HU 0002208 36 B1

(19) Országkód

HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

MAGYAR SZABADALMI HIVATAL

# SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

220 836 B1

(21) A bejelentés ügyszáma: P 96 02014
(22) A bejelentés napja: 1996. 07. 24.
(30) Elsőbbségi adatok:
08/505,938 1995. 07. 24. US

(51) Int. Cl.[7]

C 08 G 59/68
B 01 J 23/00
B 01 J 27/26
B 01 J 31/00

(40) A közzététel napja: 1997. 06. 30.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 2002. 06. 28.

(72) Feltalálók:
Bowman, Paul T., Hurricane, West Virginia (US)
Hinney, Harry R., Cross Lanes, West Virginia (US)
Le-Khac, Bi, West Chester, Pennsylvania (US)

(73) Szabadalmas:
Arco Chemical Technology L. P., Greenville, Delaware (US)

(74) Képviselő:
Schläfer László, DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft., Budapest

## (54) Nagy hatású kettős fémcianidkomplex kristályos katalizátorok

KIVONAT

A találmány szerinti kettős fémcianidkomplex kristályos katalizátor egy kettős fémcianid-vegyületet, egy szerves komplexképző szert és egy fémsót tartalmaz, ahol a katalizátor legfeljebb 0,2 mol fémsót tartalmaz 1 mol kettős fémcianid-vegyületre vonatkoztatva, és hatékonyan polimerizálja a propilén-oxidot legalább 3 g PO/perc sebességgel, a kész polimer tömegére vonatkoztatva 100 ppm katalizátor és 105 °C hőmérséklet alkalmazása mellett.

A találmány kiterjed a nagy hatású kettős fémcianidkomplex kristályos katalizátor előállítására és epoxidpolimer előállítására a találmány szerinti katalizátor alkalmazásával.

HU 220 836 B1

A találmány tárgya kettős fémcianid- (az angol „double metal cyanide" kifejezés alapján rövidítve DMC) komplex kristályos katalizátor, amely epoxid polimerizálására alkalmazható. A katalizátor szokatlanul kevés fémsót tartalmaz, és nagy aktivitással rendelkezik. A találmány kiterjed a katalizátor előállítására, valamint epoxidpolimer előállításához történő alkalmazására. A katalizátorral kapott poliéter poliol termékek rendkívül alacsony telítetlenséget mutatnak.

A kettős fémcianid (DMC)-vegyületek közismert katalizátorok, amelyek epoxidpolimerizáláshoz használhatók. A katalizátorok nagy aktivitással rendelkeznek, és a bázikus (kálium-hidroxid)-katalizátorral előállított hasonló poliolokhoz képest kevesebb telítetlenséget mutató poliéter poliolokat eredményeznek. A szokásos DMC-katalizátorok előállításához egy fémsó és egy fémcianidsó vizes oldatát reagáltatják, és így DMC-vegyület csapadékát kapják. A katalizátor különböző polimerek, így poliéterek, poliészterek és poliéter-észter poliolok előállítására alkalmazhatók. A legtöbb poliol különböző poliuretánbevonat, elasztomer, szigetelőanyag, hab és ragasztószer előállításához használható.

A DMC-katalizátorokat általában kis móltömegű szerves komplexképző szer, így éter, például dimetoxi-etán (glim) vagy diglim jelenlétében állítják elő. A komplexképző szer előnyösen befolyásolja a katalizátor aktivitását az epoxidpolimerizálás során. Komplexképző szerként ismertek továbbá az alkoholok, ketonok, észterek, amidok, karbamidok, és hasonló vegyületek. Így például, lényegében amorf DMC-katalizátor állítható elő komplexképző szerként vízben oldható alifás alkohol, így terc-butil-alkohol alkalmazásával (EP 0.654.302 számú irat). A DMC-katalizátorok előállításához általában cink-klorid és kálium-hexacianokobaltát vizes oldatát reagáltatják. A kapott cink-hexaciano-kobaltát-csapadékot szerves komplexképző szerrel kezelik. A kapott katalizátor általános képlete:
$Zn_3[Co(CN)_6]_2.xZnCl_2.yH_2O.z$komplexképző szer.

A DMC-katalizátorok előállításához a fémsót feleslegben alkalmazzák a fémcianidsó mennyiségére vonatkoztatva (US 3.427.256, US 3.278.457 és US 3.941.849 számú irat). Az US 5.158.922 számú irat szerint javított, könnyen szűrhető DMC-katalizátor állítható elő a reagensek adagolási sorrendjének, a reakcióhőmérséklet és a reagensek sztöchiometrikus arányának szabályozásával. Az irat szerint a fémsót legalább mintegy 100% sztöchiometriai feleslegben kell alkalmazni a fémcianidsóra vonatkoztatva. Így a fent említett példában legalább mintegy 3 mol cink-kloridot alkalmaznak 1 mol kálium-hexaciano-kobaltáthoz. Az idézett irat példáiban szerves komplexképző szerként dimetoxi-etánt alkalmaznak. A kapott cink-hexaciano-kobaltát-katalizátorban a cink-klorid/cink-hexaciano-kobaltát mólarány általában mintegy 0,6 vagy ennél nagyobb. Az US 5.158.922 számú irat szerinti katalizátorban a fémsó mennyisége 0,2 mol 1 mol DMC-vegyületre vonatkoztatva.

Az US 5.158.922 számú iratban ismertetett megoldás (a cink-klorid nagy feleslege) jól működik dimetoxi-etánban, de kevésbé kielégítő más komplexképző szernél, például terc-butil-alkoholnál. Ha terc-butil-alkoholt alkalmazunk, a katalizátorcsapadék gélesedik, és nehezen izolálható. Emellett, az ilyen katalizátorok aktivitása epoxidpolimerizálásnál nagyobb a kálium-hidroxid-katalizátor aktivitásánál, de nem éri el a kívánt mértéket. Az irat szerint komplexképző szerként dimetoxi-etánnal előállított katalizátor propilén-oxid-polimerizáló hatása percenként legfeljebb mintegy 2 g propilén-oxid a kész poliolra vonatkoztatva 100 ppm katalizátor alkalmazása és 105 °C hőmérséklet mellett.

Az EP 0.654.302 számú irat lényegében amorf DMC-katalizátort ismertet. Az ilyen katalizátor előnyösen előállítható komplexképző szerként vízben oldható alifás alkohol, így terc-butil-alkohol alkalmazásával. A fémsót feleslegben alkalmazzák a katalizátor előállításához. Az iratban említett cink-hexaciano-kobaltát-katalizátor több, mint 0,2 mol fémsót tartalmaz 1 mol cink-hexaciano-kobaltátra vonatkoztatva. A fémsó mennyisége általában több mint 0,5 mol 1 mol cink-hexaciano-kobaltátra vonatkoztatva. A röntgendiffrakciós minta szerint a katalizátor lényegében amorf, vagyis a por röntgendiffrakciós mintában lényegében hiányoznak az éles vonalak (lásd az 5. ábrát). Az EP 0.654.302 számú iratban ismertetett katalizátor propilén-oxid polimerizálása során nagyobb aktivitást mutat, mint a korábban ismert katalizátorok. Polimerizáló hatása például percenként mintegy 3 g propilén-oxid 100 ppm katalizátor alkalmazása mellett.

Szükség van javított kettős fémcianid-katalizátorok kidolgozására, amelyek könnyen előállíthatók és izolálhatók, és epoxidpolimerizálásnál kiváló aktivitással rendelkeznek. Az ilyen katalizátorral előállított poliéter poliol előnyösen szűk móltömegeloszlást és kismértékű telítetlenséget mutat.

A találmány tárgya tehát kettős fémcianidkomplex kristályos katalizátor, amely egy kettős fémcianid-vegyületet, egy szerves komplexképző szert és egy fémsót tartalmaz, ahol a fémsó mennyisége legfeljebb mintegy 0,2 mol 1 mol kettős fémcianid-vegyületre vonatkoztatva.

A találmány szerinti katalizátor előnyösen alkalmazható epoxidok polimerizálására. A katalizátor nagy aktivitással rendelkezik, és lényegében kristályos. Más DMC-katalizátorokhoz hasonlóan a találmány szerinti komplex előállítható egy fémsó és egy fémcianid vizes oldatának reagáltatásával szerves komplexképző szer jelenlétében. A fémsót feleslegben alkalmazzuk a fémcianidsóra vonatkoztatva, és a kapott DMC-komplex tartalmazza a fémsó egy részét. A korábban ismert katalizátorokkal ellentétben a találmány szerinti katalizátor legfeljebb mintegy 0,2 mol fémsót tartalmaz 1 mol DMC-vegyületre vonatkoztatva.

Az ismert, lényegében amorf DMC-katalizátorokkal (EP 0.654.302 számú irat) ellentétben a találmány szerinti katalizátor por röntgendiffrakciós mintája éles vonalakat tartalmaz (lásd 2. és 3. ábrát). Meglepő módon a találmány szerinti kristályos katalizátor kiváló aktivitást mutat epoxidok polimerizálásánál (percenként

több mint 3 g propilén-oxid 100 ppm katalizátor alkalmazása mellett). A katalizátor aktivitása lényegesen nagyobb, mint a szokásos kálium-hidroxid-katalizátor aktivitása, és nagyobb, mint a szokásos DMC-katalizátorok (például US 5.158.922 számú irat) aktivitása. Az ismert katalizátorok közül ilyen nagy aktivitással csak az EP 0.654.302 számú iratban ismertetett, lényegében amorf katalizátor rendelkezik. A találmány szerinti katalizátorral előállított poliol meglepően alacsony, általában legfeljebb 0,006 milliekvivalens/g telítetlenséget mutat.

A találmány kiterjed a katalizátor előállítására. Az egyik módszer szerint a katalizátort felesleges mennyiségű fémsó alkalmazásával állítjuk elő, de a felesleg kisebb, mint a fémcianidsó mennyiségére vonatkoztatott 100% sztöchiometriai felesleg. A kapott katalizátor legfeljebb mintegy 0,2 mol fémsót tartalmaz 1 mol DMC-vegyületre vonatkoztatva. A másik módszer során nagyobb feleslegben alkalmazzuk a fémsót, de a kapott katalizátort víz és szerves komplexképző szer elegyével mossuk, és így a kapott DMC-katalizátor legfeljebb mintegy 0,2 mol fémsót tartalmaz 1 mol DMC-vegyületre vonatkoztatva.

Az 1. ábra a propilén-oxid (PO)-fogyasztást ábrázolja az idő függvényében a találmány szerinti katalizátor 100 ppm mennyiségben történő alkalmazásával végzett polimerizációs reakcióban. A reakciós rátát a görbe meredekségéből számoljuk.

A 2–5. ábrák különböző cink-hexaciano-kobaltát-katalizátorok por röntgendiffrakciós mintáját mutatják. Az ábrákat később részletesen ismertetjük.

A találmány szerinti DMC-katalizátorok általában hasonlítanak az ismert katalizátorokhoz, de viszonylag kis mennyiségű fémsót tartalmaznak. A találmány szerinti katalizátorok egy vízben oldódó fémsó és egy vízben oldódó fémcianidsó reakciótermékei. A vízben oldódó fémsó előnyösen az

$$M(X)_n$$

általános képlettel ábrázolható, ahol

M jelentése 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) és Cr(III).

M előnyös jelentése Zn(II), Fe(II), Co(II) és Ni(II).

A képletben

X jelentése előnyösen halogenidion, hidroxidion, szulfátion, karbonátion, cianidion, oxalátion, tiocianátion, izocianátion, izotiocianátion, karboxilátion és nitrátion.

n értéke 1–3, és megfelel M vegyértékének.

Az előnyös fémsókra példaként említhető a cink-klorid, cink-bromid, cink-acetát, cink-acetonil-acetát, cink-benzoát, cink-nitrát, vas(II)-szulfát, vas(II)-bromid, kobalt(II)-klorid, kobalt(II)-tiocianát, nikkel(II)-formiát, nikkel(II)-nitrát és ezek elegyei. Különösen előnyös a cinkhalogenid.

A találmány szerinti kettős fémcianid-vegyület előállításához alkalmazható vízben oldódó fémcianidsó az

$$(Y)_aM'(CN)_b(A)_c$$

általános képlettel ábrázolható, ahol

M' jelentése 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) és V(V).

M' előnyös jelentése Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) és Ni(II).

A vízben oldható fémcianidsó egy vagy több fenti fémet tartalmaz. A képletben

Y jelentése alkálifémion vagy alkáliföldfém-ion,

A jelentése halogenidion, hidroxidion, szulfátion, karbonátion, cianidion, oxalátion, tiocianátion, izocianátion, izotiocianátion, karboxilátion és nitrátion,

a és b értéke 1 vagy ennél nagyobb szám, ahol az a, b és c töltések összege megegyezik M' töltésével.

Az előnyös vízben oldódó fémcianidsókra példaként említhető a kálium-hexaciano-kobaltát(III), kálium-hexaciano-ferrát(II), kálium-hexaciano-ferrát(III), kalcium-hexaciano-kobaltát(III) és lítium-hexaciano-irridát(III).

A találmány szerint alkalmazható kettős fémcianid-vegyületekre példaként említhető a cink-hexaciano-kobaltát(III), cink-hexaciano-ferrát(III), cink-hexaciano-ferrát(II), nikkel(II)-hexaciano-ferrát(II), kobalt(II)-hexaciano-kobaltát(III) és hasonló vegyületek. További megfelelő kettős fémcianid-vegyületeket ismertet az US 5.158.922 számú irat.

A találmány szerinti katalizátort komplexképző szer jelenlétében állítjuk elő. Komplexképző szerként előnyösen alkalmazhatók a vízben viszonylag oldódó vegyületek. Megfelelő komplexképző szereket ismertet például az US 5.158.922 számú irat. A komplexképző szert a katalizátor előállítása során vagy közvetlenül a katalizátor kicsapása után adagoljuk. Mint említettük, fontos momentum, hogy a komplexképző szert milyen módon adagoljuk a DMC-komplexhez. A komplexképző szert általában feleslegben használjuk. Komplexképző szerként előnyösen alkalmazhatók a vízben oldódó, heteroatomot tartalmazó szerves vegyületek, amelyek a kettős fémcianid-vegyülettel komplexet képeznek. Az ilyen komplexképző szerekre példaként említhetők az alkoholok, aldehidek, ketonok, éterek, észterek, amidok, karbamidok, nitrilek, szulfidok és ezek elegyei. Komplexképző szerként előnyösen alkalmazhatók a vízben oldódó alifás alkoholok, így etanol, izopropil-alkohol, n-butil-alkohol, izobutil-alkohol, szek-butil-alkohol, és terc-butil-alkohol, ezen belül elsősorban a terc-butil-alkohol.

Epoxidpolimerizálásra alkalmas DMC-vegyületek szokásos előállítását részletesen ismerteti az US 5.158.922, US 4.843.054, US 4.477.589, US 3.427.335, US 3.427.334, US 3.427.256, US 3.278.457, US 3.941.849 és JP 4.145.123 számú irat.

A találmány szerinti katalizátor eltér az ismert DMC-katalizátoroktól, mivel viszonylag kis mennyiségű fémsót tartalmaz. A találmány szerinti katalizátor tartalmaz fémsót, de ennek mennyisége legfeljebb mintegy 0,2 mol 1 mol DMC-vegyületre vonatkoztatva. A találmány szerinti katalizátor előnyösen legfeljebb mintegy 0,15 mol, különösen előnyösen legfeljebb

mintegy 0,1 mol fémsót tartalmaz 1 mol DMC-vegyületre vonatkoztatva.

A fémsó nélküli DMC-komplex epoxidpolimerizációs katalizátorként inaktív. Ez azt jelenti, hogy a katalizátor előállítása során bizonyos mennyiségű fémsót a katalizátorban kell hagyni. A katalizátor vízzel történő túlzott mosása dezaktiválhatja a DMC-katalizátort az összes fémsókomponens eltávolítása miatt, még akkor is, ha a katalizátor előállítása során a fémsót feleslegben alkalmaztuk. A szokásos módon nagy feleslegű fémsóval előállított DMC-katalizátorok több mint 0,2 mol, általában több mint 0,5 mol fémsót tartalmaznak 1 mol DMC-vegyületre vonatkoztatva.

A találmány szerinti katalizátor lényegében kristályos. Por röntgendiffrakciós analízise szerint ezek a katalizátorok főként éles vonalakat mutatnak, ami arra utal, hogy a kristályosság viszonylag nagymértékű (lásd a 2. és 3. ábrát). Érdekes módon a komplexképző szer nélkül előállított cink-hexaciano-kobaltát-dodekahidrát szintén erősen kristályos (lásd a 4. ábrát), de epoxidok polimerizálása során inaktív.

Az EP 0.654.302 számú irat nagy hatású DMC-katalizátort ismertet, amely a röntgendiffrakciós analízis szerint lényegében amorf (lásd az 5. ábrát). Ez a katalizátor sokkal nagyobb aktivitással rendelkezik, mint a korábban ismert DMC-katalizátorok. A kapott katalizátor propilén-oxid-polimerizáló hatása percenként nagyobb, mint mintegy 3 g propilén-oxid a kész poliéterre vonatkoztatva 100 ppm katalizátor alkalmazása és 105 °C hőmérséklet mellett. Olyan katalizátor korábban nem volt ismert, amely egyszerre rendelkezik nagymértékű kristályossággal és nagy aktivitással.

Meglepő módon azt találtuk, hogy ha a katalizátor előállítása során kis mennyiségű fémhalogenidet hagyunk a katalizátorban, akkor a kapott katalizátor nagymértékű kristályosságot mutat, és propilén-oxid-polimerizáló hatása percenként nagyobb, mint mintegy 3 g propilén-oxid a kész poliéterre vonatkoztatva 100 ppm katalizátor alkalmazása és 105 °C hőmérséklet mellett. Így például, a találmány szerint előállított cink-hexaciano-kobaltát-katalizátor a kloridtartalom elemanalízissel történő mérése alapján mintegy 0,07–0,18 mol cink-kloridot tartalmaz 1 mol cink-hexaciano-kobaltátra vonatkoztatva. A katalizátor lényegében kristályos por röntgendiffrakciós mintát mutat, ahol a jelek mintegy 6,1, 5,9, 5,1, 4,2, 3,8, 3,6, 2,5 és 2,3 Angström-értéknél jelentkeznek (d távolság). A 2. és 3. ábra a találmány szerinti katalizátor por röntgendiffrakciós mintáját mutatja.

A nagy aktivitás mellett a találmány szerinti katalizátor olyan poliéter poliol terméket eredményez, amely rendkívül alacsony telítetlenséget mutat. Az alacsony telítetlenségi fokú poliolokról közismert, hogy előnyösen alkalmazhatók kiemelkedő fizikai tulajdonságokkal rendelkező poliuretánok előállításához. A találmány szerinti katalizátorral legfeljebb mintegy 0,004 milliekvivalens/g telítetlenséget mutató poliéter poliolok állíthatók elő.

A találmány kiterjed a nagy hatású DMC-komplex-katalizátor előállítására. A találmány szerinti katalizátor előállításához alkalmazott módszerek általában hasonlítanak az EP 0.654.302 számú iratban ismertetett nagy hatású, lényegében amorf katalizátor előállítására. Az irat szerint a lényegében amorf DMC-katalizátort úgy állítják elő, hogy

1. a fémsó és a fémcianidsó vizes oldatát szerves komplexképző szer jelenlétében egyesítik és reagáltatják, általában homogenizálás, nagy nyíróerejű vagy ütköztetett keverés közben, vagy
2. a fémsó és a fémcianidsó vizes oldatát szerves komplexképző szer jelenlétében reagáltatják, ahol az egyik vagy mindkét reagens oldata tartalmazza a komplexképző szert.

A második módszer (a szerves komplexképző szer jelen van a fémsó és a fémcianidsó reagáltatása előtt) alkalmazása esetén lényegében amorf katalizátor előállításához nincs szükség a reagensek keverésére.

A találmány szerinti megoldások kismértékben eltérnek az ismert megoldásoktól, és ennek hatására meglepő módon lényegében kristályos DMC-katalizátor keletkezik. A találmány szerinti megoldással olyan katalizátor állítható elő, amely viszonylag kis mennyiségű fémsót tartalmaz az ismert, lényegében amorf katalizátorokhoz viszonyítva.

A találmány szerinti katalizátor előállítására alkalmas egyik megoldás szerint, a lényegében amorf katalizátor előállítására alkalmas eljárást követjük, de kevesebb mennyiségű fémsót alkalmazunk (lásd a 3. példát és 3. ábrát). Az ismert eljárásoknál a fémsót nagy feleslegben használják. A találmány szerinti megoldásnál a fémsót feleslegben használjuk, de ez a felesleg kisebb, mint a fémcianidsó mennyiségéhez viszonyított 100% sztöchiometriai felesleg. A kapott katalizátor legfeljebb mintegy 0,2 mol fémsót tartalmaz 1 mol DMC-vegyületre vonatkoztatva. (Az ismert katalizátorok legalább mintegy 0,5 mol fémsót tartalmaznak 1 mol DMC-vegyületre vonatkoztatva.)

A találmány szerinti katalizátor előállításának egy másik módszere a lényegében amorf katalizátor előállítására alkalmas eljárást követi, de módosítjuk a mosási lépést (lásd az 1. és 2. példát és 2. ábrát). Ennél a megoldásnál először reagáltatjuk a fémsó és a fémcianid vizes oldatát a szerves komplexképző szer jelenlétében, majd a kapott katalizátorcsapadékot mossuk. A lényegében amorf katalizátor előállításához hasonlóan a reagenseket vagy alaposan elkeverjük, vagy a szerves komplexképző szer az egyik vagy mindkét reagens oldatában már a reagáltatás előtt jelen van. A fémsót feleslegben alkalmazzuk a fémcianidsó mennyiségére vonatkoztatva, és ez a felesleg lehet nagy vagy kicsi. Az ismert megoldásoktól eltérően, a katalizátorcsapadékot víz és szerves komplexképző szer elegyével mossuk, és így 1 mol DMC-vegyületre vonatkoztatva legfeljebb mintegy 0,2 mol fémsót tartalmazó nagy hatású DMC-komplex-katalizátort alakítunk ki.

A katalizátor 1 mol DMC-vegyületre vonatkoztatott maradék fémsótartalmának mintegy 0,2 mol érték alá történő csökkentéséhez szükséges mosófolyadék mennyisége és típusa különböző faktoroktól függ. Ezekre példaként említhető az alkalmazott komplexképző

szer, a víz és a szerves komplexképző szer viszonylagos mennyisége a mosófolyadékban, a mosási lépések száma, a mosóoldat térfogata 1 g katalizátorra vonatkoztatva, az alkalmazott elválasztási módszer (például szűrés vagy centrifugálás), és hasonló faktorok. Az igényeket legjobban kielégítő találmány szerinti katalizátor előállításához szükséges paramétereket szakember rutinkísérletekkel megállapíthatja. A mosási lépés hatékonysága követhető a katalizátor klórtartalmának és fémtartalmának mérésével, valamint a katalizátor por röntgendiffrakciós mintájának figyelembevételével.

A találmány tárgya továbbá eljárás epoxidpolimer előállítására. Az eljárás során egy epoxidot találmány szerinti kettős fémcianid katalizátorkészítmény jelenlétében polimerizálunk. Epoxidként előnyösen alkalmazható az etilén-oxid, propilén-oxid, butén-oxid, sztiroloxid és ezek keverékei. Az eljárás alkalmas véletlenszerű vagy blokk-kopolimerek előállítására is. Az epoxidpolimer előnyösen poliéter poliol, amit egy epoxid hidroxilcsoportot tartalmazó iniciátor jelenlétében végzett polimerizálásával állítunk elő.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazhatók olyan további monomerek, amelyek az epoxiddal DMC-vegyület jelenlétében kopolimerizálnak, és így eltérő típusú epoxidpolimereket kapunk. A találmány szerinti katalizátorral bármely ismert, a szokásos DMC-katalizátorokkal nyerhető kopolimer előállítható. Példaként említhető az oxetánnal kopolimerizált epoxid (US 3.278.457 és US 3.404.109 számú irat), amely poliétert eredményez, vagy az anhidriddel kopolimerizált epoxid (US 5.145.883 és US 3.538.043 számú irat), amely poliészter vagy poliéter-észter poliolt eredményez. Poliéter, poliészter és poliéter-észter poliolok előállítása kettős fémcianid-katalizátorral általánosan ismert [például US 5.223.583, US 5.145.883, US 4.472.560, US 3.941.849, US 3.900.518, US 3.538.043, US 3.404.109, US 3.278.458 és US 3.278.457 számú irat; J. L. Schuchardt és S. D. Harper: *SPI Proceedings, 32nd Annual Polyurethane Tech./Market. Conf.* 360 (1989)].

A találmány szerinti DMC-katalizátor a szokásos DMC-katalizátorokhoz viszonyítva fokozott aktivitással rendelkezik. A nagyobb polimerizáló hatás következtében a viszonylag költséges DMC-katalizátor felhasznált mennyisége csökkenthető. A nagyobb aktivitású katalizátor lehetővé teszi továbbá a reakcióidő csökkentését és a termelékenység fokozását. Emellett, a találmány szerinti katalizátorok nagy aktivitásuk miatt gyakran nagyon alacsony koncentrációban, így 25 ppm vagy ennél kisebb koncentrációban is megfelelő hatást biztosítanak. Ilyen alacsony koncentrációértékeknél a katalizátor gyakran a poliéter poliolban hagyható anélkül, hogy ez a termék minőségét károsan befolyásolná. Az a tény, hogy a katalizátor a poliolban hagyható, fontos előny, mivel a kereskedelmi forgalomban jelenleg kapható polioloknál szükség van a katalizátor eltávolítására.

A találmány szerinti katalizátorral előállított poliéter poliolok meglepő módon alacsony telítetlenséget mutatnak, amelynek értéke legfeljebb mintegy 0,007 milliekvivalens/g. A találmány értelmében előnyösek azok a poliolok, amelyeknél a telítetlenség mértéke legfeljebb mintegy 0,006 milliekvivalens/g, elsősorban legfeljebb mintegy 0,005 milliekvivalens/g. A szokásos DMC-katalizátorral előállított poliolokhoz viszonyított kisebb mértékű telítetlenség előnyösebb tulajdonságokkal rendelkező poliuretánok előállítását teszi lehetővé a találmány szerinti poliolokból kiindulva.

A találmány szerinti katalizátorral előállított poliéter poliol átlagos hidroxilfunkcionalitása általában mintegy 2–8, előnyösen mintegy 2–6, különösen előnyösen mintegy 2–3. A poliol szám szerinti átlagos móltömege általában mintegy 500–50 000, előnyösen mintegy 1 000–12 000, különösen előnyösen mintegy 2000–8000.

A találmányt közelebbről az alábbi példákkal mutatjuk be anélkül, hogy az oltalmi kör a példákra korlátozódna.

*1. példa*

*Cink-hexaciano-kobaltát/terc-butil-alkohol komplex előállítása, amely 1 mol $Zn_3[Co(CN)_6]_2$-vegyületre vonatkoztatva legfeljebb 0,2 mol $ZnCl_2$-sót tartalmaz*

A példában a cink-kloridot 306% sztöchiometriai feleslegben alkalmazva katalizátort állítunk elő, de a mosási lépésben a cink-klorid mennyiségét úgy lecsökkentjük, hogy a katalizátorban 1 mol cink-hexacianokobaltátra vonatkoztatva legfeljebb 0,2 mol cink-klorid marad vissza.

4 g kálium-hexaciano-kobaltátot 75 ml vízben oldva 1. számú oldatot állítunk elő. 10 g cink-kloridot 15 ml desztillált vízben oldva 2. számú oldatot állítunk elő. A 3. számú oldat 50 ml terc-butil-alkoholt és 150 ml desztillált vizet tartalmaz.

Az 1. számú oldatot elegyítjük a 3. számú oldattal. A vizes cink-klorid-oldatot (2. számú oldat) lassan hozzáadjuk, és a reagens elegyet eközben homogenizáljuk. A cink-klorid-adagolás befejezése után az elegyet további 20 percen keresztül homogenizáljuk.

A kapott szilárd katalizátort 50 μm-es szűrőn $2{,}76 \times 10^5$ Pa nyomáson szűrjük. A nedves szilárd anyagot 50 ml terc-butil-alkohollal és 50 ml desztillált vízzel elegyítjük, és az elegyet 20 percen keresztül homogenizáljuk. A katalizátort a fent leírt módon szűrjük. A nedves szilárd anyagot 70 ml terc-butil-alkohollal és 30 ml desztillált vízzel elegyítjük, az elegyet 20 percen keresztül homogenizáljuk, és a szilárd anyagot izoláljuk. Végül, a szilárd anyagot 100 ml terc-butil-alkohollal elegyítjük, homogenizáljuk és izoláljuk. A szilárd anyagot ezután vákuum-szárítószekrényben 50–60 °C hőmérsékleten $10^5$ Pa nyomáson 4–5 órán keresztül szárítjuk.

A katalizátor propilén-oxid-polimerizáló hatása percenként 11,1 g (100 ppm katalizátor, 105 °C, lásd a 4. példát). Az elemanalízis-vizsgálatok szerint a katalizátor 1,4 tömeg% kloridiont tartalmaz (0,14 mol $ZnCl_2$ 1 mol $Zn_3[Co(CN)_6]_2$-re számolva). A katalizátor por röntgendiffrakciós vizsgálata lényegében kristályos szerkezetet mutat, a fő szignálok mintegy 6,1,

5,9, 5,1, 4,2, 3,8, 3,6, 2,5 és 2,3 Angström-értéknél (d távolság) jelentkeznek (lásd a 2. ábrát). A katalizátorral előállított poliéter-triol (lásd az 5. példát) telítetlensége 0,043 milliekvivalens/g, hidroxilszáma 30 mg KOH/g.

*2. példa*

*Cink-hexaciano-kobaltát/terc-butil-alkohol komplex előállítása, amely legfeljebb 0,2 mol $ZnCl_2$-sót tartalmaz 1 mol $Zn_3[Co(CN)_6]_2$-vegyületre vonatkoztatva*

A példában a cink-kloridot 306% sztöchiometriai feleslegben alkalmazzuk a katalizátor előállításához, de a mosási lépésben a cink-klorid mennyiségét 1 mol cink-hexaciano-kobaltát-vegyületre vonatkoztatva legfeljebb 0,2 mol értékre csökkentjük.

Lényegében az 1. példában leírt módon járunk el azzal a különbséggel, hogy a homogenizált reakcióelegyet a vizes cink-klorid adagolása során 30 °C hőmérsékleten tartjuk.

A kapott szilárd katalizátort az 1. példában leírt módon szűrjük azzal a különbséggel, hogy 1,2 μm-es nejlonszűrőt használunk. A mosási lépésnél terc-butil-alkohol/víz 50:50 térfogatarányú elegyet használunk az első két mosáshoz és tiszta terc-butil-alkoholt használunk az utolsó mosáshoz. A katalizátort az 1. példában leírt módon izoláljuk és szárítjuk.

A katalizátor propilén-oxid-polimerizáló hatása percenként 10 g (100 ppm katalizátor, 105 °C, lásd a 4. példát). Az elemanalízis-vizsgálatok szerint a katalizátor 1,8 tömeg% kloridiont tartalmaz (0,18 mol $ZnCl_2$ 1 mol $Zn_3[Co(CN)_6]_2$-vegyületre vonatkoztatva). A por röntgendiffrakciós analízis szerint a katalizátor lényegében kristályos szerkezetű, a fő szignálok mintegy 6,1, 5,9, 5,1, 4,2, 3,8, 3,6, 2,5 és 2,3 Angström-értéknél jelentkeznek (d távolság). A katalizátorral előállított poliéter-triol (lásd az 5. példát) telítetlensége 0,0039 milliekvivalens/g, hidroxilszáma 31,1 mg KOH/g.

*3. példa*

*Cink-hexaciano-kobaltát/terc-butil-alkohol komplex előállítása, amely legfeljebb 0,2 mol $ZnCl_2$-sót tartalmaz 1 mol $Zn_3[Co(CN)_6]_2$-vegyületre vonatkoztatva*

A példában a DMC-katalizátor előállításához a fémsót csak 63% sztöchiometriai feleslegben alkalmazzuk.

Egy egyliteres gömblombikba, amely mechanikai keverővel, nyomáskiegyenlítő adagolótölcsérrel és hőmérővel van felszerelve, 5,0 g kálium-hexacianokobaltátot, 95 g terc-butil-alkoholt és 445 g desztillált vizet mérünk. Az elegyet a fémcianidsó oldódásáig kevertetjük, majd 25 °C hőmérsékletre melegítjük. Ezután kevertetés közben és egy perc alatt 5 g cink-klorid 5 g vízben felvett oldatát adjuk hozzá, majd az elegyet további 30 percen keresztül 25 °C hőmérsékleten kevertetjük.

A kapott fehér szuszpenziót $2,1 \times 10^5$ Pa nyomáson szűrjük. A szilárd anyagot intenzív kevertetés közben 68 g terc-butil-alkohol és 38 g víz elegyében, amely 70:30 térfogatarányának felel meg, újraszuszpendáljuk. A teljes szuszpendálódás után az elegyet további 30 percen keresztül kevertetjük. A szilárd anyagot nyomás alatt ismét szűrjük, majd 98 g (125 ml) 99,5%-os terc-butil-alkoholban szuszpendáljuk. Teljes szuszpendálódás után az elegyet további 30 percen keresztül kevertetjük. A szilárd anyagot ezután vákuumkemencében 45 °C hőmérsékleten és $10^5$ Pa nyomáson 18 órán keresztül szárítjuk.

A katalizátor propilén-oxid-polimerizáló hatása percenként 10,9 g (100 ppm katalizátor, 105 °C, lásd a 4. példát). Az elemanalízis-vizsgálatok szerint a katalizátor 0,7 tömeg% kloridiont tartalmaz (0,07 mol $ZnCl_2$-só 1 mol $Zn_3[Co(CN)_6]_2$-vegyületre vonatkoztatva). A por röntgendiffrakciós analízis szerint (lásd a 3. ábrát) a katalizátor lényegében kristályos szerkezetű, a fő szignálok mintegy 6,1, 5,9, 5,1, 4,2, 3,8, 3,6, 3,1, 2,5, 2,3 és 2,1 Angström-értéknél jelentkeznek (d távolság). A katalizátorral előállított poliéter-triol (lásd az 5. példát) telítetlensége 0,0026 milliekvivalens/g, hidroxilszáma 29,8 mg KOH/g.

*4. példa*

*Epoxid polimerizálása: Hatásvizsgálat, általános eljárás*

Egy egyliteres keverős reaktorba 70 g poli(oxipropilén) triol (700 móltömeg) startert és 0,057 g cink-hexaciano-kobaltát-katalizátort (a kész poliolra vonatkoztatva 100 ppm) töltünk. Az elegyet 105 °C hőmérsékletre melegítjük, és kevertetés közben vákuumban eltávolítjuk a triol starter víztartalmát. A reaktor nyomását $10^5$ Pa értékre állítjuk, és egy adagban 10–11 g propilén-oxidot adunk hozzá. Eközben folyamatosan figyeljük a reaktor nyomását. További propilén-oxidot nem adagolunk addig, míg a reaktorban gyors nyomásesés nem jelentkezik, ami a katalizátor aktiválódását jelzi. A katalizátor aktiválódása után a maradék propilén-oxidot (490 g) részletekben adagoljuk, amelynek során a reaktor nyomását mintegy $6,9 \times 10^4$ Pa értéken tartjuk. A propilén-oxid-adagolás befejezése után az elegyet 105 °C hőmérsékleten tartjuk állandó nyomás eléréséig. A maradék reagálatlan monomert vákuumban kihajtjuk a polioltermékből, majd a poliolt lehűtjük és feltárjuk.

A reakciós ráta meghatározásához a propilén-oxid (PO)-fogyasztást (g) az idő (perc) függvényében ábrázoljuk (1. ábra). A görbe legmeredekebb pontjánál mért meredeksége fejezi ki a reakciós rátát. Az így kapott egyenes és a görbe alapvonalának meghosszabbításával kapott vízszintes egyenes metszéspontja a katalizátor aktiválásához szükséges indukciós idő (perc).

A találmány szerinti katalizátor propilén-oxid-polimerizáló hatását ezzel a módszerrel mérve azt kapjuk, hogy a katalizátor percenként általában mintegy 10 g propilén-oxidot polimerizál 100 ppm katalizátor alkalmazása és 105 °C hőmérséklet mellett (lásd az 1. ábrát). Ezzel szemben az US 5.158.922 számú irat szerint előállított katalizátor percenként mintegy 2 g propilén-oxidot polimerizál 100 ppm katalizátor alkalmazása és 105 °C hőmérséklet mellett.

*5. példa*

*Poliéterpoliol-szintézis*

Egy 7,6 literes keverős reaktorba 685 g poli(oxipropilén) triol (700 móltömeg) startert és 1,63 g cink-hexaciano-kobaltát-katalizátort mérünk. Az elegyet 105 °C hőmérsékletre melegítjük, és kevertetés közben vákuumban kihajtjuk a triol starter víztartalmát. A reaktorba 102 g propilén-oxidot mérünk $10^5$ Pa nyomáson, amelynek során a reaktor nyomását folyamatosan ellenőrizzük. További propilén-oxidot nem adagolunk addig, míg a reaktor nyomása hirtelen leesik, ami a katalizátor aktiválódását jelzi. A katalizátor aktiválódása után a maradék propilén-oxidot (5713 g) részletekben adagoljuk mintegy 2 óra alatt, amelynek során a reaktor nyomását legfeljebb $2{,}76 \times 10^5$ Pa értéken tartjuk. A propilén-oxid-adagolás befejezése után az elegyet 150 °C hőmérsékleten tartjuk állandó nyomás kialakulásáig. A maradék reagálatlan monomert vákuumban kihajtjuk a polioltermékből. A forró polioltermékét 100 °C hőmérsékleten 0,45–1,2 μm-es szűrőberendezésen szűrjük, ami a reaktor aljához csatlakozik.

A fenti példák a találmány szerinti megoldás illusztrálására szolgálnak, az oltalmi kört a következő igénypontok határozzák meg.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Kettős fémcianidkomplex kristályos katalizátor, *azzal jellemezve,* hogy egy kettős fémcianid-vegyületet, egy szerves komplexképző szert és egy fémsót tartalmaz, ahol a katalizátor legfeljebb 0,2 mol fémsót tartalmaz 1 mol kettős fémcianid-vegyületre vonatkoztatva, és hatékonyan polimerizálja a propilén-oxidot legalább 3 g PO/perc sebességgel, a kész polimer tömegére vonatkoztatva 100 ppm katalizátor és 105 °C hőmérséklet alkalmazása mellett.

2. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve,* hogy kettős fémcianid-vegyületként cink-hexaciano-kobaltátot és fémsóként cink-halogenidet tartalmaz.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve,* hogy szerves komplexképzőként alkoholt, aldehidet, ketont, étert, észtert, amidot, karbamidot, nitrilt, szulfidot vagy ezek keverékét tartalmazza.

4. A 3. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve,* hogy szerves komplexképzőként vízben oldódó alifás alkoholt tartalmaz.

5. A 4. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve,* hogy szerves komplexképzőként terc-butil-alkoholt tartalmaz.

6. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve,* hogy cink-hexaciano-kobaltátot, terc-butil-alkoholt és cink-kloridot tartalmaz, ahol a cink-klorid mennyisége legfeljebb mintegy 0,2 mol 1 mol cink-hexaciano-kobaltátra vonatkoztatva.

7. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor, *azzal jellemezve,* hogy a fémsó mennyisége legfeljebb mintegy 0,15 mol 1 mol kettős fémcianid-vegyületre vonatkoztatva.

8. A 7. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve,* hogy a fémsó mennyisége legfeljebb mintegy 0,1 mol 1 mol kettős fémcianid-vegyületre vonatkoztatva.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor, *azzal jellemezve,* hogy lényegében kristályos és por röntgendiffrakciós jelet ad mintegy 6,1, 5,9, 5,1, 4,2, 3,8, 3,6, 2,5 és 2,3 Angström-értéknél (d távolság).

10. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor, *azzal jellemezve,* hogy lényegében a 2. ábrának megfelelő por röntgendiffrakciós mintát mutatja.

11. Az 1–10. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor, *azzal jellemezve,* hogy legfeljebb mintegy 0,005 milliekvivalens/g telítetlenséget tartalmazó poliéter poliol előállítására alkalmas.

12. Eljárás az 1. igénypont szerinti nagy hatású kettős fémcianidkomplex kristályos katalizátor előállítására, *azzal jellemezve,* hogy egy fémsó és egy fémcianidsó vizes oldatát szerves komplexképző szer jelenlétében reagáltatjuk, ahol a fémsót a fémcianidsó mennyiségére vonatkoztatva legfeljebb 100% sztöchiometriai feleslegben alkalmazzuk, és a kapott katalizátor legfeljebb mintegy 0,2 mol fémsót tartalmaz 1 mol kettős fémcianid-vegyületre vonatkoztatva.

13. Eljárás az 1. igénypont szerinti nagy hatású kettős fémcianidkomplex kristályos katalizátor előállítására, *azzal jellemezve,* hogy

a) egy fémsó és egy fémcianidsó vizes oldatát szerves komplexképző szer jelenlétében reagáltatjuk, amelynek során katalizátorcsapadékot kapunk, ahol a fémsót a fémcianidsó mennyiségére vonatkoztatva feleslegben alkalmazzuk, és

b) a katalizátorcsapadékot víz és szerves komplexképző szer elegyével mosva 1 mol kettős fémcianid-vegyületre vonatkoztatva legfeljebb mintegy 0,2 mol fémsót tartalmazó nagy hatású kettős fémcianidkomplex-katalizátorrá alakítjuk.

14. A 12. vagy 13. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a kettős fémcianid-katalizátor cink-hexaciano-kobaltát.

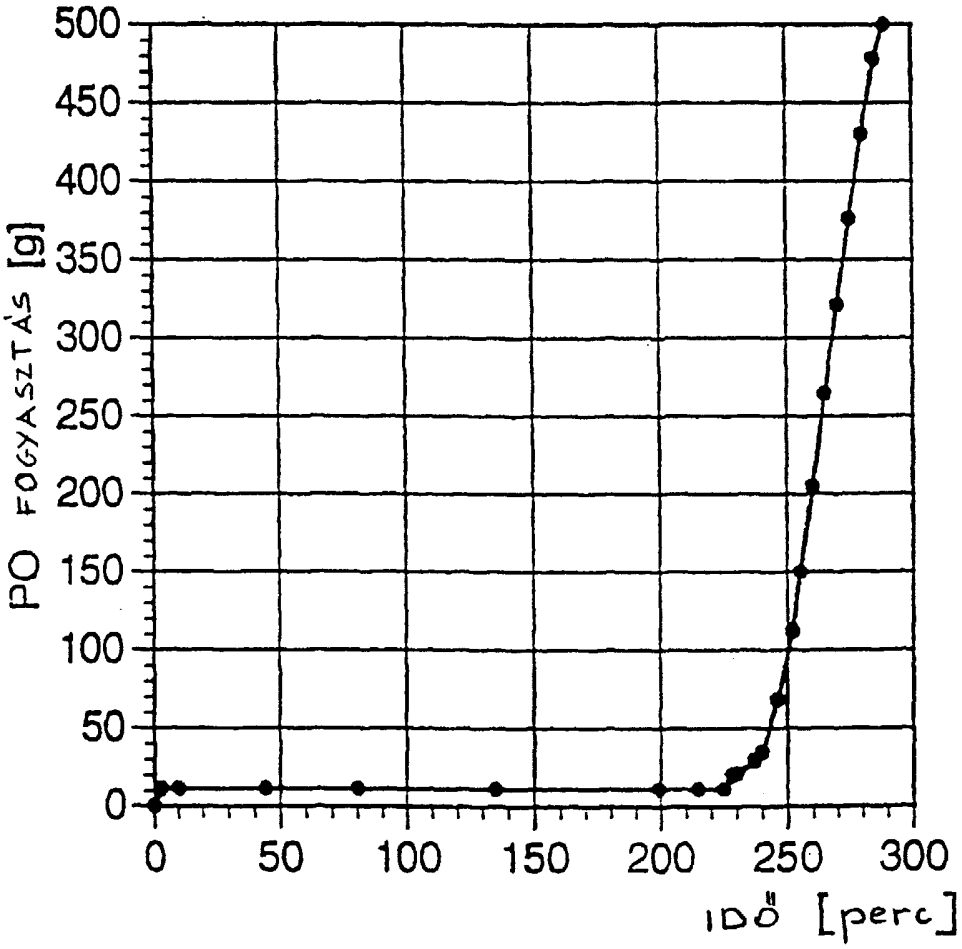
15. A 12., 13. vagy 14. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy szerves komplexképző szerként terc-butil-alkoholt alkalmazunk.

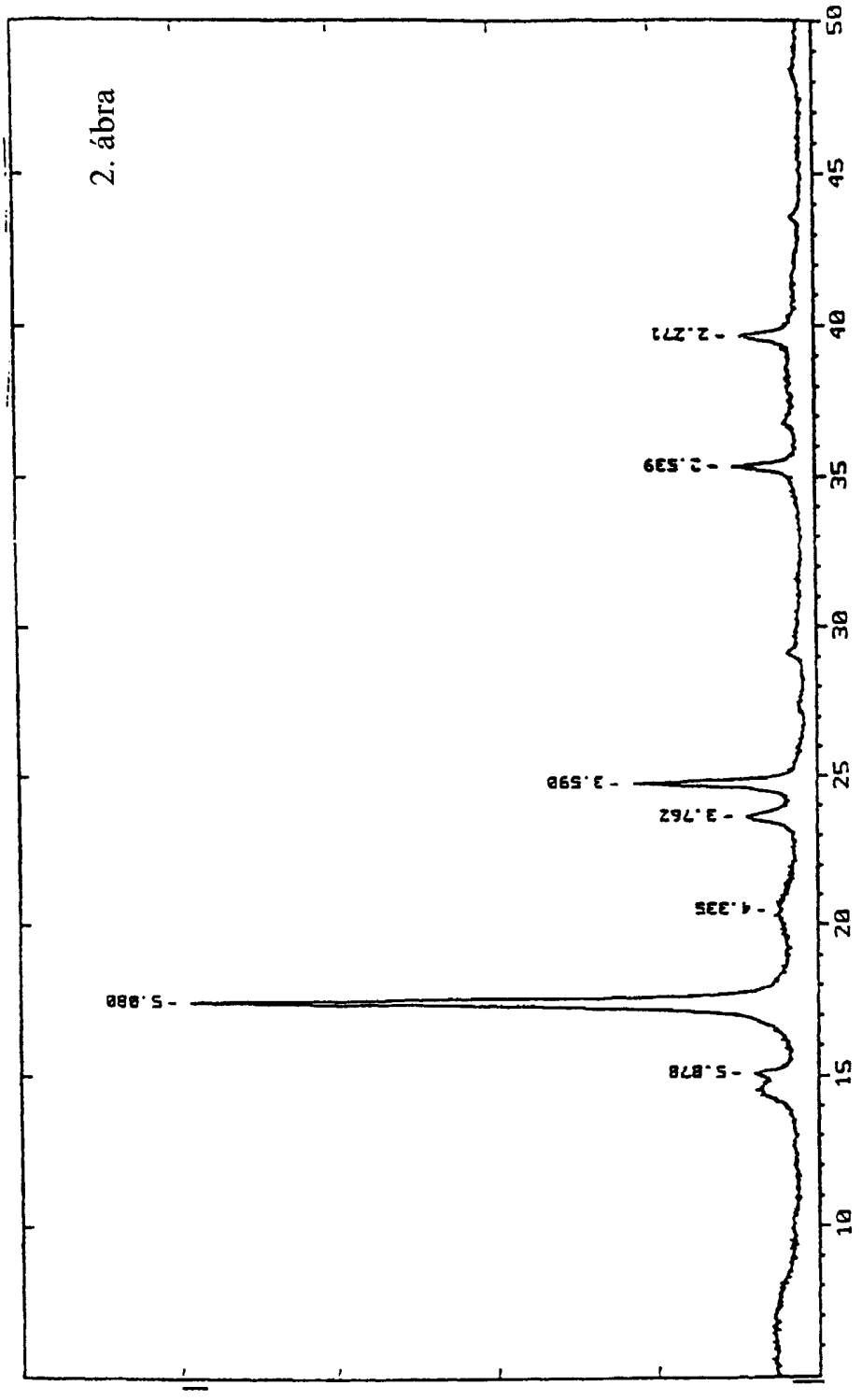
16. A 12–15. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a kettős fémcianid-katalizátor lényegében kristályos, és por röntgendiffrakciós jelet ad mintegy 6,1, 5,9, 5,1, 4,2, 3,8, 3,6, 2,5 és 2,3 Angström-értéknél (d távolság).

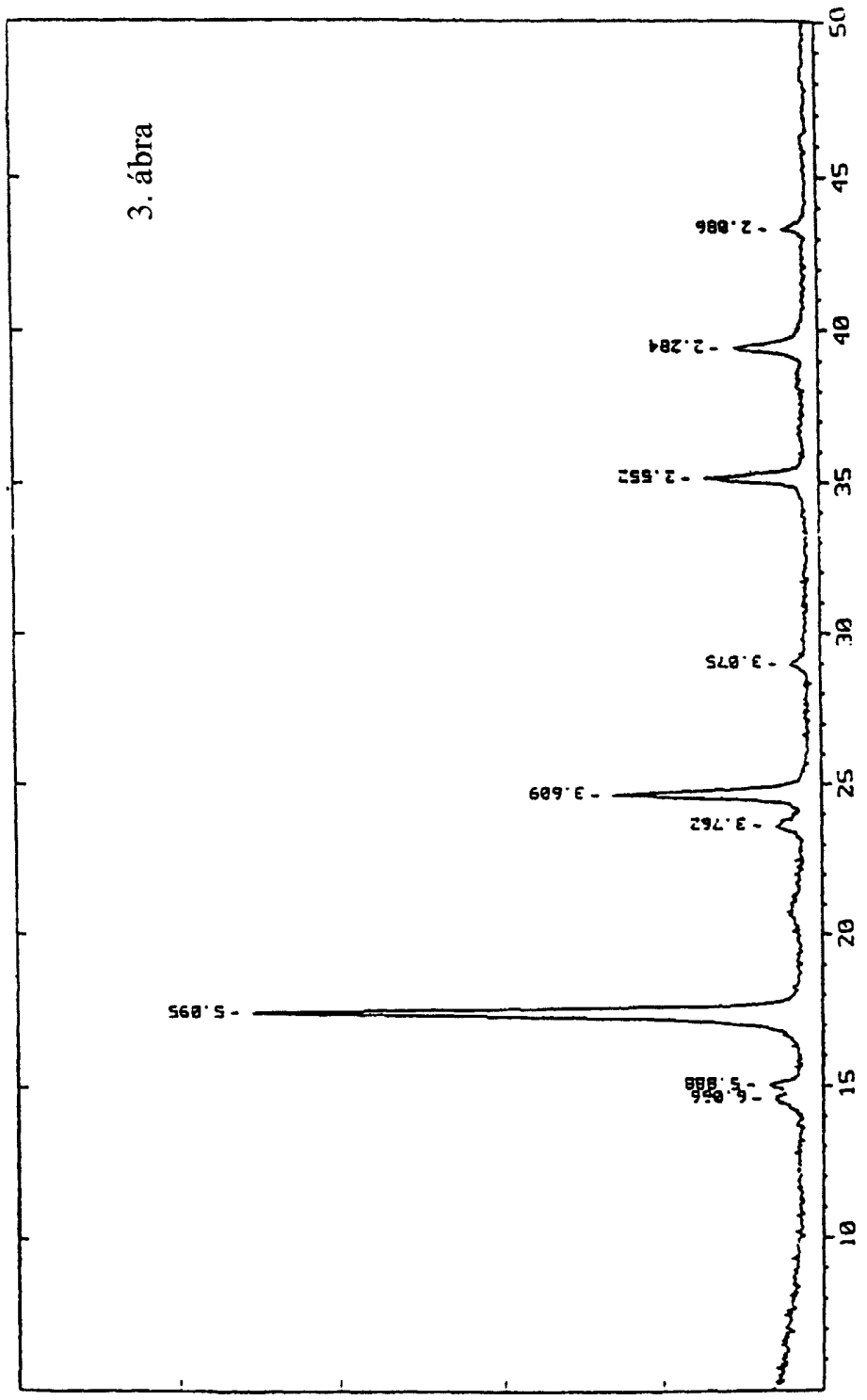
17. A 12–16. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a kettős fémcianid-katalizátor 1 mol kettős fémcianid-vegyületre vonatkoztatva legfeljebb mintegy 0,1 mol fémsót tartalmaz.

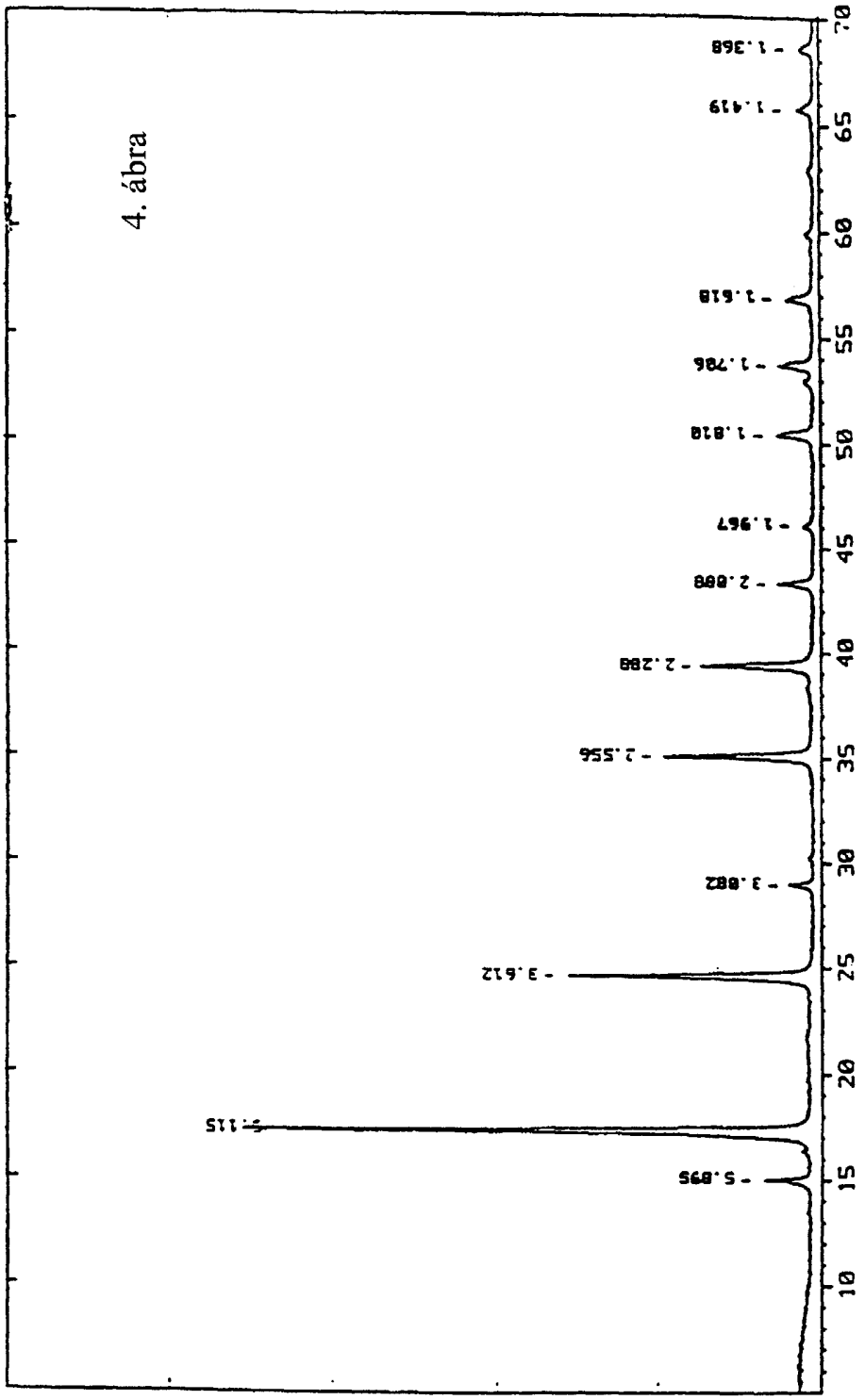
18. Eljárás epoxidpolimer előállítására, *azzal jellemezve,* hogy egy epoxidot 1–11. igénypontok bármelyike szerinti vagy 12–17. igénypontok bármelyike szerint előállított katalizátor jelenlétében polimerizálunk.

1. ábra

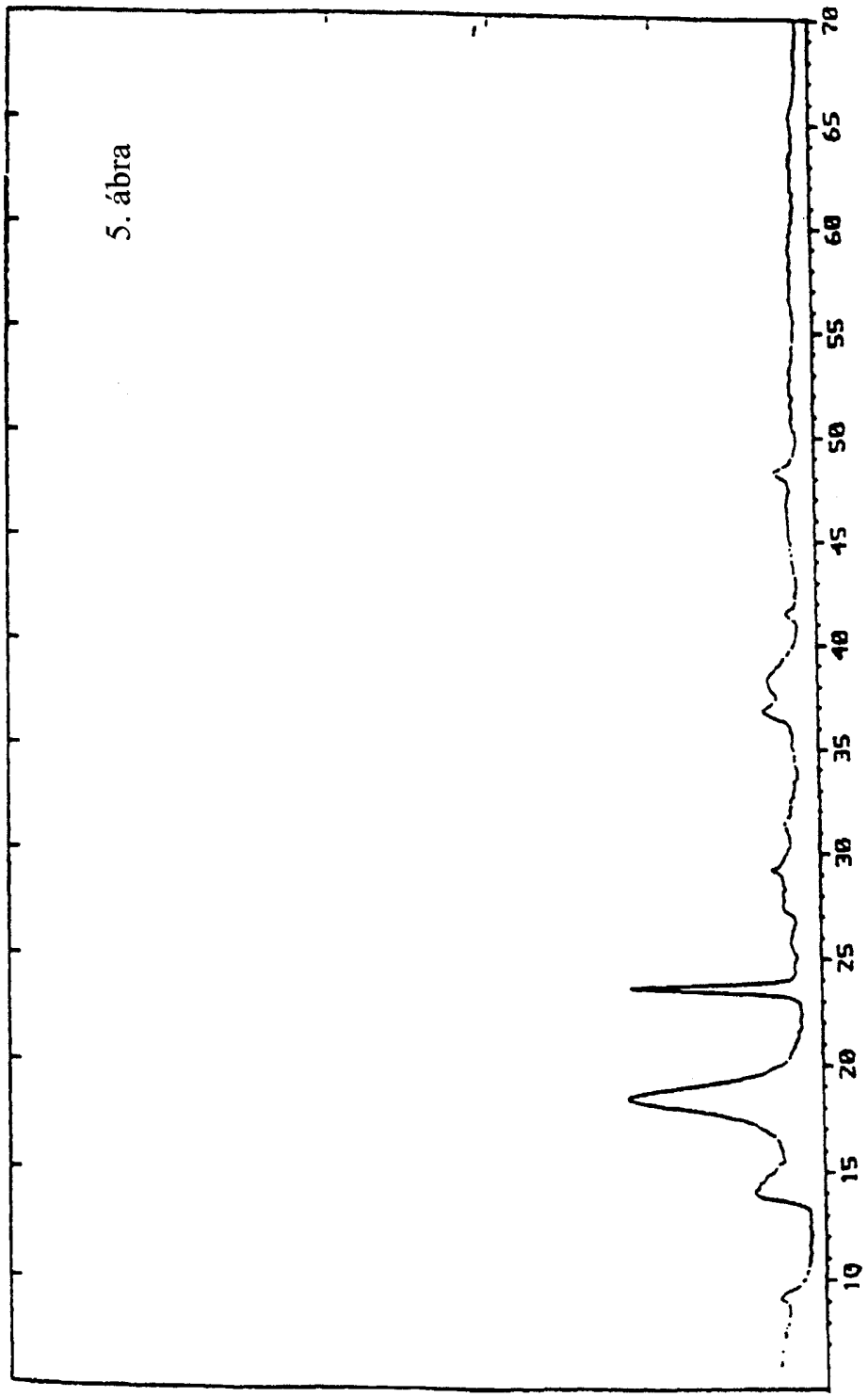

500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
PO FOGYASZTÁS [g]
0
50
100
150
200
250
300
IDŐ [perc]


2. ábra
5.880
5.878
4.335
3.762
3.598
2.539
2.271
10
15
20
25
30
35
40
45
50


3. ábra
50
45
40
35
30
25
20
15
10
2.086
2.284
2.552
3.075
3.609
3.762
5.095
5.888
6.076


1.368
1.419
1.618
1.786
1.818
1.967
2.088
2.288
2.556
3.082
3.612
5.115
5.895
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70

4. ábra




5. ábra

Kiadja a Magyar Szabadalmi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Törőcsik Zsuzsanna főosztályvezető-helyettes
Windor Bt., Budapest