

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

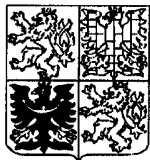
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2245-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **16. 07. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **16.07.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/19730467**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 02. 99**
(Věstník č. 2/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 J	27/06
B 01 J	23/06
C 08 G	63/82

(71) Přihlášovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen, DE;

(72) Původce:

Hofmann Jörg Dr., Krefeld, DE;
Gupta Pramod Dr., Bedburg, DE;
Pielartzik Harald Dr., Krefeld, DE;
Ooms Pieter Dr., Krefeld, DE;
Schäfer Walter Dr., Leichlingen, DE;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Zinko-kovový hexakyanokobaltový
katalyzátor pro výrobu polyetherpolyolů,
způsob jeho výroby a jeho použití**

(57) Anotace:

Řešení se týká zinko-kovových hexakyanokobaltových katalyzátorů vzorce $Zn_{3-v}M_v[Co(CN)_6]_2 \cdot w(H_2O) \cdot x(L) \cdot y[Zn(X) \cdot subn.] \cdot z[M(Y)_m]$, ve kterém mají symboly význam uvedený v popise, způsobu výroby těchto katalyzátorů, jako i jejich použití pro výrobu polyetherpolyolů. Způsob výroby spočívá v tom, že se nechá reagovat vodný roztok zinečnaté soli a soli dvojmocného kovu s vodným roztokem kobalto-kyanidové soli v přítomnosti organického ligandu, např. aldehydu, ketonu, alkoholu. Přitom molární poměr zinku a dvojmocného kovu ke kobaltu činí 2:1 až 10:1, molární poměr zinku a dvojmocného kovu k organickému ligandu činí 1:100 až 100:1, přičemž dvojmocným kovem je například kadmium, rtuť, vanad, železo, mangan a stroncium.

CZ 2245-98 A3

Zinko-kovové ^yhexakyanokobaltové ^ykatalyzátory pro výrobu polyetherpolyolů, způsob jejich výroby a jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká nových zinko-kovových hexakyanokobaltových katalyzátorů, způsobu jejich výroby, jakož i jejich použití pro výroby polyetherpolyolů.

Dosavadní stav techniky

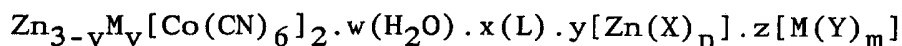
Kyanidové komplexní sloučeniny se dvěma kovy (DMC) jsou známy jako katalyzátory pro polyadici alkylenoxidů na výchozí sloučeniny s aktivními vodíkovými atomy (viz například US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849 a US 5 158 922). Použití těchto komplexních sloučenin se dvěma kovy jako katalyzátorů pro výrobu polyetherpolyolů vyvolává zejména redukcí podílu monofunkčních polyetherů s koncovými dvojnými vazbami, takzvaných monooolů, ve srovnání s obvyklou výrobou polyetherpolyolů pomocí alkalických katalyzátorů, jako jsou například hydroxidy alkalických kovů.

Ze spisů US 5 470 813 a JP 4 145 123 jsou známy zdokonalené kyanidové komplexní sloučeniny se dvěma kovy, které mohou dále redukovat podíl monofunkčních polyetherů s koncovými dvojnými vazbami při výrobě polyetherpolyolů. Použitím zdokonalených kyanidových komplexních sloučenin se dvěma kovy se nadto redukuje indukční doba při polyadiční reakci alkylenoxidů na odpovídající startovací sloučeniny a zvyšuje se aktivita katalyzátoru.

Úkolem tohoto vynálezu je nyní dát k dispozici dále zdokonalené kyanidové komplexní sloučeniny se dvěma kovy (DMC) jako katalyzátory pro polyadici alkylenoxidů na odpovídající výchozí sloučeniny, které s ohledem na dosud známé katalyzátory vykazují značné snížení indukční periody. Redukce indukční periody vede zkrácením časů cyklů výroby polyetherpolyolů ke zlepšení hospodárnosti procesu. Cílem tohoto vynálezu bylo navíc dosažení co nejužšího rozdělení molekulových hmotností vyráběných polyetherpolyolů. Co nejužší rozdělení molekulových hmotnosti polyolů má velkou výhodu pro zpracování na velmi cenné polyurethany (například elastomery).

Podstata vynálezu

Předmětem předloženého vynálezu jsou tedy nové zinko-kovové hexakyanokobalové katalyzátory vzorce



kde

M je dvojmocný kov, zvolený ze skupiny zahrnující kadmi-um , rtuť , palladium , platina , vanad , hořčík , vápník , baryum , železo , nikl , mangan , kobalt , cín , olovo , stroncium a měď,

X a Z jsou stejné nebo různé a značí halogenid, hydroxy-skupinu, síranovou skupinu, uhličitánovou skupinu, kyanátovou skupinu, thiokyanátovou skupinu, isokya-nátovou skupinu, isothiokyanátovou skupinu, karboxy-

látovou skupinu, oxalátovou skupinu nebo dusičnanovou skupinu,

L značí organický ligand komplexu, zvolený ze skupiny alkoholů, aldehydů, ketonů, etherů, esterů, amidů, močoviny, nitrilů nebo sulfidů,

v znamená číslo od 0,005 do 2,995,

w je číslo od 0,1 do 10,

x je číslo od 0,01 do 10,

y je číslo od 0,001 do 3,0,

z je číslo od 0,001 do 3,0 a

m a n jsou stejné nebo různé a znamenají číslo 1 nebo 2.

Zvláště výhodné jsou zinko-kovové hexakyanokobaltové katalyzátory ve kterých

M znamená dvojmocný kov ze skupiny zahrnující kadmium, rtuť, palladium, platinu, vanad, vápník nebo baryum,

X a Y znamenají halogenidy, zejména chlor nebo brom,

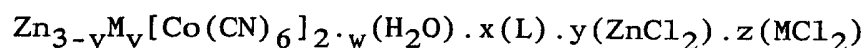
L znamená alkoholy, ketony nebo ethery a

v je číslo od 0,01 do 2,99.

Jako ligandy L s etherovými vazbami přicházejí v úvahu zejména ty sloučeniny, které jsou schopné chelátové

vazby s kovy. Jako ligandy přicházejí v úvahu například: methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, hexanol, oktanol, terc.-butanol, formaldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd, butyraldehyd, i-butyraldehyd, glyoxal, benzaldehyd, tolualdehyd, aceton, methylethylketon, 3-pentanon, 2-pentanon, 2-hexanon, 2,4-pentandion, 2,5-hexandion, 2,4-hexandion, m-dioxan, p-dioxan, trioxymethylen, paraldehyd, diethylether, 1-ethoxypentan, bis(β -chlor-ethyl)ether, bis(β -ethoxy-ethyl)ether, dibutylether, ethylpropylether, bis(β -methoxy-ethyl)ether, dimethoxyethan (Glyme), diethylenglykoldimethylether (Diglyme), triethylenglykoldimethylether, dimethoxymethan, methylpropylether, polyalkylenoxid-polyoly, formamid, acetamid, propionamid, butyramid, valeramid, N,N -dimethylacetamid, amylformiát, ethylformiát, n-hexylformiát, n-propylformiát, ethylethanoát, methylacetát, methylpropionát, triethylenglykoldiacetát, acetonitril, propionitril, butyronitril, dimethylsulfid, diethylsulfid, dibutylsulfid, dipropylsulfid, diamylsulfid, 1,1,3,3-tetramethyl-močovina a 1,1,3,3-tetraethylmočovina.

Výhodné zinko-kovové hexakyanokobaltové katalyzátory jsou takové, které mají vzorec:



kde

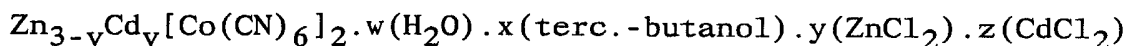
v je rovno 0,005 až 2,999,

w je rovno 0,1 až 10,

x je rovno 0,01 až 10 a

y a z jsou rovny 0,001 až 3.

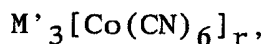
Zvláště výhodný katalyzátor má například vzorec:



s výše uvedeným hodnotami pro v, w, x, y a z.

Dalším předmětem předloženého vynálezu je výroba výše popsaných zinko-kovových hexakyanokobaltových katalyzátorů.

Tyto katalyzátory se získají tak, že se nechá reagovat 1 až 90% hmotn. vodný roztok zinečnaté soli vzorce $\text{Zn}(\text{X})_n$ a soli kovu vzorce $\text{M}(\text{Y})_m$ s 0,5 až 50% hmotn. vodným roztokem kobaltité-kyanidové soli vzorce



kde

r značí číslo 1 nebo 2 a

M' značí alkalický kov nebo kov alkalické zeminy,

za přítomnosti organického ligandu komplexu vzorce L, přičemž se soli $\text{Zn}(\text{X})_n$, $\text{M}(\text{Y})_m$ a kobaltitá sůl kyanidu použijí v takovém množství, aby molární poměr zinku a kovu M ke kobaltu činil 2 : 1 až 10 : 1, ligand komplexu L se použije v takovém množství, aby molární poměr zinku a kovu M k L činil 1 : 100 až 100 : 1, a aby molární poměr zinečnaté soli $\text{Zn}(\text{X})_n$ ke kovové soli $\text{M}(\text{Y})_m$ byl v rozmezí od 500 : 1 do 1 : 500.

Jako alkalické kovy nebo kovy alkalických zemin M'

přicházejí v úvahu sodík, draslík, lithium a vápník, zvláště výhodně draslík.

Význam X, Y a L ve výše uvedených vzorcích byl již výše popsán.

Výhodně se v reakci podle vynálezu použije 5 až 70% roztok zinečnaté soli $(Zn(X)_n)$ a kovové soli $(M(Y)_m)$. Vodný roztok kobaltité soli kyanidu se výhodně použije v koncentraci od 1 do 30 % hmot.

Molární poměr zinku a kovu M ke kobaltu činí výhodně 2,25 : 1 až 8 : 1. Ligand komplexu L se výhodně použije v molárních množstvích 1 : 50 až 50 : 1 vztaženo na zinek a kov M. Molární poměr zinečnaté soli k soli kovu je výhodně v rozmezí od 300 : 1 do 1 : 300.

Jako zinečnatá sůl $Zn(X)_n$ se výhodně použije:

chlorid zinečnatý, bromid zinečnatý, jodid zinečnatý, octan zinečnatý, acetylacetonát zinečnatý, zásaditý uhličitan zinečnatý, fluorid zinečnatý, dusičnan zinečnatý, síran zinečnatý, benzoát zinečnatý, uhličitan zinečnatý, citran zinečnatý, mravenčan zinečnatý, thiokyanát zinečnaný. Zvláště výhodně jsou chlorid zinečnatý a bromid zinečnatý. Rovněž se mohou použít směsi různých zinečnatých solí.

Jako sůl kovu $M(Y)_m$ se výhodně použije:

chlorid kademnatý, chlorid rtuťnatý, chlorid palladnatý, chlorid platnatý, chlorid vanadnatý, chlorid vápenatý, chlorid barnatý, dusičnan barnatý, bromid vápenatý, mravenčan vápenatý, jodid vápenatý, šťavelan vápenatý, propio-

nát vápenatý, octan vápenatý, bromid vápenatý, jodid vápenatý, bromid kademnatý, jodid kademnatý, síran kademnatý, octan palladnatý, dusičnan palladnatý, octan rtuťnatý, dusičnan rtuťnatý, chlorid hořečnatý, chlorid manganatý, síran železnatý, octan železnatý, bromid železnatý, chlorid železnatý, jodid železnatý, dusičnan železnatý, thiokyanát železnatý, chlorid kobaltnatý, bromid kobaltnatý, octan kobaltnatý, jodid kobaltnatý, dusičnan kobaltnatý, síran kobaltnatý, chlorid nikelnatý, bromid nikelnatý, jodid nikelnatý, dusičnan nikelnatý, síran nikelnatý, chlorid strontnatý, chlorid měďnatý, nebo chlorid olovnatý. Zvláště výhodné jsou halogenidy kovů, zejména chloridy a bromidy. Rovněž se mohou použít směsi různých kovových solí. Jako kobaltité kyanidové soli o vzorci $M_3[Co(CN)_6]_x$ se výhodně použijí hexakyanokobaltitan lithný, hexakyanokobaltitan sodný, hexakyanokobaltitan draselný, nebo hexakyanokobaltát vápenatý. Zvláště výhodná je hexakyanokobaltitan draselný.

Rovněž se mohou použít směsi různých kobaltitokyanidových solí.

Jako ligandy komplexu L se v reakci podle vynálezu používají alkoholy, ketony a ethery uvedené dříve jako zvláště výhodné látky. Ligandy se mohou použít jednotlivě nebo v kombinaci.

Výroba katalyzátorů podle vynálezu probíhá smícháním obou vodných roztoků prve jmenovaných solí kovů při teplotě v rozmezí 10 °C až 80 °C, výhodně 20 °C až 60 °C. Při tom se buď může vodný roztok prve jmenované zinečnaté soli $Zn(X)_m$ a soli kovu $M(Y)_m$ přidat k vodnému roztoku kobaltitokyanidové soli. V podstatě je také možné přidat roztok kobaltitokyanidové soli k vodnému roztoku zinečnaté a ko-

vové soli.

Při způsobu podle vynálezu se ukázalo jako obzvláště výhodné, když se oba vodné roztoky vzájemně intenzivně smíchají. Dále může být výhodné, když se vodný roztok kobaltitokyanidové soli před smícháním s kombinovanými vodnými roztoky zinečnaté soli a soli kovu ještě vede přes sloupec iontoměniče s yselým iontoměničem (forma H).

Po smíchání obou vodných roztoků vypadne směsný zinko-kovový hexakyanokobaltový katalyzátor. Vypadlý katalyzátor se pak zprauje jedním nebo více ligandy komplexu L.

Je samozřejmě také možné, přidat organické ligandy L k vodným roztokům výše uvedených solí kovů, nebo přidat organické ligandy k suspenzi, získané po smíchání vodných roztoků solí kovů.

Postup pro výrobu nových zinko-kovových hexakyanokobaltových katalyzátorů podle vynálezu je v podstatě znám a je například podrobně popsán v dříve uvedeném současném stavu techniky.

Pro zvýšení aktivity katalyzátorů dle vynálezu je výhodné katalyzátor, získaný například filtrací nebo odstředěním, zpracovat ještě vodou, nebo dříve uvedeným organickým ligandem, popřípadě za přítomnosti vody. Takovým způsobem se mohou například z katalyzátoru podle vynálezu odstranit ve vodě rozpustné vedlejší produkty, jako je chlorid draselný, které negativně ovlivňují polyadiční reakci.

Katalyzátor, zpracovaný vodou a/nebo odpovídajícími organickými ligandy se pak, případně po zpráškování, suší při

teplotách v rozmezí 20 °C až 100 °C a při tlacích v rozmezí 10 Pa až normální tlak (0,1013 MPa)

Dalším předmětem předloženého vynálezu je použití zinko-kovového hexakyanokobaltového katalyzátoru podle předloženého vynálezu k výrobě polyetherpolyolů polyadici alkylenoxidů na aktivní vodíkové atomy ve startovacích sloučeninách. Jako alkylenoxidy se výhodně používají ethylenoxid, propylenoxid, butylenoxid, jakož i jejich směsi. Výstavba polyetherových řetězců alkoxyací se může provést například jen s jedním monomerním epoxidem, nebo též statisticky nebo blokově se dvěma nebo třemi různými monomerními epoxidy. Podrobnější údaje jsou popsány v "*Ullmanns Encyklopädie der industriellen Chemie*", vydání v angličtině, 1992, Band A21, s. 670-671.

Jako startovací sloučeniny s aktivními atomy vodíku se používají sloučeniny s molekulovými hmotnostmi od 18 do 2 000 a s 1 až 8 hydroxylovými skupinami. Například je možno uvést : ethylenglykol, diethylglykol, 1,2-propylenglykol, 1,4-butandiol, hexamethylenglykol, bisfenol A, trimethylolpropan, glycerol, pentaerythrit, sorbit, třtinový cukr, odbourané škroby a voda.

Výhodně se použijí takové startovací sloučeniny, obsahující aktivní atomy vodíku, které byly vyrobeny například konvenční alkalickou katalýzou z výše uvedených nízkomolekulárních startérů a představují oligomerní produkty alkoxylace s molekulárními hmotnostmi od 200 do 2 000.

Polyadice alkylenoxidů na startovací sloučeniny, obsahující aktivní atomy vodíku, katalyzovaná pomocí katalyzátorů podle vynálezu, probíhá obecně při teplotách v rozmezí 20 °C

až 200 °C , výhodně v rozmezí 40 °C až 180 °C , obzvláště při teplotách od 50 °C do 150 °C . Reakce se může provádět při normálním tlaku nebo při tlacích od 0 do 2,0 MPa (absolutních). Polyadice může probíhat v substanci nebo v inertním organickém rozpouštědle, jako je toluen a/nebo tetrahydrofuran. Množství rozpouštědla činí obvykle 10 až 30 % hmotnostních, vztaženo na množství vyráběného polyetherpolyolu.

Koncentrace katalyzátoru se volí tak, aby za uvedených reakčních podmínek bylo možné dobré zvládnutí polyadiční reakce. Koncentrace katalyzátoru leží obecně v rozmezí od 0,0005 % hmotnostních do 1 % hmotnostního, výhodně v rozmezí od 0,001 do 0,1 % hmotnostních, vztaženo na množství vyráběného polyetherpolyolu.

Reakční doby pro polyadici leží v rozmezí od několika minut do více dnů, výhodně činí několik hodin.

Molekulové hmotnosti polyetherpolyolů, vyrobených způsobem podle vynálezu, jsou v rozmezí od 500 do 100 000 g/mol, výhodně v rozmezí od 1 000 do 50 000 g/mol, obzvláště v rozmezí od 2 000 do 20 000 g/mol.

Polyadice se může provádět kontinuálním, dávkovým, nebo polodávkovým postupem.

Katalyzátory podle vynálezu obecně potřebují indukční periodu od několika minut do více hodin.

Pomocí nových katalyzátorů podle vynálezu se indukční perioda zkracuje o asi 30 % ve srovnání s dosud známými katalyzátory DMC. Rozdělení molekulových hmotností M_w/M_n

polyetherpolyolů, vyrobených pomocí katalyzátorů podle vynálezu, činí asi 1,01 až 1,07 a je tedy zmačmě užší, než rozdělení molekulových hmotností polyetherpolyolů, vyrobených pomocí dosud známých katalyzátorů (viz příklady provedení).

Příklady provedení vynálezu

Příprava katalyzátoru

Srovnávací příklad 1

Výroba zinečnatého hexakyanokobaltitanového DMC katalyzátoru s terc.-butanolem jako organickým ligandem komplexu (katalyzátor A, syntéza podle JP 4 145 123)

Roztok 10 g (73,3 mMol) chloridu zinečnatého v 15 ml destilované vody se za silného míchání přidává k roztoku 4 g (12 mMol) hexakyanokobaltitanu draselného v 75 ml destilované vody. Bezprostředně poté se k vytvořené suspenzi pomalu přidává směs 50 ml terc.-butanolu a 50 ml destilované vody a pak se 10 minut míchá. Pevná látka se oddělí filtrací, pak se míchá 10 minut se 125 ml směsí terc.-butanolu a destilované vody (70/30; obj.{obj.}) a znovu filtruje. Pak se ještě jednou promývá 10 minut se 125 ml terc. butanolu. Po filtraci se katalyzátor suší při 50 °C a za normálního tlaku až do konstantní hmotnost.

Výtěžek usušeného práškového katalyzátoru: 3,08 g

Elementární analýza: kobalt = 13,6 %, zinek = 27,35 %

Příklad 2

Výroba zinko-kadmiového hexakyanokobalového katalyzátoru s terc.-butanolem jako organickým ligandem komplexu (katalyzátor B)

K roztoku 4 g (12 mMol) hexakyanokobaltitanu draselného v 75 ml destilované vody se za silného míchání přidává roztok 9 g (66 mMol) chloridu zinečnatého a 1,34 g (7,3 mMol) chloridu kademnatého v 15 ml destilované vody. Ihned potom se k vytvořené suspenzi pomalu přidává směs 50 ml terc.-butanolu a 50 ml destilované vody a na to se 10 minut míchá.

Pevná látka se oddělí filtrací, pak se míchá 10 minut se 125 ml směsí terc.-butanolu a destilované vody (7%/30; obj./obj.) a znovu filtruje. Nakonec se ještě jednou promývá 10 minut se 125 ml terc.-butanolu. Po filtraci se katalyzátor suší při 50 °C a za normálního tlaku až do konstantní hmotnosti.

Výtěžek usušeného práškového katalyzátoru : 2,83 g
Elementární analýza: kobalt = 11,8 %; zinek = 22,9 %;
kadmium = 0,9 %

Příklad 3

Výroba zinko-kadkadmiového hexakyanokobaltového katalyzátoru s terc.-butanolem jako organickým ligandem komplexu a se 7,1 % kadmia (katalyzátor C).

Postupuje se jako v příkladu 2, avšak s přidáním roztoku 7 g (51,3 mMol) chloridu zinečnatého a 4,0 g (22 mMol)

chloridu kademnatého v 15 ml destilované vody.

Výtěžek sušeného práškového katalyzátoru : 3,32 g
Elementární analýza: kobalt = 16,5 %; zinek = 25,2 %
kadmium = 7,1 %

Výroba polyetherpolyolů

Provedení všeobecně

Do tlakového reaktoru o objemu 500 ml se předložilo 50 g polypropylenglykolového startéru (molekulová hmotnost 1 000 g/mol) a 20 mg katalyzátoru (100 ppm, vztaženo na množství vyráběného polyolu) pod ochranným plynem (argon) a za míchání se zahřálo na 105 °C . Pak se najednou přidal propylenoxid (asi 5 g), až tlak vzrostl na 0,25 MPa (absolutně). Další propylenoxid se přidával teprve tehdy, když se v reaktoru pozoroval zrychlený pokles tlaku. Tento zrychlený pokles tlaku ukázal, že se katalyzátor aktivoval. Pak se kontinuálně přidával zbývající propylenoxid (145 g) za konstantního tlaku 0,25 MPa (absolutních). Po úplném dodání propylenoxidu a po době doreagování 5 hodin při 105 °C se při 90 °C oddestilovaly těkavé podíly (100 Pa) a potom se ochladilo na teplotu místnosti.

Získané polyetherpolyoly se charakterizovaly pomocí zjištění hydroxylových čísel, obsahu dvojných vazeb, jakož i středních molekulových hmotností a rozdělení molekulové hmotnosti M_w/M_n (MALDI-TOF-MS).

Periody indukce se stanovily pomocí křivek času a přeměny (spotřeba propylenoxidu [g] proti reakčnímu času [min])

z průsečíku tangenty na nejstrmějším bodě křivky času a přeměny s prodlouženou základní linií křivky.

Srovnávací příklad 4

Výroba polyetherpolyolu pomocí katalyzátoru A (100 ppm)

Indukční perioda:	290 min.
Polyetherpolyol: OH číslo (mg KOH/g):	28,5
obsah dvojných vazeb (mMol/kg):	6
M_n :	3 426
M_w/M_n :	1,12

Příklad 5

Výroba polyetherpolyolů pomocí katalyzátoru B (100 ppm)

Indukční perioda:	240 min.
Polyetherpolyol: OH číslo (mg KOH/g):	28,0
obsah dvojných vazeb (mMol/kg):	7
M_n :	3 426
M_w/M_n :	1,03

Příklad 6

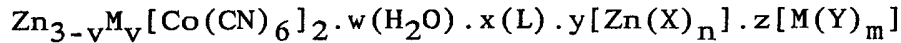
Výroba polyetherpolyolů pomocí katalyzátoru C (100 ppm)

Indukční perioda:	195 min.
Polyetherpolyol: OH číslo (mg KOH/g):	29,3
obsah dvojných vazeb (mMol/kg):	8
M_n :	3 324
M_w/M_n :	1,06

Porovnání příkladů 5,6 se srovnávacím příkladem 5 ukazuje, že při výrobě polyetherpolyolů pomocí zinko-kovových hexakyanokobaltových katalyzátorů podle vynálezu ve srovnání s katalýzou pomocí zinko-hexakyanokobaltových katalyzátorů DMC dochází ke značně zredukovaným indukčním periodám a že rozdělení molekulových hmotností polyolů, vyrobených způsobem podle vynálezu, je podstatně užší než u odpovídajících polyolů vyrobených pomocí zinko-hexakyanokobaltové katalýzy.

Patentové nároky

1. Zinko-kovový hexakyanokobaltový katalyzátor vzorce



kde

M je dvojmocný kov, zvolený ze skupiny zahrnující kadmi-
um , rtuť , palladium , platina , vanad , hořčík ,
vápník , baryum , železo , nikl , mangan , kobalt ,
cín , olovo , stroncium a měď,

X a Z jsou stejné nebo různé a značí halogenid, hydroxy-
skupinu, síranovou skupinu, uhličitanovou skupinu,
kyanátovou skupinu, thiokyanátovou skupinu, isokya-
nátovou skupinu, isothiokyanátovou skupinu, karboxy-
látovou skupinu, oxalátovou skupinu nebo dusičnanovou
skupinu,

L značí organický ligand komplexu, zvolený ze skupiny
alkoholů, aldehydů, ketonů, etherů, esterů, amidů,
močoviny, nitrilů nebo sulfidů,

v znamená číslo od 0,005 do 2,995,

w je číslo od 0,1 do 10,

x je číslo od 0,01 do 10,

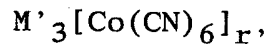
y je číslo od 0,001 do 3,0,

z je číslo od 0,001 do 3,0 a

m a n jsou stejné nebo různé a znamenají číslo 1 nebo 2.

2. Způsob výroby zinko-kovových hexakyanokobaltových katalyzátorů podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se nechá reagovat 1 až 90% hmotn. vodný roztok zinečnaté soli vzorce $Zn(X)_n$ a soli kovu vzorce $M(Y)_m$ s 0,5 až 50% hmotn. vodným roztokem kobaltité-kyanidové soli vzorce



kde

r značí číslo 1 nebo 2 a

M' značí alkalický kov nebo kov alkalické zeminy,

za přítomnosti organického ligandu komplexu vzorce L , přičemž se soli $Zn(X)_n$, $M(Y)_m$ a kobaltitá sůl kyanidu použijí v takovém množství, aby molární poměr zinku a kovu M ke kobaltu činil 2 : 1 až 10 : 1, ligand komplexu L se použije v takovém množství, aby molární poměr zinku a kovu M k L činil 1 : 100 až 100 : 1, a aby molární poměr zinečnaté soli $Zn(X)_n$ ke kovové soli $M(Y)_m$ byl v rozmezí od 500 : 1 do 1 : 500 .

3. Použití zinko-kovových hexakyanokobaltových katalyzátorů podle nároku 1 k výrobě polyetherpolyolů.