpolyolů polymerizací epoxidu. Katalyzátory umožňují výrobu polyetherpolyolů s úzkým rozdělením molekulových hmotností a velmi nízkou nenasyceností (nízký obsah monolů) i při vysokých molekulových hmotnostech. Nedávné zlepšení vedla ke katalyzátorům DMC s výjimečnou aktivitou (viz např. patent US 5 470 813).

20

Zatímco katalyzátory DMC jsou známy již od 60. let, komerční využití polyolů připravených pomocí těchto katalyzátorů je poměrně nedávné a většina komerčních polyetherpolyolů se stále vyrábí s použitím hydroxidu draselného. Jedním důvodem pro opožděnou komerční dostupnost DMC polyolů je to, že běžné polyolové startéry (například voda, propylenglykol, glycerol, trimethylolpropan apod.) iniciují polymerizace epoxidů katalyzované DMC jen velmi pomalu (pokud vůbec) zvláště v typických vsádkových způsobech výroby polyolů. Typicky se polyolový startér a katalyzátor DMC přidají do reaktoru a směs se zahřeje s malým množstvím epoxidu, katalyzátor se zaktivuje a zbývající epoxid se kontinuálně přidává do reaktoru pro ukončení polymerizace.

25

Při typickém vsádkovém způsobu výroby polyolů s použitím buď KOH, nebo katalyzátoru DMC se veškerý polyolový startér přidává do reaktoru na počátku. Jestliže se jako katalyzátoru použije KOH, odborníkům v oboru bude zřejmé, že kontinuální přidávání startéru (obvykle polyol s nízkou molekulovou hmotností jako je glycerol nebo propylenglykol) s epoxidem bude poskytovat polyoly s širším rozdělením molekulových hmotností ve srovnání s produkty vyrobenými přidávkou veškerého startéru na počátku. Je tomu tak proto, protože rychlost alkoxylace KOH je v podstatě nezávislá na molekulové hmotnosti polyolu. Jestliže se průběžně přidávají látky s nízkou molekulovou hmotností, distribuce molekulových hmotností se bude rozšiřovat.

30

Obecně jsou polyoly s širokými distribucemi molekulových hmotností nežádoucí, protože mají relativně vysoké viskozity, což může nepříznivě ovlivnit zpracovatelnost v polyurethanových výrobcích, zvláště jestliže se prepolymery připravují z polyolů. Navíc poskytují polyoly s úzkým rozdělením molekulových hmotností obecně polyurethany s lepšími fyzikálními vlastnostmi.

35

Odborníci v oboru předpokládají, že kontinuální přidávání startéru při syntéze polyolů katalyzované DMC bude také poskytovat relativně široké distribuce molekulových hmotností. V důsledku toho se při dosavadní syntéze DMC polyolů používá téměř výlučně přídavek veškerého startéru na počátku a kontinuální přidávání epoxidu v průběhu polymerizace.

40

Jednou výjimkou je patent US 3 404 109 (Milgrom). Popisuje se zde způsob přípravy polyetherdiolu s použitím katalyzátoru DMC a vody jako startéru v malém měřítku. Příprava probíhá tak, že se do láhve na nápoje vloží katalyzátor DMC, veškerý epoxid která má být použit a voda a uzavřená láhev s obsahem se zahřívá pro polymerizaci epoxidu. Uvádí se (sloupec 7), že „jestliže se pro získání telomerů s nízkou molekulovou hmotností použije velkých množství

45

50

55

vody, je výhodné přidávat vodu postupně, protože velká množství vody snižují podíl telomerizace“. Počáteční přídavek startéru (vody) se používá pro dosažení „praktické“ rychlosti reakce. Milgrom tedy do reaktoru vkládá veškerý epoxid na počátku, ale postupně přidává startér.

- 5 Je zajímavé, že v tomto pramenu se rovněž uvádí, že postupné přidávání vody „může být také použito pro získání telomerů s širší distribucí molekulových hmotností než by bylo možné, jestliže by se veškerá voda přidala na počátku reakce“. Jinými slovy, výsledky očekávané od způsobu katalyzovaného DMC jsou stejné jako výsledky získávané u postupů katalyzovaných KOH: kontinuální nebo postupné přidávání startéru by mělo poskytnout polyoly s širšími
- 10 distribucemi molekulových hmotností. Odborník v oboru tedy z citovaného dokumentu vyrozumí, že postupné přidávání startéru k polymerizaci epoxidu katalyzované DMC bude produkovat polyoly se širšími distribucemi molekulových hmotností, než které budou vznikat, jestliže se veškerý startér přidá na počátku.

- 15 Patent US 5 114 619 (Heuvelsland) popisuje způsob výroby polyetherpolyolů, který používá kontinuálního přidávání vody a epoxidu k reakční směsi obsahující katalyzátor na bázi oxidu nebo hydroxidu baria nebo stroncia. Postup katalyzátoru DMC se zde neuvádí. Postupem podle Heuvelslanda se získávají polyoly se sníženou nenasyceností. Vliv kontinuálního přidávání vody v přítomnosti bariových nebo stronciových katalyzátorů na rozdělení molekulových hmotností
- 20 polyolu se nediskutuje. Autor udává, že na rozdíl od vody kontinuální přidávání diolů, triolů a polyoxyalkylenglykolů s nízkou molekulovou hmotností nesnižuje nenasycenost polyolů. Navíc substituce KOH bariem nebo stronciem nepřináší zlepšení.

- Protože běžné polyolové startéry iniciují v přítomnosti katalyzátorů DMC tak pomalu, běžně se
- 25 používají polyolové startéry s vyšší molekulovou hmotností (například propoxylovaný glycerol s molekulovou hmotností 40 až 700). Tyto polyolové startéry s vyšší molekulovou hmotností je však výhodné nepoužívat, protože musí být odděleně syntetizovány (například z glycerolu, propylenoxidu a KOH) s použitím k tomu určeného reaktoru. Navíc musí být ze startéru před jeho použitím jako iniciátoru pro výrobu polyolů katalyzovanou DMC odstraněn katalyzátor
- 30 KOH, protože i stopy bazických látek často katalyzátory DMC deaktivují. Jen pro výrobu polyolu pro startér, který může být produktivně použit s katalyzátorem DMC, je tedy nutno mít běžnou jednotku na výrobu polyolu KOH s možností rafinace. byl by tedy výhodný způsob, který by dosahoval použití katalyzátoru DMC s běžným startérem, jako je propylenglykol nebo glycerol.

- 35 Neobyčejně vysoká reaktivita katalyzátorů DMC přináší výrobcům další pochybnosti: zanášení reaktorů. V reaktorech používajících katalyzátory DMC mají tendenci se vytvářet lepkavé polyolové gely a tyto gely mají sklon se v průběhu času hromadit, ucpat reaktor a popřípadě vynutit odstávku. tyto gely, které se u běžné syntézy polyolů katalyzované KOH nepozorují, je třeba vyloučit.

- 40 Jedním důsledkem přidání veškerého startéru na počátku jako je tomu v typické vsádkové syntéze polyetherpolyolů je to, že reaktory musí být často využívány s malým účinkem. Například pro výrobu polyoxypropylendiolu s molekulovou hmotností 4000 (4K diol) ze „startéru“ polyoxypropylendiolu s molekulovou hmotností 2000 (2K diol) musí být na počátku reakce
- 45 reaktor téměř z poloviny plný; pro výrobu 100 l produktu je třeba začít s 50 l startéru 2K diolu. Výhodný způsob by těmto omezením pocházejícím z poměrů při vytváření sloučenin předcházel a dovolil by účinné využití reaktorů bez ohledu na molekulovou hmotnost startéru nebo žádaného produktu. Bylo by například výhodné mít možnost přidat do našeho 100 l reaktoru pouze 10 l startéru 2K diolu za získání stejných 100 l produktu 4K diolu.

- 50 Navíc k nevýhodám katalýzy DMC při zpracování bylo zabraňováno komerčnímu přijímání polyolů katalyzovaných DMC variabilitou zpracování a vlastností polyolů, zvláště při výrobě pružných a formovaných polyurethanových pěn. Polyoly katalyzované DMC obvykle nemohou být přímo přidány do pěnových přípravků navržených pro polyoly katalyzované KOH, protože
- 55 polyoly se nechovají stejně. Polyoly katalyzované DMC často poskytují příliš vysokou nebo

příliš malou stabilitu pěny. Variabilita polyolů mezi jednotkovými šaržemi způsobuje nepředvídatelné vlastnosti pěnových prostředků. Příčina této nepředvídatelnosti u tvorby pěny s polyoly katalyzovanými DMC nebyla dobře pochopena a odpovídající výsledky zůstávaly nespolehlivé.

- 5 Je zapotřebí získat zlepšený způsob výroby polyolů katalyzovaných DMC. Zvláště je třeba způsobu, který odstraňuje nutnost oddělené syntézy polyolového startéru za katalýzy KOH a umožňuje použití jednoduchého startéru jako je voda, propylenglykol a glycerol. Vhodný způsob by odstranil problém zanášení reaktoru polyolovými gely, umožnil by účinné využití reaktorů a předešel by omezením způsobeným poměry molekulových hmotností při výstavbě
- 10 sloučenin. Způsob by s výhodou poskytoval polyetherpolyoly s relativně úzkou distribucí molekulových hmotností, protože tyto polyoly se snadněji zpracovávají a poskytují polyurethany s dobrými fyzikálními vlastnostmi. Je také třeba polyolů, které se vhodněji zpracovávají a chovají v polyurethanových přípravcích, zvláště pružných a formovaných pěnách.

15

Podstata vynálezu

- Podstatou vynálezu je zlepšený způsob výroby polyolů katalyzované podvojnými kyanidy kovů. Způsob zahrnuje výrobu polyether polyolu polymerizací epoxidu v přítomnosti katalyzátoru
- 20 s podvojným kyanidem kovů (DMC), za kontinuálního přidávání startéru (S_c) a popřípadě počátečního přidávání startéru (S_i). Kontinuálně přidávaný startér tvoří alespoň 2 ekvivalentní procenta celkového použitého startéru (celkový startér = $S_c + S_i$). Zatímco při běžném způsobu výroby polyolů katalyzovaném DMC se přidává veškerý použitý startér do reaktoru na počátku polymerizace, podle způsobu podle vynálezu se jedinečně přidává jak epoxid, tak i S_c v průběhu
- 25 polymerizace kontinuálně do reakční směsi.

- Způsob podle vynálezu má překvapující a cenné výhody. Za prvé, na rozdíl od jiných způsobů výroby katalyzovaných DMC využívá způsob podle vynálezu jako polyolu s nízkou molekulovou hmotností ve funkci startéru vodu. Dříve se výrobci těmto startérům obecně vyhýbali, protože
- 30 jejich použití vedlo k pomalé iniciaci. Za druhé, protože jako startér může být použita voda nebo polyol s nízkou molekulovou hmotností, způsob odstraňuje potřebu nákladně syntetizovat polyolový startér s vyšší molekulovou hmotností za katalýzy KOH v odděleném k tomu určeném reaktoru. Za třetí, způsob předchází problémům s ucpáváním reaktoru tvorbou polyolového gelu, která doprovází použití katalyzátorů DMC. Za čtvrté, způsob podle vynálezu umožňuje efektivní
- 35 využití reaktorů a předchází omezením v důsledku hmotnostních poměrů při výstavbě sloučenin. a páté, způsob podle vynálezu neočekávaně produkuje polyetherpolyoly s úzkým rozdělením molekulových hmotností, které jsou požadovány pro získání dobrých vlastností polyurethanů. Ačkoliv podle dosavadního stavu techniky je třeba se kontinuálnímu přidávání startérů vyhýbat, autoři vynálezu překvapivě zjistili, že v případě syntézy polyolu katalyzované DMC neposkytuje
- 40 kontinuální přidávání startéru polyoly se širokými distribucemi molekulových hmotností.

- Vynález zahrnuje polyetherpolyoly kontinuálním přidáváním epoxidu a alespoň 2 ekv. % S_c do procesu syntézy polyolů katalyzované DMC. Tyto polyoly nabízejí překvapivé a cenné výhody pro polyurethanové přípravky. Polyoly zvláště obsahují ve srovnání s polyoly katalyzovanými
- 45 DMC podle dosavadního stavu techniky snížený podíl polyolů s vysokou molekulovou hmotností (high molecular weight tail, tj. polyolů s číselnou průměrnou molekulovou hmotností větší než přibližně 100 000).

- Autor vynálezu překvapivě zjistil, že polyoly se sníženým množstvím vysokomolekulárního podílu jsou mnohem snáze využitelné pro formulaci do polyurethanových systémů – zvláště
- 50 pružných a tvarových pěn – a nabízejí lepší předvídatelnost co se týče zpracování a vlastností. Výsledky dosažené autorem vynálezu ukazují, že variabilita ve vlastnostech polyurethanových pěn dříve prokázaná u polyolů katalyzovaných DMC je z větší míry způsobena přítomností dokonce i malých množství podílu polyolu s vysokou molekulovou hmotností. Polyoly podle
- 55 vynálezu, které obsahují snížené množství vysokomolekulárního podílu ve srovnání s polyoly

vyrobenými bez kontinuálního přidávání startéru poskytují zlepšené zpracovávací vlastnosti, přinášejí méně problémů s tuhou pěnou nebo zhroucením pěny a poskytují pružné a tvarované polyurethanové pěny s vynikajícími fyzikálními vlastnostmi.

- 5 Způsob podle vynálezu zahrnuje výrobu polyetherpolyolu polymerizací epoxidu v přítomnosti katalyzátoru na bázi podvojného kyanidu kovů (DMC), za kontinuálního přidávání startéru (S_c) a popřípadě za počátečního přidání startéru (S_i).

- 10 Při tomto způsobu může být obecně použit jakýkoliv epoxid polymerizovatelný s použitím katalýzy DMC. Výhodnými epoxidy jsou ethylenoxid, propylenoxid, butylenoxid (např. 1,2-butylenoxid, izobutylenoxid), styrenoxid apod. a jejich směsi. Polymerizace epoxidů s použitím katalyzátorů DMC a startérů obsahujících hydroxylové skupiny poskytuje polyetherpolyoly jak je v oboru dobře známo.

- 15 Do způsobu podle vynálezu je možno zahrnout pro výrobu jiných typů epoxidovaných polymerů jiné monomery, které budou kopolymerizovat s epoxidem v přítomnosti katalyzátoru DMC. Epoxidy například kopolymerizují s oxethany (jak se uvádí v patentu US 3 404 109) za poskytnutí polyetherů nebo s anhydridy za získání polyesterů nebo polyetherpolyolů (jak se uvádí v patentech US 5 145 883 a US 3 538 043).

- 20 Katalyzátorem je katalyzátor na bázi podvojných kyanidů kovů (DMC). Pro použití v uvedeném způsobu je vhodný jakýkoliv v oboru známý katalyzátor DMC. Tyto velmi dobře známé katalyzátory jsou reakční produkty ve vodě rozpustné soli kovů (například chloridu zinečnatého) a ve vodě rozpustné kyanidové soli kovů (například hexakyanokobaltitanu nebo hexakyanokobaltitanu). Výroba vhodných katalyzátorů DMC se popisuje v mnoha pramenech, včetně
25 např. patenty US 5 158 922, US 4 477 589, US 3 427 334, US 3 941 849, US 5 470 813 a US 5 482 908, jejichž obsah se zařazuje odkazem. Zvláště výhodnými katalyzátory DMC jsou hexakyanokobaltitan nebo hexakyanokobaltitan zinečnatý.

- 30 Katalyzátor DMC obsahuje organické komplexotvorné činidlo. Jak uvádějí dříve uvedené reference, komplexotvorné činidlo je zapotřebí pro dosažení aktivity katalyzátoru. Výhodnými komplexotvornými činidly jsou organické sloučeniny obsahující heteroatom, které jsou ve vodě rozpustné a které mohou vytvářet komplex se sloučeninou DMC. Zvláště výhodnými komplexotvornými činidly jsou ve vodě rozpustné alifatické alkoholy. Nejvýhodnější je terc.-butylalkohol.
35 Katalyzátor DMC může obsahovat navíc k organickému komplexotvornému činidlu polyether, jak se popisuje v patentu US 5 482 908.

- Výhodnými katalyzátory DMC pro použití v předkládaném způsobu jsou vysoce aktivní katalyzátory jako látky popisované v patentech US 5 482 908 a US 5 470 813. Vysoká aktivita
40 dovoluje katalyzátorům použití ve velmi nízkých koncentracích, s výhodou v koncentracích dostatečně nízkých, aby nebylo nutno odstraňovat katalyzátor z hotových polyetherpolyolových produktů.

- Způsob podle vynálezu využívá kontinuálně přidávaného startéru (S_c). Běžné způsoby pro výrobu polyolů včetně způsobů katalyzovaných KOH a DMC přidávají katalyzátor a veškerý startér, který se používá do reaktoru na počátku polymerizace a potom přidávají kontinuálně epoxid.
45 Naoak způsob podle vynálezu přidává alespoň 2 ekv. % celkového startéru kontinuálně za přidávání epoxidu. S_c může být mísen s epoxidem nebo může být přidáván ve formě odděleného proudu.

- 50 S_c je s výhodou voda nebo polyol s nízkou molekulovou hmotností. Polyoly s nízkou molekulovou hmotností, jak jsou definovány v této přihlášce, mají jednu nebo více hydroxylových skupin a číselné průměrné molekulové hmotnosti menší než přibližně 300. Výhodnými polyoly s nízkou molekulovou hmotností jsou například glycerol, propylenglykol, dipropylenglykol, ethylen-
55 glykol, trimethylolpropan, sacharóza, sorbitol, tripropylenglykol apod. a jejich směsi.

Výhodnými kontinuálně přidávanými startéry jsou voda, propylenglykol, dipropylenglykol, glycerol a trimethylolpropan. S_c může také být polyol s číselnou průměrnou molekulovou hmotností větší než přibližně 300 a menší než je číselná průměrná molekulová hmotnost cílového polyolového produktu. S_c může představovat veškerou použitou složku startéru; způsob podle vynálezu může být tedy použit pro výrobu polyolu katalyzovaného DMC z pouze bazického startéru, jako je propylenglykol nebo glycerol.

S_c mohou být také jiné aktivní sloučeniny obsahující vodík známé jako iniciátory pro polymerizace epoxidů katalyzované DMC, včetně například alkoholů, thiolů, aldehydů a ketonů obsahujících enolizovatelné atomy vodíku, estery kyseliny malonové, fenoly, karboxylové kyseliny a anhydridy, aromatické aminy, acetyleny apod. a jejich směsi. Příklady vhodných aktivních sloučenin obsahujících atomy vodíku se uvádějí v patentech US 3 900 518, US 3 941 849 a US 4 472 560, jejichž obsah se zde zařazuje odkazem.

Množství použitého S_c je alespoň přibližně 2 ekv. % z celkového množství použitého startéru. Celkové množství startéru (S_t) je množství kontinuálně přidávaného startéru (S_c) + množství na počátku přidaného startéru (S_i), tedy $S_t = S_c + S_i$. Ekvivalentní procento (ekv. %) kontinuálně přidávaného startéru se rovná $[S_c/(S_c+S_i)] \times 100$. Množství S_c použitého v konkrétním případě závisí na mnoha faktorech včetně rozměrů reaktoru, cílové molekulové hmotnosti, použitým S_c , důvodu pro použití S_c a jiných faktorech. Jestliže se například S_c používá pouze pro odstranění vysokomolekulárního podílu polyolu při jinak konvenčním způsobu výroby polyolu katalyzovaném DMC, může být množství přidaného S_c malé; pro tento účel je výhodné množství v rozmezí 2 až 10 ekv. %. Naproti tomu může být žádoucí přidat většinu nebo veškerý startér jako S_c , zvláště když se požaduje eliminace startéru na bázi KOH-polyolu.

S_c je možno kontinuálně přidávat v jakémkoliv potřebném čase během polymerizace. Je možno například na počátku přidat čistý epoxid, potom kontinuálně přidávat epoxid a S_c . V další variantě se S_c přidává s epoxidem v prvních stupních polymerizace a později se přidává čistý epoxid. Tento druhý přístup ilustruje příklad 19.

Způsob podle vynálezu popřípadě zahrnuje na počátku přidaný startér (S_i), který může být stejný nebo různý od kontinuálně přidávaného startéru. Na počátku přidaný startér může být „zbytek z předchozí výroby polyolu“. Je například možno vyrobit polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností 2000 (2K diol) katalýzou DMC a potom odtáhnout 90 % produktu. Zbývajících 10 % „zbytku“ 2K diolu by mohlo být použito jako S_i pro výrobu další šarže 2K diolu (nebo diolu s vyšší molekulovou hmotností). Takový postup s použitím „zbytku“ ilustruje příklad 7.

Obecně je S_i polyol, který má číselnou průměrnou molekulovou hmotnost menší než nebo rovnou molekulové hmotnosti polyolového produktu, který se z S_i vyrábí. S_i má také obecně hydroxylové číslo větší nebo rovno hydroxylovému číslu cílového polyolového produktu. S_i může být nízkomolekulární polyol jako je glycerol nebo propylenglykol za předpokladu, že množství použité jako S_i je menší než množství dostačující pro deaktivaci katalyzátoru DMC. Je však výhodnější, že S_i je, pokud se použije, polyol s vyšší molekulovou hmotností a má jmenovitou hydroxylovou funkčnost vyráběného polyolu. Výhodnými S_i jsou polyetherpolyoly s průměrnou hydroxylovou funkčností od 1 do 8, číselnou průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí od přibližně 400 do přibližně 30 000 a hydroxylovým číslem v rozmezí od přibližně 560 do přibližně 5 mg KOH/g.

Jestliže se způsobu podle vynálezu účastní S_i , použité množství závisí na mnoha faktorech, včetně například rozměrů reaktoru, druhu S_i , molekulových hmotnostech S_i a cílovém produktu, důvodech pro použití S_i a dalších faktorech. Jestliže je použito S_i je jeho množství s výhodou v rozmezí přibližně 1 až přibližně 98 ekv. % z celkového použitého startéru. Mohlo by být použito až 98 ekv. % S_i , například pokud se použije S_c pro odstranění podílu s vysokou molekulovou hmotností u jinak běžného polyolového prostředku katalyzovaného DMC. Na

druhou stranu, S_i může být vynechán úplně nebo použit pouze v malém množství, jestliže je cílem vytvořit polyolový produkt hlavně z průběžně přidávaného startéru.

- 5 Způsob podle vynálezu je možno provádět v přítomnosti inertního rozpouštědla. Výhodnými inertními rozpouštědly jsou alifatické a aromatické uhlovodíky (například toluen, hexany) a ethery (například tetrahydrofuran). Je často žádoucí připravit počáteční šarži polyolu s použitím inertního rozpouštědla, zvláště jestliže je startér převážně tvořen kontinuálně přidávaným startérem. Další šarže polyolu mohou být potom vyrobeny s použitím „zbytku“.
- 10 Jak bude odborníkům v oboru zřejmé, pro využití způsobu podle vynálezu existuje mnoho výhodných cest, která má každá své výhody. Společným prvkem ve všech variantách způsobů je kontinuální přidávání alespoň 2 ekv. procent startéru v průběhu polymerizace epoxidu. Několik variant tohoto způsobu je ilustrováno dále.
- 15 Jedna cesta pro použití způsobu podle vynálezu začíná běžným způsobem výroby polyolového startéru. Například se propoxyluje glycerol za vytvoření startéru propoxylovaného glycerolového polyolu s molekulovou hmotností několik set a produkt se rafinuje pro odstranění zbytků KOH. Tento polyolový startér se potom kombinuje s katalyzátorem DMC a aktivuje určitým množstvím propylenoxidu. Přidává se další propylenoxid obsahující malý podíl vody, propylenglykol nebo
- 20 glycerol (S_c) pro vytvoření polyetherpolyolového produktu s molekulovou hmotností několik tisíc. S_c tvoří od 2 do 10 ekv. procent celkového použitého startéru. Hotový polyethertriolový produkt obsahuje snížené množství polyolu s vysokou molekulovou hmotností (tj. polyolu s číselnou průměrnou molekulovou hmotností větší než přibližně 100 000 při měření gelovou permeační chromatografií s použitím detektoru rozptylu světla) ve srovnání s polyoly vyrobenými bez
- 25 kontinuálního přidávání startéru. Tento přístup ilustrují příklady 8 až 10 a 12 až 15 níže.

- Výše popsaného způsobu je možno použít pro výrobu produktu obsahujícího směs polyethertriolu a polyetherdiolu. Tyto směsi jsou často cenné při formulaci polyurethanových produktů se zlepšenými fyzikálními vlastnostmi. V této variantě je kontinuálně přidávaným startérem diol
- 30 jako je propylenglykol nebo směs triol/diol (například glycerol a propylenglykol). Hotový polyolový produkt obsahuje požadovaný podíl polyetherdiolových a triolových složek. Použití způsobů pro výrobu směsí triol/diol ilustrují příklady 12 až 15.

- V dalším způsobu podle vynálezu se kontinuálně přidává velká část nebo veškerý startér s epoxidem k reakční směsi obsahující aktivní katalyzátor DMC. Tento způsob, při kterém není
- 35 nutno vyrábět polyolový startér pomocí KOH je ilustrován v příkladech 1 až 5. Reakční směs na počátku obsahuje pouze katalyzátor DMC a rozpouštědlo, (například toluen) a žádnou složku S_i . Epoxid obsahující malý podíl vody nebo polyolového startéru s nízkou molekulovou hmotností (S_c) se kontinuálně přidává k reakční směsi po aktivaci katalyzátoru. Část reakčního produktu se
- 40 potom použije jako startér (S_i) pro další polymerizace. DMC-katalyzované polyoly se tedy úspěšně vyrábějí s použitím běžných polyolových startérů s nízkou molekulovou hmotností jako je propylenglykol nebo glycerol jejich kontinuálním přidáváním do reakční směsi; naopak tyto startéry se nepoužívají v běžných způsobech (ve kterých se veškerý startér přidává na počátku), protože mají sklon deaktivovat katalyzátory DMC.

- 45 Možnost přidávat téměř veškerý požadovaný startér kontinuálně má důležité důsledky pro účinnost způsobu. Rozměry reaktoru a použité výchozí látky typicky omezují „poměr výstavby“, který může být použit pro výrobu konkrétního produktu. Tato omezení daná poměrem výstavby sloučenin je možno způsobem podle vynálezu ve velké míře obejít.

- 50 Přepokládejme například, že potřebujeme vyrobit 100 l polyoxypropylendiolu s molekulovou hmotností 4000 (diol 4K) z diolového startéru s molekulovou hmotností 2000 (diol 2K). Při běžném způsobu se do reaktoru vloží přibližně 50 l diolu 2k a katalyzátoru DMC a přidá se propylenoxid za vytvoření 100 l diolu 4K. Účinnost tohoto postupu je omezena poměrem výstavby 2 (100 l/50 l); polovina prostoru reaktoru je potřeba pouze pro startér.
- 55

Nyní provedeme úvahu, jak může být způsob zlepšen s použitím kontinuálního přidávání startéru 2: při jednom způsobu podle vynálezu se do našeho reaktoru vloží pouze 10 l startéru 2K diolu za vytvoření 100 l produktu 4K diolu (poměr výstavby 10/1). 20 % (20 l) hotového produktu 4K diolu se odvozuje ze startéru 2K diolu. Zbylý požadavek na startér se pokryje přidáváním 1,6 % hmotnostních propylenglykolu ve vstupním proudu propylenoxidu. 80 l hotového produktu je tedy diol 4K, který se odvozuje z propylenglykolu přidaného jako S_c . V souhmu poskytuje způsob podle vynálezu lepší využití reaktoru a snižuje požadované množství relativně drahého startéru 2K diolu. Zdánlivě neodstranitelné omezení poměrem výstavby pro výrobu diolu 4K z diolu 2K tedy odpadá: zvolíme vhodný poměr výstavby a diolový startér (až do molekulové hmotnosti 4K) a kontinuálně přidáváme vypočtené množství startéru (S_c) s epoxidem za vytvoření diolového produktu 4K.

Způsob podle vynálezu má mnoho výhod navíc k výhodám jeho účinnosti popsaným ve výše uvedené ilustraci. Za prvé, vynález umožňuje použití vody a polyolu s nízkou molekulovou hmotností jako startérů pro syntézu polyolu katalyzovanou DMC. Naopak běžný způsob výroby polyolu katalyzovaný DMC využívá komplexních startérů (například propoxylovaného glycerolu), aby se vyhnul potížím s pomalou iniciací s použitím startérů s nízkou molekulovou hmotností.

Za druhé, protože jako startér může být použita voda nebo polyol s nízkou molekulovou hmotností, způsob odstraňuje nákladnou potřebu syntézy polyolového startéru s vyšší molekulovou hmotností za katalýzy KOH v odděleném k tomu určeném reaktoru. Tyto polyolové startéry vyžadují před jejich použitím jako startérů u syntézy katalyzované DMC odstranění zbytků KOH, protože báze deaktivují katalyzátory DMC. Jen pro přípravu polyolového startéru, který může být použit pro způsob katalyzovaný DMC, ke tedy třeba konvenční jednotky pro výrobu KOH polyolu s možností provádět rafinaci. Z toho plyne, že způsob podle vynálezu předchází tomuto hlavnímu omezení běžné syntézy polyolů katalyzované DMC.

Za třetí, způsob podle vynálezu neočekávaně produkuje polyetherpolyoly s užší distribucí molekulových hmotností, které jsou nutné pro získání dobrých fyzikálních vlastností polyurethanů. V oboru se obecně uvádí, že kontinuální přidávání startérů v procesu katalyzovaném KOH bude vytvářet polyoly s velmi širokými distribucemi molekulových hmotností. Autor vynálezu překvapivě zjistil, že kontinuální přidávání startéru poskytuje v případě syntézy polyolů katalyzované DMC polyoly s úzkými rozděleními molekulových hmotností (viz příklad 5 a srovnávací příklad 6).

Způsobu podle vynálezu je možno použít pro výrobu široké škály polyetherpolyolových výrobků. Tyto polyoly mají s výhodou číselné molekulové hmotnosti v rozmezí přibližně 400 až přibližně 30 000, výhodněji od přibližně 500 do přibližně 10 000. Tyto polyoly mají průměrné hydroxylové funkčnosti v rozmezí od přibližně 1 do přibližně 8, s výhodou od přibližně 2 do přibližně 3. Navíc mají s výhodou tyto polyoly hydroxylová čísla v rozmezí přibližně 560 až přibližně 5 mg KOH/g, výhodněji od přibližně 280 do přibližně 15 mg KOH/g. Polyoly mají nižší nenasyčenost ve srovnání s polyoly vyrobenými s použitím KOH. Tyto polyoly mají nenasyčenost menší než přibližně 0,02 meq/g, výhodněji méně než přibližně 0,008 meq/g.

Vynález také zahrnuje polyetherpolyoly vyrobené způsobem podle vynálezu. Polyoly se vyrábějí kontinuálním epoxidu a alespoň přibližně 2 ekv. % S_c při syntéze polyolu katalyzované DMC. Tyto polyoly poskytují překvapivé a cenné výhody pro formulaci polyurethanů. Polyoly obsahují zvláště snížený podíl polyolového podílu s vysokou molekulovou hmotností ve srovnání s polyoly katalyzovanými DMC podle dosavadního stavu techniky.

Množství podílu polyolu s vysokou molekulovou hmotností je možno kvantifikovat gelovou permeační chromatografií (GPC) s použitím detektoru na bázi rozptylu světla (viz příklad A). Tímto způsobem je ukázáno podstatné snížení množství podílu polyolu s vysokou molekulovou

hmotností ve vzorcích vyrobených způsobem podle vynálezu. „Podíl polyolu s vysokou molekulovou hmotností“ je frakce polyolového produktu, která má číselnou průměrnou molekulovou hmotnost větší než přibližně 100 000 při měření technikou GPC popsanou v příkladu A. Tuto výhodu poskytuje kontinuální přídavek i pouze 2 ekv. % startéru v průběhu polymerizace.

5

Obecně závisí množství podílu polyolu s vysokou molekulovou hmotností ve vzorcích polyolu vyrobených způsobem podle vynálezu na molekulové hmotnosti produktu; v polyolech s vyšší číselnou průměrnou molekulovou hmotností je přítomno úměrně vyšší množství podílu s vysokou molekulovou hmotností. Pro polymerizace při 130 °C s použitím typické doby přidávání epoxidu 6 je vztah mezi množstvím podílu polyolu s vysokou molekulovou hmotností a číselnou průměrnou molekulovou hmotností polyolového produktu přibližně dán rovnicí:

10

$$y = P_z x^2 \times 10^{-4}$$

15

kde y je množství podílu s vysokou molekulovou hmotností v procentech hmotnostních, x je číselná průměrná molekulová hmotnost polyolového produktu vydělená 1000 a P_z má hodnotu v rozmezí přibližně 30 až přibližně 40. Přibližné množství tohoto podílu vypočtené pro polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností 8000 by například bylo $35 \times (8000/1000)^2 \times 10^{-4} = (35)(64) \times 10^{-4} = 2,24 \times 10^{-1} \%$ hmotnostních (2 240 ppm). To je v dobrém souladu s experimentálně naměřenou hodnotou přibližně $2,0 \times 10^{-1} \%$ hmotnostních (2 000 ppm). Jak ukazuje tabulka 3, rychlé přidávání epoxidu (náročnější podmínky) poskytuje vyšší množství podílu s vysokou molekulovou hmotností.

20

Množství podílu polyolu s vysokou molekulovou hmotností ve vzorku polyolu je možno přímo měřit GPC jak se popisuje výše. Další cestou jak odhadnout množství tohoto podílu je vyhodnotit vzorek polyolu v testu tvorby „kritické pěny“ („critical foam test“). Při tomto testu se připraví polyurethanová pěna s použitím citlivé směsi navržené tak, aby způsobila kolaps pěny, jestliže množství podílu polyolu s vysokou molekulovou hmotností ve vzorku s číselnou průměrnou molekulovou hmotností přibližně 3000 přesáhne přibližně $3,0 \times 10^{-2} \%$ hmotnostních (300 ppm). Podrobnosti tohoto testu pěny se uvádějí v příkladu B. Test pěny poskytuje důležité informace o pravděpodobnosti úspěšného a předvídatelného chování v komerčních prostředcích pro výrobu polyurethanové pěny.

25

30

Autor vynálezu překvapivě zjistil, že polyoly se sníženým množstvím podílu polyolu s vysokou molekulovou hmotností je možno mnohem snadněji vytvářet polyurethanové systémy, zvláště pružné a formované pěny, protože poskytují předvídatelnější zpracování a chování. Výsledky autora vynálezu ukazují, že variabilita v chování polyurethanové pěny již dříve prokázaná u polyolů katalyzovaných DMC, je převážně v důsledku přítomnosti i malých množství podílu polyolu s vysokou molekulovou hmotností. Polyoly podle vynálezu – zvláště polyoly s hydroxylovými čísly v rozmezí přibližně 50 až přibližně 60 mg KOH/g, které obsahují méně než přibližně $3,0 \times 10^{-2} \%$ hmotnostních (300 ppm) podílu s vysokou molekulovou hmotností při měření gelovou permeační chromatografií – poskytují zlepšené zpracovávací vlastnosti a vyvolávají méně problémů při zpracování z hlediska pevnosti pěny a kolapsu pěny a poskytují pružné a tvarované polyurethanové pěny s vynikajícími vlastnostmi.

35

40

45

Přehled obrázků na výkresech

50

Obr. 1 až 5 ukazují výsledky analýzy gelovou permeační chromatografií (GPC) vzorků polyetherpolyolů připravených způsobem podle vynálezu s katalýzou DMC a kontinuálním přidáváním startéru (obr. 1 až 3) nebo srovnávacím způsobem (obr. 4 až 5). Obrázky jsou podrobněji popsány v příkladu 5, srovnávacím příkladu 6 až příkladu 18 níže.

Následující příklady pouze ilustrují vynález.

55

Odborníkům v oboru budou mnohé další variace, které spadají do myšlenky vynálezu a rozsahu nároků.

5 Příklady provedení vynálezu

Příklady 1 a 2

10 Výroba polyetherpolyolů za katalýzy DMC a kontinuálního přidávání startéru

Komplexní katalyzátor hexakyanokobaltitan nebo hexakyanokobaltitan zinečnatý/terc.-butyl-alkohol (30 mg), připravený podle popisu v příkladech 8 až 11, podle EP-A-0743093, se suspenduje v dostatečném množství toluenu (200 ml), aby směs dosahovala k míchadlu nerezového reaktoru o objemu 1 l. Do reaktoru se přidá propylenoxid s obsahem 1,9 % hmotnostních propylenglykolu (20 g) a směs se zahřeje na 130 °C pro aktivaci katalyzátoru (v tomto příkladu je propylenglykol, „kontinuálně přidávaným startérem“ nebo „S_c“).

20 Tlak v reaktoru poklesne přibližně 2 až 3 min, což ukazuje na aktivaci katalyzátoru. Do reaktoru se při teplotě 130 °C kontinuálně přidává v průběhu 2 další směs propylenoxid/propylenglykol (280 g; 1,9 % hmotnostních propylenglykolu). Toluén se odstraní odtažením ve vakuu. Do reaktoru se při 130 °C v průběhu dalších 2,5 h kontinuálně přidává další směs propylenoxid/propylenglykol (300 g). Získaným produktem je diol s molekulovou hmotností 4000 (hydroxylové číslo = 28 mg KOH/g) s obsahem katalyzátoru DMC 5×10^{-3} % hmotnostních (50 ppm). Polovina tohoto produktu (300 g) se z reaktoru odstraní a analyzuje (viz příklad 1, 25 tab. 1).

Ke zbývajícím 300 g diolu s molekulovou hmotností 4000 (s obsahem 5×10^{-3} % hmotnostních (500 ppm) aktivního katalyzátoru DMC) se kontinuálně přidává v průběhu 5 h při 130 °C další směs propylenoxid/propylenglykol (300 g; 1,9 % hmotnostních propylenglykolu). (V tomto příkladu je propylenglykol „S_c“, zatímco diol s molekulovou hmotností 4000 vyrobený v příkladu 1 a ponechaný v reaktoru je „S_i“ nebo „na počátku přidáný startér“). Získaný produkt je diol s molekulovou hmotností 4000 (hydroxylové číslo = 28 mg KOH/g s obsahem katalyzátoru DMC $2,5 \times 10^{-3}$ % hmotnostních (25 ppm). Diolový produkt se vyjme z reaktoru a analyzuje 35 (viz příklad 2, tabulka 1).

Příklady 3–5

40 Výroba polyetherpolyolů za katalýzy DMC a kontinuálního přidávání startéru

Použije se obecného postupu podle příkladu 1 a 2 pro výrobu diolu s molekulovou hmotností 8000 (z vody), triolu s molekulovou hmotností 6000 (z glycerolu) nebo diolu s molekulovou hmotností 2000 (z propylenglykolu).

45 Jako S_i (na počátku přítomný startér) se použije část 300 g diolu s molekulovou hmotností 8000 (hydroxylové číslo = 14 mg KOH/g), který obsahuje 5×10^{-3} % hmotnostních (50 ppm) aktivního katalyzátoru hexakyanokobaltitanu nebo hexakyanokobaltitanu zinečnatého pro výrobu dalšího diolu s molekulovou hmotností 8000 podle následujícího postupu. Ke směsi polyolový startér/katalyzátor (S_i) se v průběhu 2 h přidává kontinuálně při teplotě 130 °C propylenoxid 50 (300 g) obsahující 0,20 % hmotnostních vody (v tomto případě je „S_c“ voda). Získaným produktem je diol s molekulovou hmotností 8000 (hydroxylové číslo = 13,5 mg KOH/g) s obsahem katalyzátoru DMC $2,5 \times 10^{-3}$ % hmotnostních (25 ppm). Produkt se vyjme z reaktoru a analyzuje (příklad 3, tabulka 1).

55

Podobně se použije 300 g triolu s molekulovou hmotností 6000 (hydroxylové číslo = 28 mg KOH/g) jako S_i pro výrobu dalšího triolu s molekulovou hmotností 6000. Do S_i se kontinuálně přidává v průběhu 2 h při teplotě 130 °C propylenoxid (300 g) obsahující 1,5 % hmotnostních glycerolu (v tomto případě je „ S_c “ glycerol). Produktem je triol s molekulovou hmotností 6000 (hydroxylové číslo = 27,7 mg KOH/g) s obsahem katalyzátoru DMC $2,5 \times 10^{-3}$ % hmotnostních (25 ppm) (příklad 4, tabulka 1).

Diol o molekulové hmotnosti 2000 se připraví výše popsaným způsobem z 300 g diolu s molekulovou hmotností 2000 obsahujícího 5×10^{-3} % hmotnostních (50 ppm) aktivního katalyzátoru hexakyanokobaltitanu nebo hexakyanokobaltitanu zinečnatého (S_i). Kontinuálně přidávaným startérem S_c je propylenglykol. Stejným způsobem jak bylo popsáno výše se přidává propylenoxid (300 g) obsahující 3,8 % hmotnostních propylenglykolu. Produktem je diol s molekulovou hmotností 2000 (hydroxylové číslo = 56,2 mg KOH/g obsahující $2,5 \times 10^{-3}$ % hmotnostních (25 ppm) katalyzátoru DMC (příklad 5, tabulka 1).

Na obr. 2 je ukázán záznam GPC na počátku přidaného startéru s molekulovou hmotností 2000 (S_i). Obr. 3, který je prakticky identický s obrázkem 2, je záznam GPC polyolového produktu s molekulovou hmotností 2000 vyrobeného z S_i s molekulovou hmotností 2000.

Srovnávací příklad 6

Vliv kontinuálního přidávání startéru: katalýza KOH

Tento příklad popisuje pokus o přípravu diolu s molekulovou hmotností 2000 ze 300 g diolu s molekulovou hmotností 1400 obsahujícího $2,5 \times 10^{-1}$ % hmotnostních (2500 ppm) katalyzátoru hydroxidu draselného. Startér s molekulovou hmotností 1400 se nejprve připraví konvenčním způsobem přidávkou propylenoxidu k polyoxypropylendiolu s molekulovou hmotností 425 s použitím katalyzátoru KOH. Diol s molekulovou hmotností 1400 má hydroxylové číslo 80 mg KOH/g, $M_n = 1476$; molekulová hmotnost vrcholu = 1683 a poměr $M_w/M_n = 1,11$. Obr. 4 ukazuje záznam GPC pro diolový startér s molekulovou hmotností 1400.

Jako příklad 5 je kontinuálně přidávaným startérem S_c propylenglykol. V průběhu 4 h se kontinuálně přidává propylenoxid (300 g) obsahující 3,8 % hmotnostních propylenglykolu ke KOH ve směsi s polyolem s molekulovou hmotností 1400. Produktem je diol s molekulovou hmotností 2000 (hydroxylové číslo = 64,2 mg KOH/g). Výsledky jsou ukázány jako srovnávací příklad 6 v tabulce 1. Na obr. 5 je ukázán záznam GPC diolového produktu s molekulovou hmotností 2000. Jak ukazují obr. 4 a 45, kontinuální přidávání startéru v případě postupu katalyzovaného KOH vytváří multidisperzní produkt se širokou distribucí molekulové hmotnosti. Odborník v oboru by podobné výsledky očekával od způsobu katalyzovaného DMC s kontinuálním přidáváním startéru. Překvapivě však vede kontinuální přidávání propylenglykolu k S_i v průběhu polymerizace katalyzované DMC k monodisperznímu produktu (srv. obr. 4 a 5 s obr. 2 a 3).

Příklad 7

Postup s použitím zbytku pro výrobu polyetherdiolu s použitím kontinuálního přidávání startéru

Běžným způsobem se připraví polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností 4000 z komplexního katalyzátoru hexakyanokobaltitanu nebo hexakyanokobaltitanu zinečnatý/terc.-butylalkohol, propylenglykolu a polyetherdiolového startéru s molekulovou hmotností 725 (hydroxylové číslo = 155 mg KOH/g). Polyetherdiolový startér je vyčištěný produkt vyrobený z propylenglykolu a propylenoxidu za katalýzy KOH. Přípravek propylenoxidu v průběhu 3,3 h při 130 °C k diolu s molekulovou hmotností 725 a katalyzátoru DMC poskytuje diol s molekulovou

hmotností 4000 obsahující $1,25 \times 10^{-2}$ % hmotnostních (125 ppm) katalyzátoru DMC. Produkt má hydroxylové číslo 30 mg KOH/g; nenasyčenost 0,0049 meq/g; hmotnostní molekulová hmotnost = 3 960; číselná molekulová hmotnost = 3 700; a $M_w/M_n = 1,07$.

- 5 Z reaktoru se odtáhne přibližně 80 % produktu. Zbývající diol s molekulovou hmotností 4000 („zbytek“, přibližně 150 g) se použije jako startér (S_i) pro další průběh polymerizace. K tomuto zbytku diolu s molekulovou hmotností 4000 se přidává v průběhu 5 h při 130 °C propylenoxid (600 g) obsahující 1,8 % hmotnostních propylenglykolu. V tomto případě je S_c propylenglykol. Získaným produktem je diol s molekulovou hmotností 4000 a obsahem $2,5 \times 10^{-3}$ % hmotnostních (25 ppm) katalyzátoru DMC. Jeho hydroxylové číslo je 29 mg KOH/g; nenasyčenost = 0,0049 meq/g; $M_w = 4\ 600$; $M_n = 3\ 930$ a $M_w/M_n = 1,17$.

Příklady 8–10

- 15 Vliv kontinuálního přidávání 5 až 22 % startéru (voda)

Polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností 8000 se připraví z polyoxypropylendiolu s molekulovou hmotností 2000 vloženého na počátku (S_i) s propylenoxidu obsahujícího různá množství vody následujícím způsobem:

- 20 Do 1 l nerezového reaktoru obsahujícího komplex hexakyanokobaltitan nebo hexakyanokobaltitan zinečnatý/terc.-butylalkohol (0,015 g, $2,5 \times 10^{-3}$ % hmotnostních (25 ppm) v hotovém polyolu) se vloží polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností 2000 (S_i) (PPG-2025, množství je uvedeno v tabulce 2). Do reaktoru se přidá propylenoxid obsahující vodu v různých množstvích (od $1,25 \times 10^{-2}$ % hmotnostních (od 125 do 500 ppm), viz tabulka 2) (20 g) (S_c) a směs se zahřívá na 130 °C pro aktivaci katalyzátoru. Jakmile dojde k poklesu tlaku (přibližně 5 až 10 min), do reaktoru se v průběhu 1 h přidá zbývající směs propylenoxid/voda (jde o velmi rychlé přidávání propylenoxidu ve srovnávání s typickým komerčním postupem a podle očekávání má vést k produktům s relativně širokou distribucí molekulových hmotností). Voda v propylenoxidu tvoří od 5,5 do 22 % z celkového použitého startéru. Produkt je v každém případě polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností 8000 (viz příklady 8 až 10, tabulka 2).

- 35 Srovnávací příklad 11

Bez kontinuálně přidávaného startéru

- 40 Postupuje se podle postupu z příkladů 8 až 10 s tím rozdílem, že použitý propylenoxid neobsahuje žádnou přidanou vodu. Jediným přítomným startérem je tedy na počátku přidaný polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností 2000 (S_i). Propylenoxid se přidá v průběhu 1 h jak bylo popsáno výše a získaný diol s molekulovou hmotností 8000 se izoluje a charakterizuje (viz srovnávací příklad 11, tabulka 2).

- 45 Výsledky příkladů 8 až 10 a srovnávacího příkladu 11 ukazují překvapivé a cenné výhody kontinuálního přidávání startéru ve formě vody v množství od 5,5 do 22 %. Kontinuální přidávání vody vede k polyoxypropylendiolovým produktům s molekulovou hmotností 8000, které mají podstatně užší distribuce molekulových hmotností a dramaticky snížené viskozity (viz tabulka 2).

50

Příklady 12 až 15

Vliv kontinuálního přidávání 2 až 9 % startéru

5

Postup z příkladů 8 až 10 se obecně opakuje v měřítku 38 l pro přípravu polyolů použitelných pro výrobu pružných polyurethanových pěn ve formě desek (trioly, všechny koncové skupiny sekundární hydroxyly, hydroxylové číslo = 52 mg KOH/g).

- 10 Startérem přítomným na počátku, S_i , je triol LHT-240 (glycerol/propylenoxidový addukt, hydroxylové číslo = 240 mg KOH/g). Katalyzátorem je komplex hexakyanokobaltitan nebo hexakyanokobaltitan zinečnatý/terc.-butylalkohol použitý v množství $2,5 \times 10^{-3} \%$ hmotnostních (25 ppm) v hotovém polyolu. Po aktivaci katalyzátoru při 130 °C se přidává v průběhu 4 h při teplotě 130 °C směsný proud propylenoxidu a ethylenoxidu (přibližně 20 % hmotnostních EO) až
- 15 do dosažení hydroxylového čísla přibližně 69 mg KOH/g). Na konci polymerizace se provede v průběhu 2 h při 130 °C přídavek 25 % koncových skupin propylenoxidu. V příkladech 12 a 13 se ve směsném proudu PO/EO přidává voda v množství od $2 \times 10^{-2} \%$ hmotnostních do $5 \times 10^{-2} \%$ hmotnostních (200 až 500 ppm) a jako zakončovací skupina se také použije 25 % propylenoxid. V příkladech 14 a 15 se přidává současně s proudem PO/EO a koncovou skupinou
- 20 PO propylenglykol v množství $2 \times 10^{-1} \%$ hmotnostních (2000 ppm), ale v odděleném proudu. Přidaná voda nebo propylenglykol představuje od 2 do 9 % z celkového množství použitého startéru. Celková doba nástřiku pro epoxidy je 3 až 6 hodin. Získané polyethertrioly mají hydroxylové čísla přibližně 25 mg KOH/g (viz tabulka 3). Těmito produkty jsou ve skutečnosti směsi triol/diol, protože přídavek propylenoxidu k vodě nebo propylenglykolu vede ke zvýšenému obsahu diolu u těchto materiálů.
- 25

- Každý z těchto vzorků polyolů vyhovuje testům kritické pěny popsaným v příkladu A (níže). Skutečnost, že pěna vyhovuje tomuto testu ukazuje, že vzorek polyolu obsahuje méně než
- 30 přibližně $3 \times 10^{-2} \%$ hmotnostních (300 ppm) polyolové části s vysokou molekulovou hmotností, tj. polyolu, který má průměrnou molekulovou hmotnost větší než 100 000 při měření gelovou permeační chromatografií (GPC). Pro každý vzorek se také odhadne množství polyolového podílu s vysokou molekulovou hmotností analýzou GPC.

- 35 Srovnávací příklady 16 a 17

Bez kontinuálního přidávání startéru

- Opakuje se postup podle příkladů 12 až 15 s tím rozdílem, že jako zakončovací skupina se přidá
- 40 25 % propylenoxidu, který neobsahuje žádnou vodu, nebo propylenglykolu. Produkty jsou polyethertrioly s hydroxylovými čísly přibližně 52 mg KOH/g.

- Oba tyto vzorky nevyhovují testu kritické pěny z příkladů A. Tento výsledek ukazuje, že polyoly obsahují více než přibližně $3 \times 10^{-2} \%$ hmotnostních (300 ppm) polyolového podílu s vysokou
- 45 molekulovou hmotností. Výsledky GPC potvrzují, že je přítomno více než přibližně $2 \times 10^{-2} \%$ hmotnostních (200 ppm) polyolového podílu s vysokou molekulovou hmotností (viz tabulka 3).

Příklad 18

50

Výroba diolu s molekulovou hmotností 4000 kontinuálním přidáváním vody

- V tomto příkladu se vyrábí polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností 4000 s použitím vody jako S_e a diolu PPG-725 jako S_i . Voda představuje 33 % z celkového množství použitého
- 55 startéru. Do reaktoru se vloží diol PPG-725 (150 g) a hexakyanokobaltitan nebo hexakyno-

- 5 kobaltnatan zinečnatý/terc.-butylalkohol v komplexu (0,030 g, vyrobeno podle popisu v příkladech 8 až 11 EP-A-0743 093). Katalyzátor se aktivuje při 130 °C čistým propylenoxidem (22 g). Tlak v reaktoru poklesne z 145 na 83 kPa v průběhu 15 min., což signalizuje aktivaci katalyzátoru. Potom se přidává rychlostí 3 g/min propylenoxid s obsahem vody (0,15 %

- 10 hmotnostních, 1500 ppm) až do přidání celkového množství 450 g.
- Polovina polyolového produktu se z reaktoru odtáhne (přibližně 300 g) a přidá se dalších 300 g oxidu obsahujícího 0,15 % hmotnostních (1500 ppm) vody. Získaný polyetherpolyol má hydroxylové číslo 26 mg KOH/g, nenasycenost = 0,047 meq/g, $M_n = 4\,272$, $M_w = 44\,787$, M vrchol = 4 278 a $M_w/M_n = 1,048$. Obrázek 1 ukazuje záznam GPC získaný pro tento produkt.

Příklad 19

- 15 Výroba diolu PPG-725 kontinuálním přidáváním

Tento příklad ukazuje výrobu diolu PPG-725 kontinuálním přidáváním propylenoxidu obsahujícího 10 % hmotnostních propylenglykolu.

- 20 Do reaktoru se vloží diol PPG-425 (polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností 425, 150 g) a katalyzátor hexakyanokobaltitan nebo hexakyanokobaltnatan zinečnatý/terc.-butylalkohol (0,075 g, vyrobený podle popisu v příkladech 8 až 11 EP-A-0743 093). Katalyzátor se aktivuje čistým propylenoxidem (23 g). V průběhu 26 min poklesne tlak v reaktoru a přidá se další propylenoxid (105 g). V tomto místě je očekávaná molekulová hmotnost produktu přibližně
- 25 725 g/mol. Vstupní proud se zamění z čistého propylenoxidu na směs propylenglykolu (10 % hmotnostních) v propylenoxidu. Směs (495 g) se přidává rychlostí 4 g/min. Celková doba přidávání epoxidu je přibližně 2 h. Produktem je polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností 725, který obsahuje přibližně 1×10^{-2} % hmotnostních (100 ppm) aktivního katalyzátoru DMC.

- 30 Potom se diol PPG-725 použije jako další startér pro výrobu polyoxypropylendiolu s molekulovou hmotností 2900 „konvenčním způsobem“ přidáváním čistého propylenoxidu (450 g) ke 150 g diolu PPG-725 rychlostí 4 g/min.

- 35 Příklad A

Metoda gelové permeační chromatografie (GPC)

- 40 Vzorky polyetherpolyolů se analyzují gelovou permeační chromatografií s použitím nestabilizovaného tetrahydrofuranu (dostupného od firmy Burdick and Jackson) jako elučního rozpouštědla (průtok = 1 ml/min). Přístroj se skládá z izokratické vysokotlaké pumpy Hitachi, autosampleru s injekčním systémem (nebo manuálním injekčním ventilem) Hitachi, jednoduché kolony PLgel 5µm MIXED-D 300x7,5 mm (dostupné od firmy Polymer Laboratories) a detektoru
- 45 evaporative light scattering detector Sedex (firmy Richard Scientific). Pro omezení množství vzorku vstupujícího do detektoru se použije elektricky spínavý ventil Valco.

- Přístroj se kalibruje na stanovení doby eluce pro nominální vzorek polystyrénového standardu s molekulovou hmotností 100 000 (dostupného od firmy Polymer Laboratories). Vzorky polyolu se připraví rozpuštěním polyolu v tetrahydrofuranu na koncentraci 1 % hmotnostní. Vzorky se
- 50 filtrují filtrem 0,2 µm nasazeným na stříkačku a na chromatografickou kolonu se nastříkuje množství 250 µl. V průběhu analýzy se detektorem ponechá protékat výstup z chromatografické kolony ještě půl minuty po eluční době pro standardní polystyrénový vzorek s molekulovou hmotností 100 000 (přibližně 6 min). V tomto čase se zbytek vzorku (většina materiálu s nízkou

molekulovou hmotností) odkloní z detektoru do odpadního proudu. Průtok vzorku detektorem se obnoví ke konci analýzy pro obnovení základní nulové křivky.

Oblast podílu polyolu s vysokou molekulovou hmotností (tj. polyol s elucí až do elučního objemu polystyrénového standardu s molekulovou hmotností 100 000) ve vzorku se určí elektronickou integrací. Koncentrace podílu s vysokou molekulovou hmotností se vypočtou s použitím plochy zahrnující podíly s vysokou molekulovou hmotností, ploch pro známé koncentrace polystyrénových standardů a kalibrační křivky log plochy vrcholu proti log koncentrace. Udávané hodnoty jsou průměr ze dvou oddělených měření stejného vzorku polyolu.

Příklad B

Test kritické pěny

Běžné pružné polyurethanové pěny se ručně smísí a nalijí s použitím „mezni“ směsi. Směs je charakterizována jako mezní (stressed), protože je záměrně připravena tak, aby byla citlivá na přítomnost podílu polyolu s vysokou molekulovou hmotností. Jestliže je obsah tohoto podílu větší než přibližně 2×10^{-2} % hmotnostních (200 ppm) pozoruje se obvykle kolaps pěny.

Strana B se připraví ze vzorku analyzovaného polyolu (100 dílů, typicky polyethertriol s molekulovou hmotností 3000), vody (6,5 dílů), dichlormethanu (15 dílů), katalyzátor A-1 (výrobek firmy Air Products, 0,1 dílů), katalyzátor T-9 (výrobek firmy Air Products, 0,25 dílů) a povrchově aktivní látky L-550 (výrobek firmy Dow Corning, 0,5 dílů). K části B se přidá toluen dizokyanát (78,01 dílů, index NCO/OH 110), složky se dobře smísí a vlijí do formy. Forma nabývá a vytvrzuje a zaznamenávají se procenta sedání (nebo kolapsu).

Předcházející příklady jsou uvedeny pouze pro ilustraci; rozsah vynálezu definují patentové nároky.

Tabulka 1. Výroba polyetherpolyolů s použitím katalyzátoru DMC a kontinuálním přidáváním startéru

Př.#	Startér poč. (S _i)	Startér kont. (S _c)	Konc. S _c v PO (% hmotn.)	Katalyzátor	Obsah katal. (% hmotn.)	Fyzikál. vlastn. polyolu					
						OH čís.	Nenas.	Viskozita	Mw vrcholu	Mn	Mw/Mn
1	žádný (toluen)	propylenglykol	1,9	Zn-Co „A“	50×10^{-4}	28,2	0,007	997	3080	2800	1,22
2	4K diol	propylenglykol	1,9	Zn-Co „A“	25×10^{-4}	28,3	0,007	1040	3040	2750	1,21
3	8K diol	voda	0,20	Zn-Co „B“	25×10^{-4}	13,5	0,007	3790	9400	8130	1,22
4	6K diol	glycerol	1,5	Zn-Co „A“	25×10^{-4}	27,7	0,007	2210	4760	5070	1,26
5	2K diol	propylenglykol	3,8	Zn-Co „A“	25×10^{-4}	56,2	0,007	380	2340	1880	1,16
C6	1,4K diol	propylenglykol	3,8	KOH	2500×10^{-4}	64,2	0,052	---	3300 1830 1030	1790	1,31

Zn-Co „A“ je komplex hexakyanokobaltitan nebo hexakyanokobaltitan zinečnatý/terc.-butylalkohol jako katalyzátor ve formě prášku vyrobený podle příkladů 8 až 11 související přihlášky US 08/435 116.

Un-CO „B“ je komplexní katalyzátor hexakyanokobaltitan nebo hexakyanokobaltitan zinečnatý/terc.-butylalkohol/polyetherpolyol vyrobený podle popisu v patentu US 5 482 908.

Směs PO/startér se kontinuálně přidává v průběhu 2,5 h (viz příklady).

Tabulka 2. Kontinuální přidávání startéru: Vliv množství přidané vody na vlastnosti polyolu

Př. #	Startér poč. (S _i)	Startér kont. (S _c)	Konc. S _c v PO (% hmotn.)	Katalyzátor	Obsah katal. (% hmotn.)	Fyzikál. vlastn. polyolu					
						OH čís.	Nenas.	Viskozita	Mw vrcholu	Mn	Mw/ Mn
8	2K diol	voda	500	Zn-Co „A“	25x10 ⁻⁴	12,0	0,009	4090	4940	5790	1,51
9	2K diol	voda	250	Zn-Co „A“	25x10 ⁻⁴	15,1	0,010	4500	4910	5890	1,59
10	2K diol	voda	125	Zn-Co „A“	25x10 ⁻⁴	14,1	0,010	5000	4760	5860	1,73
C1 1	2K diol	žádný	0	Zn-Co „A“	25x10 ⁻⁴	14,4	0,011	9260	4150	5640	2,17

- 5 Zn-Co „A“ je komplex kexakyanokobaltitan nebo hexakyanokobaltitan zinečnatý/terc.-butyl-alkohol jako katalyzátor ve formě prášku vyrobený podle příkladů 8 až 11 související přihlášky US 08/435 116.

Směs PO/startér se kontinuálně přidává v průběhu 1 h.

10

Tabulka 3. Kontinuální přidávání startéru: Vliv přidávání nízké koncentrace startéru na vlastnosti polyolu

Příklad #	Kontinuální přidávaný startér (S _c)	Koncentr. S _c v PO (% hmotn.)	Zakončení PO (%)	Doba přidávání (h)	Fyzikální vlastnosti polyolu			
					Test pěny	Tvoří gel?	OH # (mg KOH/g)	Podíl >100K (% hmotn.)
12	voda	500	25	6	vyhovuje	Ne	51,7	180x10 ⁻⁴
13	voda	200	25	6	vyhovuje	Ne	52,6	180x10 ⁻⁴
14	propylenglykol	2900	25	3	vyhovuje	Ne	52,8	144x10 ⁻⁴
15	propylenglykol	1760	25	3	vyhovuje	Ne	51,5	300x10 ⁻⁴
C16	žádný	0	25	3	nevyhovuje	Ano	51,7	396x10 ⁻⁴
C17	žádný	0	25	3	nevyhovuje	Ano	51,8	648x10 ⁻⁴

15

Podrobnosti o testu kritické pěny jsou uvedeny v příkladu B.

Podíl polyolu s Mn >100 000 při měření gelovou permeační chromatografií (viz příklad A).

20

PATENTOVÉ NÁROKY

- 25 1. Způsob výroby polyetherpolyolů, vyznačující se tím, že se provádí polymerizace epoxidu v přítomnosti:

(a) podvojného kyanidu kovů, DMC, jako katalyzátoru;

(b) kontinuálně přidávaného startéru, S_c; a

- 30 (c) popřípadě na počátku přidaného startéru, S_i;

kde S_c tvoří alespoň 2 ekv. % celkového použitého startéru; a kde

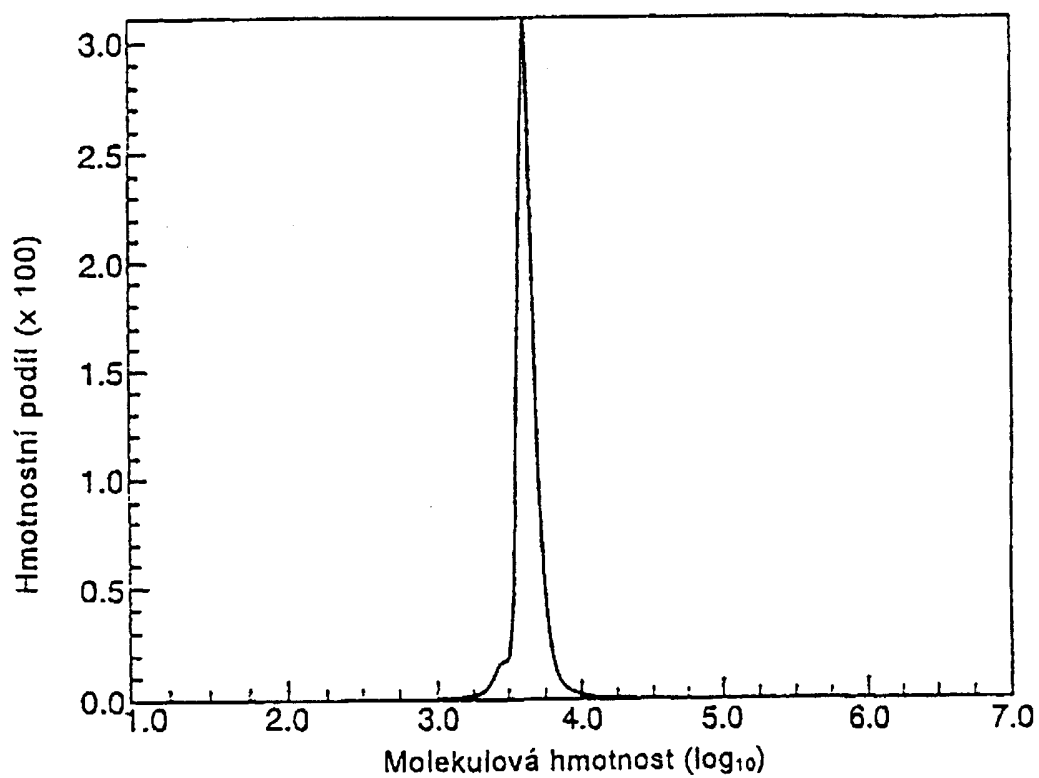
epoxid a S_c se do reaktoru přidávají kontinuálně v průběhu polymerizace.

35

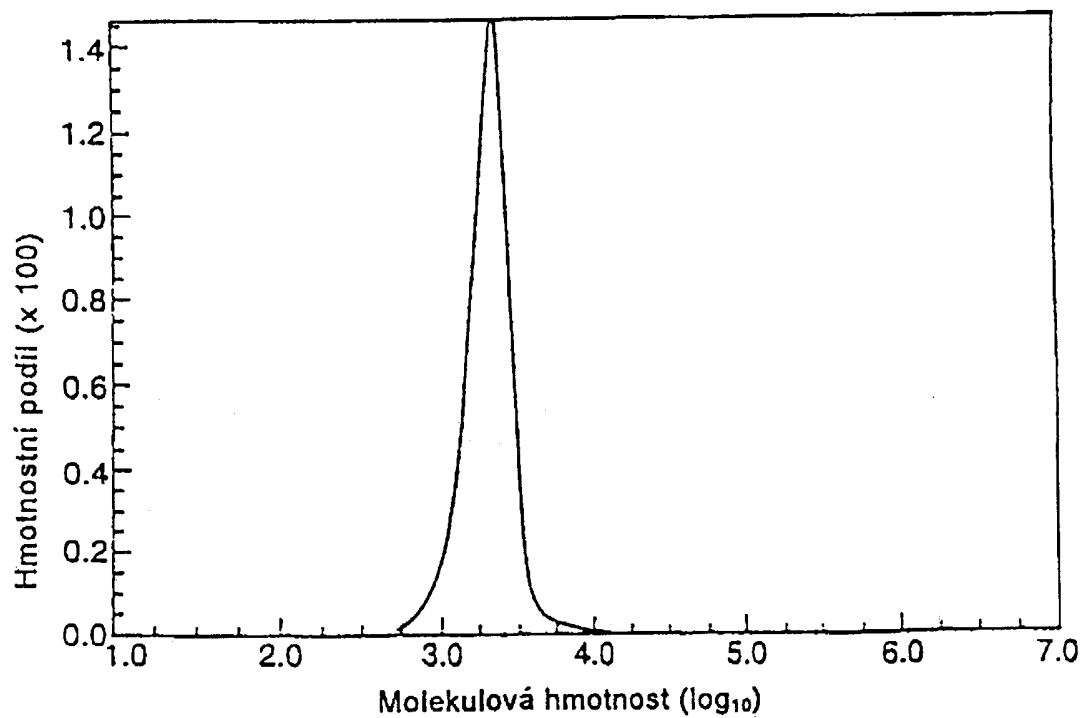
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že epoxid se volí z ethylenoxidu, propylenoxidu, butylenoxidu a jejich směsí.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že katalyzátorem DMC je katalyzátor na bázi hexakyanokobaltitanu nebo hexakyanokobaltitanu zinečnatého.
- 5 4. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že katalyzátorem DMC je komplex hexakyanokobaltitan nebo hexakyanokobaltitan zinečnatý/terc.-butylalkohol.
- 10 5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že výsledný polyetherpolyol obsahuje snížené množství podílu polyolu s vysokou molekulovou hmotností ve srovnání s polyetherpolyolem vyrobeným bez kontinuálního přidávání startéru.
6. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že S_c tvoří od 2 do 10 % z celkového startéru.
- 15 7. Způsob podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že S_c se zvolí z vody a polyolů s nízkou molekulovou hmotností.
- 20 8. Způsob podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že S_c je polyol s nízkou molekulovou hmotností zvolený z glycerolu, trimethylolpropanu, propylenglykolu, dipropylenglykolu a tripropylenglykolu.
- 25 9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že S_i obsahuje polyolový meziprodukt s průměrnou hydroxylovou funkčností od 2 do 8, hydroxylovým číslem v rozmezí od 28 do 560 mg KOH/g a číselnou průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí od 400 do 4000.
10. Způsob podle některého z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že S_i obsahuje zbytek polyetherpolyolu vyrobený při předcházející polymerizaci.
- 30 11. Polyetherpolyol vyrobený způsobem podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že obsahuje podíl polyolů s vysokou molekulovou hmotností menší než $y\%$ hmotnostních, kde $y = P_z \cdot x^2 \cdot 10^{-4}$, kde x je číselná průměrná molekulová hmotnost polyetherpolyolu dělená 1000 a P_z má hodnotu v rozmezí od 30 do 40, kde uvedený podíl polyolů s vysokou molekulovou hmotností má číselnou molekulovou hmotnost větší než
- 35 100 000 při měření gelovou permeační chromatografií s odpařovacím detektorem rozptylu světla a polystyrénovými standardy.
- 40 12. Polyetherpolyol podle nároku 11, **vyznačující se tím**, že má hydroxylové číslo v rozmezí od 50 do 60 mg KOH/g a obsahuje méně než $3 \times 10^{-2}\%$ hmotn. podílu polyolu s vysokou molekulovou hmotností.

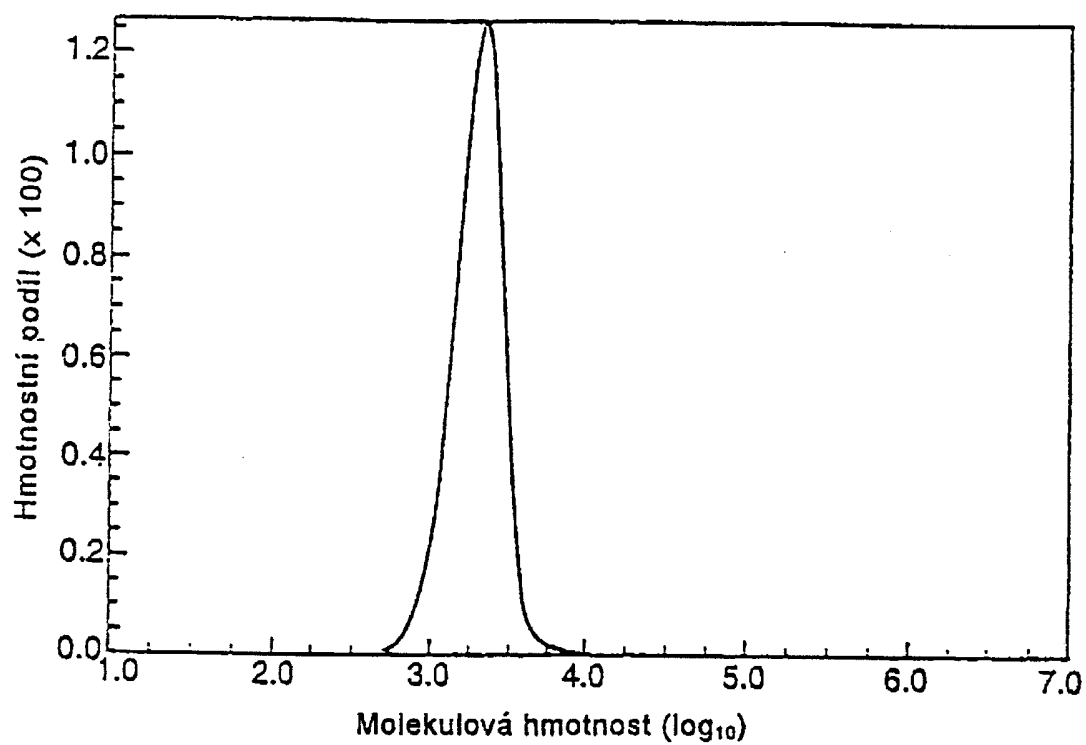
Obr. 1



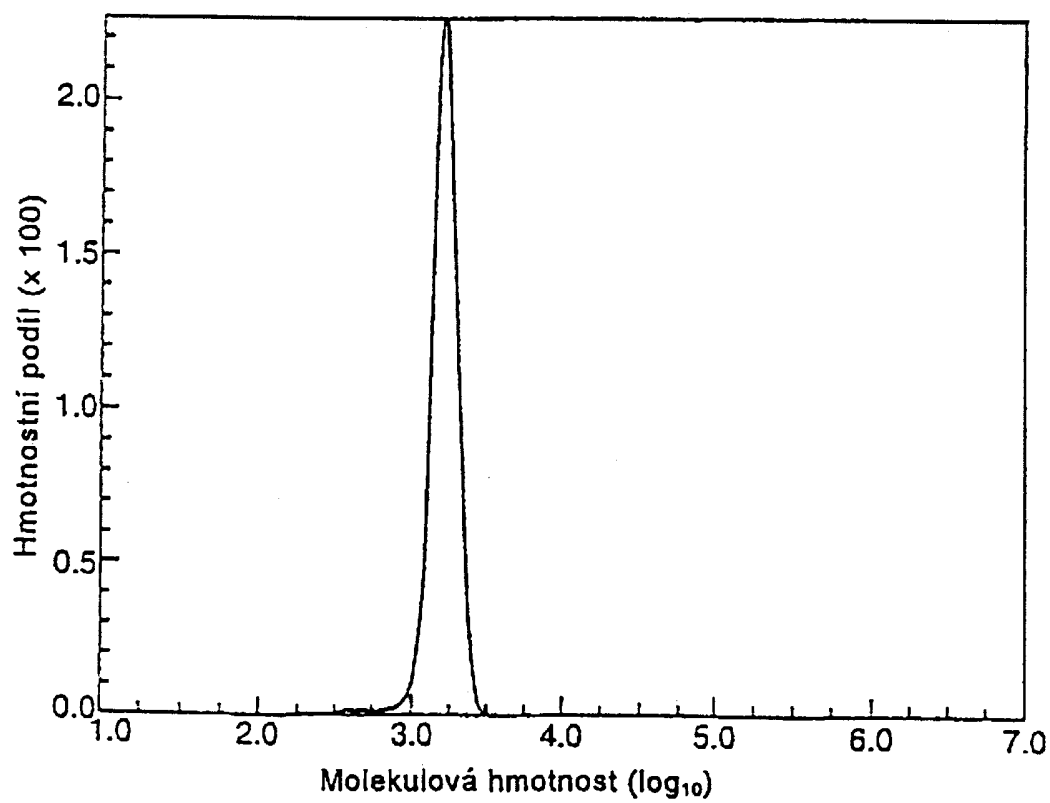
Obr. 2



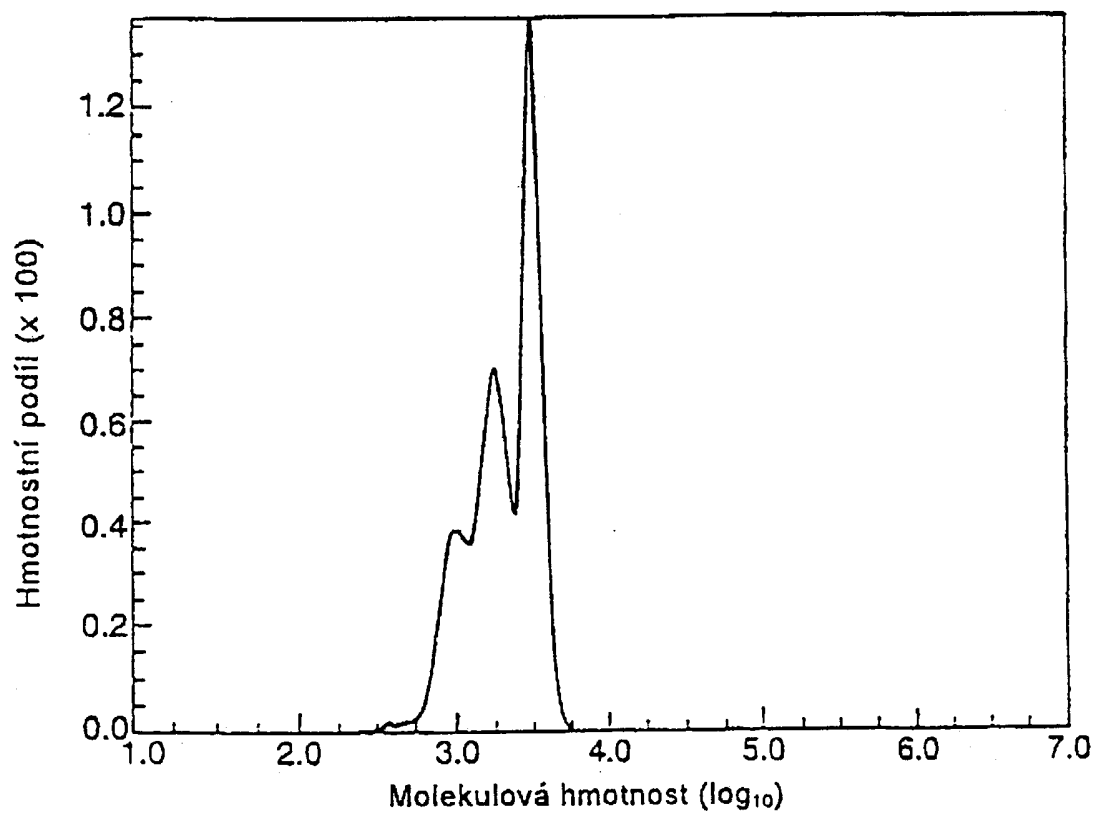
Obr. 3



Obr. 4



Obr. 5



Konec dokumentu
