

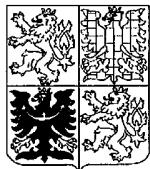
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 1377

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14.10.1997**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **16.10.1996**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1996/731495**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.01.2000**
(Věstník č. 1/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP97/05638**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/16310**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 01 J 27/26

C 08 G 65/10

(71) Přihlašovatel:

ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L. P.,
Greenville, DE, US;

(72) Původce:

Le-Khac Bi, West Chester, PA, US;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdenka JUDr., Spálená 29, Praha 1,
110 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Katalyzátor na bázi podvojných kyanidů kovů

(57) Anotace:

Katalyzátor obsahuje sloučeninu podvojného kovového kyanidu, organické komplexační činidlo a od 2 do 80 % hmotnostních funkcionalizovaného polymeru např. polykarbonát, polyalkylenimin či kopolymery lyseliny maleinové a jejího anhydridu, nebo ve vodě rozpustné soli odvozené od polymeru. Katalyzátor je v podstatě nekystalický a má vysokou účinnost pro polymerizaci epoxidů.

KATALYZÁTORŮ NA BÁZI PODVOJNÝCH KYANIDŮ KOVŮ

Oblast techniky

Vynález se týká katalyzátorů na bázi podvojných kyanidů kovů (DMC) použitelných pro polymerizaci epoxidů. Vynález se zvláště týká katalyzátorů DMC s vysokou účinností, které jsou v podstatě nekystalické a které obsahují funkcionalizovaný polymer. Katalyzátory jsou zvláště vhodné pro výrobu polyetherpolyolů s nízkou nenasyceností použitelných v průmyslu polyurethanů.

Dosavadní stav techniky

Podvojně kovové kyanidové komplexy jsou dobře známé katalyzátory pro polymerizaci epoxidů. Tyto aktivní katalyzátory poskytují polyetherpolyoly, které mají nízkou nenasycenost ve srovnání s podobnými polyoly vyrobenými s použitím bazické (KOH) katalýzy. Katalyzátory je možno použít pro výrobu mnoha polymerních produktů včetně polyetherů, polyesterů a polyetheresterpolyolů. Tyto polyoly se používají při výrobě polyurethanových povlaků, elastomerů, těsnících materiálů, pěn a lepidel.

Katalyzátory DMC se obvykle vyrábějí reakcí vodných roztoků kovových solí a solí kovových kyanidů za vytvoření sraženiny sloučeniny DMC. Při výrobě katalyzátoru se používá organické komplexační činidlo s nízkou molekulovou hmotností, typicky ether nebo alkohol. Organické komplexační činidlo je potřebné pro dosažení potřebné aktivity katalyzátoru. Výroba typických katalyzátorů DMC se popisuje například v US patentech No. 3,427,256, 3,829,505 a 5,158,922.

Po několik desetiletí se pro výrobu epoxidových polymerů používaly katalyzátory DMC s relativně vysokým stupněm krystaličnosti. Nejběžnější katalyzátor obsahoval organické komplexační činidlo (obvykle glym),

vodu, určitý přebytek kovové soli (typicky chloridu zinečnatého) a sloučeninu DMC (viz obr. 2). Předpokládalo se, že aktivita pro polymerizaci epoxidů, která převyšovala aktivitu dostupnou použitím standardních komerčních postupů (KOH), je přijatelná. Později se předpokládalo, že pro úspěšnou komerční výrobu polyolů z katalyzátorů DMC by byly vhodné katalyzátory s vyšší aktivitou.

Autoři vynálezu v poslední době popsali v podstatě amorfni katalyzátory DMC, které mají výjimečnou aktivitu při polymerizaci epoxidů (viz US patent No. 5,470,813). Autoři rovněž popsali DMC katalyzátory s vysokou aktivitou, které obsahují navíc k nízkomolekulárnímu organickému komplexačnímu činidlu od přibližně 5 do přibližně 80 % hmotnostních polyetheru jako je polyoxypropylenpolyol (viz US patenty No. 5,482,908 a 5,545,601). Ve srovnání s dřívějšími katalyzátory DMC mají katalyzátory DMC popisované v US patentech No. 5,470,813, 5,482,908 a 5,545,601 vynikající účinnost a poskytují polyetherpolyoly s velmi nízkou nenasyceností. Tyto katalyzátory jsou dostatečně aktivní pro umožnění jejich použití ve velmi nízkých koncentracích, často dostatečně nízkých, aby nebylo nutno odstraňovat katalyzátor z polyolu.

Dosud známé neaktivnější katalyzátory DMC mají obecně relativně nízké stupně krystaličnosti. Homogenizace reakčních složek pro účinné zavedení organického komplexačního činidla do sítě katalyzátoru nebo zavedení polyetheru (obvykle polyetherpolyolu) do vyrobeného katalyzátoru vede k získání vysoce aktivních katalyzátorů DMC. Prášková rentgenová difrakční analýza těchto typů katalyzátorů ukáže v podstatě nekystalický katalyzátor (viz obr. 1).

I nejlepší známé katalyzátory DMC by mohly být zlepšeny. Například katalyzátor podle US patentu No. 5,470,813 má sklon poskytovat polyoly s vysokou hladinou polyolového podílu s vysokou molekulovou hmotností a/nebo tvořit gel, jestliže se polyol vyrábí za nepříznivých „nepříznivých“ podmínek (například rychlé přidávání epoxidu, velmi nízká koncentrace katalyzátoru). Tvorba gelu vede k

ucpávání reaktorů. Podíl polyolu s vysokou molekulovou hmotností může také přispívat k nepříjemně vysokým viskozitám polyolu a může způsobovat nesnáze při zpracování polyurethanové pěny.

Je možno zlepšovat výrobu katalyzátoru. Většina katalyzátorů DMC známých v oboru jsou jemné částice, které mají sklon ucpávat filtry, a proto vyžadují pro izolaci katalyzátoru centrifugaci (viz např. US patent No. 5,470,813). S výhodou by mohl být katalyzátor snadněji promýván a izolován jednoduchou filtrací. Navíc se většina katalyzátorů DMC suší před použitím na pevný koláč a koláč je nutno rozdrtit použitím značné síly pro získání volně sypkého prášku (viz např. japonská patentová přihláška Kokai No. 3-245848). Pro práškování katalyzátorů DMC je potřeba značného času a úsilí.

Je tedy možno uvést, že je stále potřeba nových katalyzátorů DMC. Katalyzátory by byly s výhodou v podstatě nekystalické a vysoce aktivní. Katalyzátory by bylo možno s výhodou snadno izolovat při přípravě jednoduchou filtrací a vysušením by měl být získán koláč, který je možno snadno rozdrtit. Ideální katalyzátor by poskytoval polyetherpolyoly s nízkou nenasyčeností a omezoval by problémy s tvorbou gelu a zanášením reaktoru. Ideální katalyzátor by byl dostatečně aktivní pro použití ve velmi nízkých koncentracích, s výhodou v dostatečně nízkých koncentracích, aby nebylo nutno katalyzátor z polyolu odstraňovat.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je katalyzátor na bázi podvojných kyanidů kovů (DMC) použitelný pro polymerizaci epoxidů. Katalyzátor obsahuje sloučeninu DMC, organické komplexační činidlo a od přibližně 2 do přibližně 80 % hmotnostních funkcionalizovaného polymeru nebo ve vodě rozpustné soli odvozené z tohoto polymeru. Vynález také zahrnuje způsob výroby katalyzátorů a způsob výroby epoxidových polymerů pomocí těchto katalyzátorů.

Autor vynálezu překvapivě zjistil, že katalyzátory obsahující funkcionalizovaný polymer, jak bude definováno dále, jsou v podstatě nekystalické a mají vysokou účinnost pro polymerizaci epoxidů. Tyto účinnosti jsou srovnatelné s aktivitami udávanými pro známé katalyzátory DMC obsahující polyethery (viz US patenty No. 5,482,908 a 5,545,601) a jsou obecně vyšší než aktivity srovnatelných katalyzátorů vyrobených bez přítomnosti funkcionalizovaného polymeru.

Katalyzátory podle vynálezu se při výrobě snadno izolují jednoduchou filtrací, čímž odpadá potřeba centrifugace. Navíc se katalyzátory podle vynálezu snadno rozmělnují na volně sypké prášky bez potřeby drcení nebo práškování za použití velkých sil.

Polymerizace epoxidů s katalyzátory podle vynálezu poskytuje polyoly s velmi nízkou nenasyceností. Navíc obsahují polyoly vyrobené z katalyzátorů podle vynálezu snížené hladiny polyolového podílu s vysokou molekulovou hmotností (high molecular weight polyol tail) a snižují potíže s tvorbou gelu a ucpáváním reaktoru i v případech, kdy se polyol vyrábí za nepříznivých podmínek.

Klíčem k výrobě vysoce aktivních katalyzátorů DMC je zjevně inhibice tvorby forem katalyzátorů s vysokou krystalicitou. Zavedení funkcionalizovaného polymeru do katalyzátoru poskytuje v podstatě nekystalický katalyzátor, který je možno snadno připravit a izolovat, má vysokou aktivitu a poskytuje polyetherpolyoly s vysokou kvalitou.

Katalyzátory podle vynálezu obsahují sloučeninu podvojného kovového kyanidu (DMC), organické komplexační činidlo a od přibližně 2 do přibližně 80 % hmotnostních funkcionalizovaného polymeru nebo ve vodě rozpustné soli polymeru.

Sloučeniny na bázi podvojných kyanidů kovů použitelné v rámci vynálezu jsou reakční produkty ve vodě rozpustné kovové soli a ve vodě rozpustné soli kovového kyanidu. Ve vodě rozpustná kovová sůl má obecný vzorec $M(X)_n$, kde M je zvoleno ze skupiny Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{5+} , V^{4+} , $Sr(II)$, W^{4+} , W^{6+} , Cu^{2+} , a



Cr^{3+} . Výhodněji je M zvoleno ze skupiny Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , a Ni^{2+} . Ve vzorci znamená X s výhodou aniont zvolený ze skupiny halogenid, hydroxid, síran, uhličitán, kyanid, šťavelan, thiokyanát, izokyanát, izothiokyanát, karboxylát a nitrát. Hodnota n je od 1 do 3 a odpovídá mocenství M. Příklady vhodných kovových solí zahrnují bez omezení chlorid zinečnatý, bromid zinečnatý, octan zinečnatý, acetonylacetát zinečnatý, benzoát zinečnatý, dusičnan zinečnatý, síran železnatý, bromid železnatý, chlorid kobaltnatý, thiokyanát kobaltnatý, mravenčan nikelnatý, dusičnan nikelnatý apod. a jejich směsi.

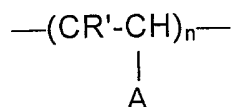
Ve vodě rozpustné soli kovových kyanidů použitelné pro výrobu podvojných kovových kyanidových sloučenin použitelných v rámci vynálezu mají s výhodou obecný vzorec $(\text{Y})_a\text{M}'(\text{CN})(\text{A})_c$, kde M' je zvoleno ze skupiny Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ir^{3+} , Ni^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , V^{4+} a V^{5+} . Výhodněji je M' zvoleno ze skupiny Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ir^{3+} a Ni^{2+} . Ve vodě rozpustná kovová kyanidová sůl může obsahovat jeden nebo více těchto kovů. Ve vzorci je Y iont alkalického kovu nebo iont kovu alkalických zemin. A je aniont zvolený ze skupiny halogenid, hydroxid, síran, uhličitán, kyanid, šťavelan, thiokyanát, izokyanát, izothiokyanát, karboxylát a dusičnan. Jak a, tak i b jsou celá čísla větší než nebo rovna 1; součet nábojů a, b a c vyvažuje nábor M'. Vhodné ve vodě rozpustné kovové kyanidové soli zahrnují bez omezení hexakyanokobaltitan draselný, hexakynoželeznatan draselný, hexakynoželezitan draselný, hexakyanokobaltitan vápenatý, hexakynoairiditan lithný apod.

Příklady sloučenin na bázi podvojných kyanidů kovů, které mohou být použity v rámci vynálezu, zahrnují například hexakyanokobaltitan zinečnatý, hexakynoželezitan zinečnatý, hexakynoželeznatan zinečnatý, hexakynoželeznatan nikelnatý, hexakyanokobaltitan kobaltnatý apod. Další příklady vhodných sloučenin na bázi podvojných kovových kyanidů jsou uvedeny v US patentu No. 5,158,922, který je zařazen odkazem.

Katalyzátory DMC podle vynálezu obsahují organické komplexační činidlo. Obecně je komplexační činidlo relativně rozpustné ve vodě. Vhodná komplexační činidla jsou látky běžně známé v oboru, které se uvádějí například v US patentu No. 5,158,922. Komplexační činidlo se přidává buď v průběhu přípravy nebo ihned po srážení katalyzátoru. Obvykle se používá nadbytek komplexačního činidla. Výhodnými komplexačními činidly jsou ve vodě rozpustné organické sloučeniny obsahující heteroatom, které mohou tvořit komplex s podvojnou kovovou kyanidovou sloučeninou. Vhodná komplexační činidla zahrnují bez omezení alkoholy, aldehydy, ketony, ethery, estery, amidy, močoviny, nitrily, sulfidy a jejich směsi. Výhodná komplexační činidla jsou ve vodě rozpustné alifatické alkoholy zvolené ze skupiny ethanol, izopropylalkohol, n-butylalkohol, izobutylalkohol, sek.-butylalkohol a terc.-butylalkohol. Nejvýhodnější je terc.-butylalkohol.

Klíčovou složkou katalyzátorů DMC podle vynálezu je funkcionalizovaný polymer nebo jeho ve vodě rozpustná sůl. Termínem „funkcionalizovaný polymer“ je míněn polymer jiný než polyether, který obsahuje jednu nebo více funkčních skupin s obsahem kyslíku, dusíku, síry, fosforu nebo halogenu, přičemž polymer nebo z něj odvozená ve vodě rozpustná sůl má relativně dobrou rozpustnost ve vodě, tj. alespoň přibližně 3 % hmotnostní polymeru nebo jeho soli se rozpouští při pokojové teplotě ve vodě nebo ve směsích vody s vodou mísitelným organickým rozpouštědlem. Příklady s vodou mísitelných organických rozpouštědel jsou tetrahydrofuran, aceton, acetonitril, t-butylalkohol apod. Rozpustnost ve vodě je důležitá pro zavedení funkcionalizovaného polymeru do struktury katalyzátoru v průběhu tvorby a srážení podvojně kovové kyanidové sloučeniny.

Výhodné funkcionalizované polymery mají obecnou strukturu:



kde R' je atom vodíku, -COOH nebo C₁-C₅ alkylová skupina a A je jedna nebo více funkčních skupin zvolených ze skupiny -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SH, -SR, -COR, -CN, -Cl, -Br, -C₆H₄-OH, -C₆H₄-C(CH₃)₂OH, -CONH₂, -CONHR, -CO-NR₂, -OR, -NO₂, -NHCOR, -NRCOR, -COOH, -COOR, -CHO, -OCOR, -COO-R-OH, -SO₃H, -CONH-R-SO₃H, pyridinyl a pyrrolidinyl, kde R je C₁-C₅ alkylová nebo alkýlenová skupina a n má hodnotu v rozmezí od přibližně 5 do přibližně 5000. Výhodněji je n v rozmezí od přibližně 10 do přibližně 500.

Polymer také popřípadě obsahuje strukturní jednotky odvozené z nefunkcionalizovaného vinylového monomeru jako je olefin nebo dien, např. ethylen, propylen, butyleny, butadien, izopren, styren apod., za předpokladu, že polymer nebo z něj odvozená sůl má relativně dobrou rozpustnost ve vodě nebo ve směsích vody a s vodou mísitelného organického rozpouštědla.

Mezi vhodné funkcionalizované polymery patří například poly(akrylamid), kyselina poly(akrylamid-ko-akrylová), kyselina poly(akrylová), kyselina poly(2-akrylamido-2-methyl-1-propansulfonová), kyselina poly(akrylová-ko-maleinová), poly(akrylonitril), poly(alkylakrylát)y, poly(alkylmethakrylát)y, poly(vinylmethylether), poly(vinylethylether), poly(vinylacetát), poly(vinylalkohol), poly(N-vinylpyrrolidon), kyselina poly(N-vinylpyrrolidon-ko-akrylová), poly(N,N-dimethylakrylamid), poly(vinylmethylketon), poly(4-vinylfenol), poly(4-vinylpyridin), poly(vinylchlorid), kyselina poly(akrylová-ko-styren), poly(vinylsulfát), sodná sůl poly(vinylsulfátu) apod.

V dalších výhodných katalyzátorech podle vynálezu se funkcionalizovaný polymer volí ze skupiny polyestery, polykarbonáty, oxazolinové polymery, polyalkyleniminy, kopolymery kyselin maleinové a maleinanhydridu, hydroxyethylcelulóza, škroby a polyacetalu.

Funkcionalizovaný polymer může být například poly(ethylenglykoladipát), poly(dipropylenglykoladipát), poly(1,6-hexandiolkarbonát), poly(2-ethyl-2-oxazolin), poly(vinylbutyral-ko-vinylalkohol-ko-vinylacetát) apod., a jejich soli.

Katalyzátory podle vynálezu obsahují od přibližně 2 do přibližně 80 % hmotnostních (vztaženo na celkové množství katalyzátoru) funkcionalizovaného polymeru. S výhodou obsahuje katalyzátor od přibližně 5 do přibližně 70 % hmotnostních polymeru; nejvýhodněji je toto rozmezí od přibližně 10 do přibližně 60 % hmotnostních. Pro významné zvýšení aktivity katalyzátoru ve srovnání s katalyzátorem vyrobeným bez přítomnosti polymeru je zapotřebí alespoň přibližně 2 % hmotnostní polymeru. Katalyzátory obsahující více než přibližně 80 % hmotnostních polymeru nejsou již obecně aktivní a jejich izolace je často obtížná.

Molekulová hmotnost funkcionalizovaného polymeru může kolísat v poměrně širokém rozmezí. S výhodou je číselná průměrná molekulová hmotnost v rozmezí od přibližně 300 do přibližně 500 000; výhodnější rozmezí je od přibližně 500 do přibližně 50 000.

Autor vynálezu překvapivě zjistil, že katalyzátory DMC obsahující funkcionalizované polymery popsané výše jsou v podstatě nekystalické a mají také vysokou účinnost při polymerizaci epoxidů. Pod termínem „v podstatě nekystalický“ se rozumí nepřítomnost dobře definované krystalové struktury, nebo stav charakterizovaný v podstatě nepřítomnými ostrými liniemi v obrazu rentgenové práškové difrakce prostředku. Běžné katalyzátory hexakyanokobaltitan zinečnatý - glym (jako se popisují v US patentu No. 5,158,922) mají obraz rentgenové práškové difrakce obsahující velké množství ostrých linií, což ukazuje, že katalyzátor má vysoký stupeň krystaličnosti (viz obr. 2). Hexakyanokobaltitan zinečnatý vyrobený v nepřítomnosti komplexačního činidla je také vysoce krystalický (viz obr. 3). Naopak katalyzátory podle vynálezu, podobně jako katalyzátory popisované v US patentech No. 5,470,813 a 5,482,908, jsou v podstatě nekystalické (viz obr. 1 a srovnávací příklady 9 - 11).

Aktivity katalyzátorů podle vynálezu jsou srovnatelné s aktivitami udávanými pro katalyzátory DMC obsahující polyethery (viz US patenty No. 5,482,908 a 5,545,601) a jsou obecně vyšší než aktivity srovnatelných katalyzátorů vyrobených bez přítomnosti funkcionalizovaného polymeru. Jak ukazuje tabulka 1 (níže), katalyzátory podle vynálezu mají aktivity vyšší než přibližně 15 g PO/min při 20 - 25 ppm katalyzátoru a 105 °C v porovnání s méně než 10 g PO/min při 20 ppm pro katalyzátor vyrobený bez přítomnosti funkcionalizovaného polymeru.

Podobně jako katalyzátory podle US patentů No. 5,470,813 a 5,482,908, jsou katalyzátory podle vynálezu v podstatě nekystalické nebo amorfní. Ve skutečnosti jsou obrazy rentgenové práškové difrakce pro katalyzátory podle vynálezu značně podobné obrazům popisovaným v uvedených dřívějších patentech. Údaje uváděné v US patentech No. 5,470,813 a 5,482,908 týkající se charakterizace katalyzátorů rentgenovou práškovou difrakcí se zde zařazují odkazem.

Katalyzátory podle vynálezu jsou charakterizovány v podstatě nepřítomnými ostrými čarami a relativně malým počtem signálů. Obr. 1 ukazuje obrazy rentgenové práškové difrakce pro katalyzátor podle vynálezu (obsahující poly(vinylmethylether) jako funkcionalizovaný polymer, viz příklad 4), katalyzátor DMC obsahující polyether popsáný v US patentu No. 5,482,908 (viz srovnávací příklad 9), a v podstatě amorfní katalyzátor DMC neobsahující polymerní aditiva, jak se popisuje v US patentu No. 5,470,813 (viz srovnávací příklady 10 a 11). Jak ukazují obrázky, záznamy jsou značně podobné přes přítomnost nebo nepřítomnost polymerního aditiva a přes značné rozdíly ve druhu polymerního aditiva (polyetheru nebo funkcionalizovaného polymeru). Přesná poloha vrcholů do určité míry závisí na množství funkcionalizovaného polymeru, povaze polymeru a povaze organického komplexačního činidla. Obecně stupeň krystaličnosti se stoupajícím obsahem funkcionalizovaného polymeru klesá.

Výhodné katalyzátory podle vynálezu vykazují jediný relativně ostrý vrchol rentgenové práškové difrakce ve vzdálenosti d přibližně 0,37 až přibližně 0,38 nm, což odpovídá úhlu 2θ 23 až přibližně 24 stupňů. Tento vrchol má velikost krystalitů přibližně 28 nm, což odpovídá hodnotě plná šíře polovina maxima (FWHM) přibližně 0,3. U výhodných katalyzátorů je zbytek obrazu rentgenové difrakce v podstatě nekystalický; V obraze převažují další hlavní širší vrcholy soustředěné kolem vzdáleností d přibližně 0,47 až 0,49 nm (přibližně 18 až 19 stupňů úhlu 2θ) a přibližně 0,58 až 0,62 nm (přibližně 13 až 15 stupňů úhlu 2θ). Navíc jsou obvykle přítomny mnohem menší nekystalické vrcholy. Obr. 1 ukazuje výhodný katalyzátor podle vynálezu (funkcionalizovaný polymer = poly(vinylmethylether), viz příklad 4) který má vrcholy rentgenové práškové difrakce ve vzdálenostech d 0,375, 0,481 a 0,606.

Katalyzátory podle vynálezu se při výrobě snadno izolují jednoduchou filtrací a není potřeba používat centrifugace. Jak ukazují příklady níže, při promývání a izolaci katalyzátoru je možno používat jednoduché tlakové filtrace. Jak ukazují srovnávací příklady 10 a 11, izolace katalyzátoru v nepřítomnosti funkcionalizovaného polymeru vyžaduje obtížnější způsob centrifugace.

Sušené katalyzátory podle vynálezu se snadno rozmělnují na volně sypké prášky bez potřeby drcení nebo práškování s použitím velké síly. To je v kontrastu s většinou katalyzátorů DMC, které se běžně suší na koláč a ten se drtí na výrobu prášku. Jak je ukázáno ve srovnávacích příkladech 10 a 11 a japonské patentové přihlášce Kokai No. 3-245848, pro přeměnu sušeného koláče katalyzátoru DMC na prášek je normálně zapotřebí obtížného kroku drcení. Katalyzátory podle vynálezu se snadno rozmělnují na volně sypké prášky.

Polymerizace epoxidů s katalyzátory podle vynálezu poskytuje polyoly s velmi nízkým stupněm nenasycenosti. Jak ukazuje tabulka 1, typické hodnoty nenasycenosti pro poly(oxypropylen)diol s molekulovou

hmotností 8000 vyrobený za nepříznivých podmínek při 130 °C jsou 0,004 meq až 0,007 meq/g. Polyoly vyrobené z katalyzátorů podle vynálezu obsahují snížené hladiny polyolového podílu s vysokou molekulovou hmotností a jsou menší potíže s tvorbou gelu a ucpáváním reaktoru, i když se polyol vyrábí za nepříznivých podmínek jako je nízká koncentrace katalyzátoru a rychlé přidávání epoxidu. Jak ukazuje tabulka 1, katalyzátor vyrobený bez aditiva funkcionalizovaného polymeru poskytne při použití za nepříznivých podmínek koncentrace katalyzátoru 20 ppm a době přidávání propylenoxidu 2 hod (viz srovnávací příklad 11), polyol s nepříjemně vysokou viskozitou (17 Pas) a relativně vysokým obsahem polyolového podílu s vysokou molekulovou hmotností (9260 ppm polyolu s maximem molekulových hmotností vyšším než 100 000), přičemž dochází k významnému ucpávání reaktoru v důsledku tvorby gelu. Katalyzátory podle vynálezu předcházejí těmto problémům poskytnutím polyolů s nízkými viskozitami, nízkým obsahem podílu s vysokou molekulovou hmotností a nepřítomností ucpávání reaktoru i za nepříznivých podmínek.

Klíčem k výrobě vysoce aktivních katalyzátorů DMC je zřejmě inhibice tvorby vysoce krystalických forem katalyzátoru. I když se katalyzátory DMC s relativně vysokým stupněm krystaličnosti používaly pro výrobu epoxidových polymerů po desetiletí, je nyní jasné, že se více požadují katalyzátory DMC s relativně nízkou krystaličností. Vynález poskytuje obecný způsob pro získání v podstatě nekystalických katalyzátorů. Zavedení funkcionalizovaného polymeru do katalyzátoru poskytne v podstatě nekystalický katalyzátor, který je možno snadno vyrobit a izolovat, má vysokou aktivitu a poskytuje polyetherpolyoly s vysokou jakostí.

Vynález zahrnuje způsob výroby katalyzátorů. Součástí způsobu je reakce vodných roztoků kovové soli a soli kovového kyanidu v přítomnosti organického komplexačního činidla a funkcionalizovaného polymeru.

Při typickém provedení způsobu nejprve reagují vodné roztoky kovové soli (jako je chlorid zinečnatý) a soli kovového kyanidu (hexakyanokobaltitan draselný) v přítomnosti organického komplexačního činidla (jako je terc.-butylalkohol) a funkcionalizovaného polymeru za účinného míchání za vytvoření kaše katalyzátoru. Kovová sůl se používá v nadbytku. Kaše katalyzátoru obsahuje reakční produkt kovové soli a soli kovového kyanidu, kterou je sloučenina podvojného kovového kyanidu. Přítomné jsou rovněž sůl kovu, voda, organické komplexační činidlo a funkcionalizovaný polymer; každá tato složka je v určitém množství zabudována do struktury katalyzátoru.

Reakční složky se kombinují při jakékoliv požadované teplotě. Katalyzátor se s výhodou připravuje při teplotě v rozmezí od přibližně pokojové teploty do přibližně 80 °C; výhodnější rozmezí je od přibližně 35 °C do přibližně 60 °C.

Organické komplexační činidlo a funkcionalizovaný polymer je možno přidávat s jakýmkoliv z vodných roztoků solí nebo s oběma roztoky nebo může být přidáváno do kaše katalyzátoru ihned po vysrážení sloučeniny DMC. Obecně je výhodné předem smíchat komplexační činidlo buď s vodným roztokem nebo oběma vodnými roztoky před smícháním reakčních složek. Jestliže se komplexační činidlo přidává namísto toho ke sraženině katalyzátoru, potom je třeba pro vytvoření co nejaktivnější formy katalyzátoru účinně míchat reakční směs homogenizátorem nebo míchadlem s vysokými střížnými silami. Obecně je výhodné přidávat funkcionalizovaný polymer po vysrážení sloučeniny DMC. Katalyzátor s obsahem polymeru se potom oddělí z kaše katalyzátoru jakýmkoliv vhodným způsobem, jako je filtrace, centrifugace, dekantace apod.

Izolovaný pevný katalyzátor s obsahem polymeru se s výhodou promývá vodným roztokem, který obsahuje další organické komplexační činidlo a/nebo další funkcionalizovaný polymer. Po promytí katalyzátoru je obvykle výhodné jeho sušení ve vakuu, dokud katalyzátor nedosáhne

konstantní hmotnosti. Vhodné způsoby promývání a izolace katalyzátorů se popisují v US patentu No. 5,482,908, který se tímto zařazuje odkazem.

Vynález zahrnuje způsob výroby epoxidového polymeru. Tento způsob zahrnuje polymerizaci epoxidu v přítomnosti katalyzátoru na bázi podvojného kovového kyanidu podle vynálezu. Výhodnými epoxidy jsou ethylenoxid, propylenoxid, butenoxidy, styrenoxid apod., a jejich směsi. Způsob je možno použít pro výrobu náhodných nebo blokových kopolymerů. Epoxidovým polymerem může být například polyetherpolyol odvozený z polymerizace epoxidu v přítomnosti iniciátoru obsahujícího hydroxylové skupiny.

Další monomery, které budou kopolymerizovat s epoxidem v přítomnosti sloučeniny DMC mohou být použity při způsobu podle vynálezu pro získání jiných typů epoxidových polymerů. S použitím katalyzátorů podle vynálezu je možno vyrábět jakékoliv v oboru známé kopolymery vyráběné s použitím běžných katalyzátorů DMC. Například epoxidy kopolymerizují s oxethany (jak se popisuje v US patentech No. 3,278,457 a 3,404,109) za poskytnutí polyetherů nebo s anhydridy (jak se popisuje v US patentech No. 5,145,883 a 3,538,043) za získání polyester nebo polyetheresterpolyolů. Výroba polyetherů, polyesterů a polyetheresterpolyolů s použitím katalyzátorů na bázi podvojných kovových kyanidů se podrobně popisuje například v US patentech No. 5,223,583, 5,145,883, 4,472,560, 3,941,849, 3,900,518, 3,538,043, 3,404,109, 3,278,458, 3,278,457 a v publikaci J. L. Schuchardt a S. D. Harper, SPI Proceedings, 32nd Annual Polyurethane Tech./Market. Conf. (1989) 360. Obsah těchto US patentů týkající se syntézy polyolů s použitím katalyzátorů DMC se zařazuje v celém rozsahu odkazem.

Polyetherpolyoly (nebo monoly) vyrobené s pomocí katalyzátorů podle vynálezu mají s výhodou průměrné hydroxylové funkčnosti od přibližně 1 do 8, výhodněji od přibližně 2 do 6 a nejvýhodněji od přibližně 2 do 3. Polyoly mají s výhodou číselné průměrné molekulové hmotnosti v rozmezí od přibližně 500 do přibližně 50 000. Výhodnější rozmezí je od

přibližně 1000 do přibližně 12 000; nejvýhodnější rozmezí je od přibližně 2000 do přibližně 8000.

Následující příklady jsou uvedeny pouze pro ilustraci vynálezu. Odborníkům v oboru bude zřejmé, že je možno připravit mnoho dalších variant, které jsou v rámci podstaty vynálezu a rozsahu nároků.

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 ukazuje obrazy rentgenové práškové difrakce pro katalyzátor podle vynálezu (z příkladu 4), katalyzátor DMC obsahující polyether podle US patentu No. 5,482,908 (viz srovnávací příklad 9) a v podstatě amorfní katalyzátor vyrobený bez přítomnosti funkcionizovaného polymerního aditiva připravený podle US patentu No. 5,470,813 (viz srovnávací příklady 10 a 11).

Obr. 2 ukazuje běžný katalyzátor hexakyanokobaltitan zinečnatý - glym.

Obr. 3 ukazuje hexakyanokobaltitan zinečnatý vyrobený bez přítomnosti komplexačního činidla

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Výroba katalyzátoru: Komplex hexakyanokobaltitan zinečnatý/t-butylalkohol obsahující poly(N,N-dimethylakrylamid)

Připraví se roztok 5,0 % hmotnostních poly(N,N-dimethylakrylamidu) v destilované vodě (roztok 1). Chlorid zinečnatý (75 g) se rozpustí v destilované vodě (275 ml) a t-butylalkoholu (50 ml) za získání roztoku 2. Do roztoku chloridu zinečnatého se přidá 50 g roztoku 1. Roztok 3 se vyrobí rozpuštěním hexakyanokobaltitanu

draselného (7,5 g) v destilované vodě (100 ml). V průběhu 30 min se přidá ke směsi chlorid zinečnatý/poly(N,N-dimethylakrylamid) roztok 3 při homogenizaci směsi s 20 % maximální intenzity míchání. V průběhu reakce se vnitřním topným nebo chladicím hadem udržuje reakční teplota na 50 °C. Intenzita míchání se na dalších 10 min zvýší na 40 %. Směs se filtruje pod tlakem přes filtr 5 µm při 27,56 kPa. Filtrační koláč se znovu rozmíchá na kaši ve směsi t-butylalkoholu (200 ml) a destilované vody (70 ml), směs se homogenizuje při intenzitě 40 % 10 min, a potom se filtruje pod tlakem jak je popsáno výše. Pevná látka se znovu rozmíchá na kaši v t-butylalkoholu (185 ml) a proces promývání a dělení se opakuje. Filtrační koláč se suší ve vakuové sušárně při 60 °C do konstantní hmotnosti. Vysušený katalyzátor se snadno rozdrťí na sypký prášek. Katalyzátor obsahuje 24 % hmotnostních poly(N,N-dimethylakrylamidu). Aktivita katalyzátoru pro polymerizaci propylenoxidu je 23,8 g PO/min při 100 ppm katalyzátoru.

Příklad 2

Výroba katalyzátoru: Komplex hexakyanokobaltitan zinečnatý/t-butylalkohol obsahující poly(1-vinylpyrrolidon)

Chlorid zinečnatý (75 g) se rozpustí v destilované vodě (275 ml) a t-butylalkoholu (50 ml) za získání roztoku 1. Hexakyanokobaltitan draselný (7,5 g) se rozpustí v destilované vodě (100 ml) za získání roztoku 2. Roztok 3 se připraví rozpuštěním poly(1-vinylpyrrolidonu) (8,0 g) ve vodě (50 ml) a t-butylalkoholu (2,0 ml). Roztok 2 se přidá k roztoku 1 v průběhu 30 min při homogenizaci směsi s 20 % maximální intenzity míchání. V průběhu přidávání se udržuje reakční teplota na 50 °C. Intenzita míchání se na dalších 10 min zvýší na 40 %. Homogenizátor se zastaví. Ke směsi se přidá roztok 3 a po dobu 3 minut se provádí magnetické míchání a potom tlaková filtrace přes filtr 20 µm při 27,56 kPa. Filtrační koláč se znovu rozmíchá na kaši v t-butylalkoholu (130 ml) a destilované vodě (55 ml) a směs se homogenizuje 10 min při

intenzitě 40 %. Homogenizátor se zastaví. Přidá se další poly(1-vinylpyrrolidon) (2,0 g) a směs se magneticky míchá 3 minuty a potom filtruje pod tlakem, jak bylo popsáno výše. Filtrační koláč se znovu rozmíchá v t-butylalkoholu (185 ml) a homogenizuje se při 40 % intenzitě 10 min. Homogenizátor se zastaví. Přidá se další poly(1-vinylpyrrolidon) (1,0 g) a míchání, filtrace a izolace katalyzátoru probíhá jak bylo popsáno výše. Koláč se suší ve vakuu při 60 °C do konstantní hmotností. Usušený katalyzátor se snadno rozdrtí na sypký prášek. Katalyzátor obsahuje 22 % hmotnostních poly(1-vinylpyrrolidonu). Aktivita katalyzátoru pro polymerizaci propylenoxidu je 12,2 g PO/min při 25 ppm katalyzátoru.

Příklad 3

Výroba katalyzátoru: Komplex hexakyanokobaltitan zinečnatý/t-butylalkohol obsahující kyselinu poly(1-vinylpyrrolidon-ko-akrylovou)

Roztok chloridu zinečnatého (62,5 % hmotnostních ve vodě, 120 g) se spojí s destilovanou vodou (230 ml) a t-butylalkoholem (50 ml) za získání roztoku 1. Hexakyanokobaltitan draselný (7,5 g) se rozpustí v destilované vodě (100 ml) za získání roztoku 2. Roztok 3 se připraví rozpuštěním kyseliny poly(1-vinylpyrrolidon-ko-akrylové) (8,0 g) ve vodě (50 ml) a t-butylalkoholu (2,0 ml). Roztok 2 se přidává k roztoku 1 v průběhu 30 min při 50 °C při homogenizaci směsi s 20 % maximální intenzitou míchání. Intenzita míchání se zvyšuje dalších 10 min na 40 %. Homogenizátor se zastaví. Ke směsi se přidá roztok 3 a směs se míchá magnetickým míchadlem 3 minuty a potom se filtruje pod tlakem přes filtr 20 µm při 27,56 kPa. Filtrační koláč se znovu rozmíchá v t-butylalkoholu (130 ml) a destilované vodě (55 ml) a směs se homogenizuje 10 min při 40 % intenzitě. Homogenizátor se zastaví. Směs se filtruje pod tlakem jak bylo popsáno výše. Filtrační koláč se znovu rozmíchá v t-butylalkoholu (185 ml) a homogenizuje se při 40 % intenzitě 10 min. Homogenizátor se zastaví. Filtrace a izolace katalyzátoru probíhá jak bylo popsáno výše. Katalyzátor se suší ve vakuu při 60 °C do konstantní hmotnosti. Vysušený

katalyzátor se snadno rozdrťí na sypký prášek. Katalyzátor obsahuje 24 % hmotnostních kyseliny poly(1-vinylpyrrolidon-ko-akrylové). Katalytická aktivita pro polymerizace propylenoxidu je 17,2 g PO/min při 20 ppm katalyzátoru.

Příklad 4

Výroba katalyzátoru: Komplex hexakyanokobaltitan zinečnatý/t-butylalkohol obsahující poly(vinylmethylether)

Připraví se roztok 8,0 % hmotnostních poly(vinylmethyletheru) v destilované vodě (roztok 1). Chlorid zinečnatý (37,5 g) a 10 g roztoku 1 se smíchá s destilovanou vodou (137,5 ml) a t-butylalkoholem (25 ml) za vytvoření roztoku 2. Roztok 3 se připraví rozpuštěním hexakyanokobaltitanu draselného (3,75 g) v destilované vodě (50 ml). Roztok 4 se připraví smícháním 17 g roztoku 1 s t-butylalkoholem (1,0 ml). Roztok 3 se přidá k roztoku 2 v průběhu 15 min při 50 °C, při homogenizaci směsi s intenzitou míchání 20 % maximální intenzity. Intenzita míchání se na dalších 10 min zvýší na 40 %. Homogenizátor se zastaví. Ke směsi se přidá roztok 4 a směs se magneticky míchá 3 minuty a potom se filtruje pod tlakem přes filtr 20 µm při tlaku 27,56 kPa. Filtrační koláč se znovu rozmíchá v t-butylalkoholu (65 ml) a destilované vodě (27,5 ml) a směs se homogenizuje 10 min při 40 % intenzitě. Homogenizátor se zastaví. Přidá se další vodný poly(vinylmethylether) (13,5 g roztoku 1) a směs se magneticky míchá 3 min. Směs se filtruje pod tlakem jak bylo popsáno výše. Filtrační koláč se znovu rozmíchá v t-butylalkoholu (92,5 ml) a homogenizuje při 40 % intenzitě 10 min. Homogenizátor se zastaví. Filtrace a izolace katalyzátoru probíhá jak bylo popsáno výše. Koláč se suší ve vakuu při 60 °C do konstantní hmotnosti. Usušený katalyzátor se snadno rozdrťí na sypký prášek. Katalyzátor obsahuje 8,0 % hmotnostních poly(vinylmethyletheru). Aktivita katalyzátoru pro polymerizaci propylenoxidu je 25 g PO/min při 25 ppm

katalyzátoru. Obr. 1 ukazuje obraz rentgenové práškové difrakce pro tento katalyzátor.

Příklad 5

Výroba katalyzátoru: Komplex hexakyanokobaltitan zinečnatý/t-butylalkohol obsahující poly(vinylmethylether) a polyetherdiol

Chlorid zinečnatý (75 g) a poly(vinylmethylether) (3,0 g) se rozpustí v destilované vodě (275 ml) a t-butylalkoholu (60 ml) za získání roztoku 1. Roztok 2 se připraví rozpuštěním hexakyanokobaltitanu draselného (7,5 g) v destilované vodě (100 ml). Roztok 3 se připraví rozpuštěním poly(oxypropylen)diolu (molekulová hmotnost 1000, 8,0 g) v destilované vodě (50 ml) a t-butylalkoholu (2,0 ml). Roztok 2 se přidává k roztoku 1 v průběhu 30 min při 50 °C při homogenizaci směsi s 20 % maximální intenzity. Intenzita míchání se zvýší na dalších 10 min na 40 %. Homogenizátor se zastaví. Roztok 3 se přidá ke směsi, která se dále míchá magnetickým míchadlem 3 minuty a potom se filtruje pod tlakem přes filtr 20 µm při tlaku 27,56 kPa. Filtrační koláč se znovu rozmíchá v t-butylalkoholu (130 ml), destilované vodě (155 ml) a poly(vinylmethyletheru) (1,0 g) a směs se homogenizuje 10 min při 40 % intenzitě. Homogenizátor se zastaví. Přidá se další poly(oxypropylen)diol (2,0 g) s molekulovou hmotností 1000 a směs se magneticky míchá 3 minuty. Směs se filtruje pod tlakem jak bylo popsáno výše. Filtrační koláč se znovu rozmíchá v t-butylalkoholu (185 ml) a poly(vinylmethyletheru) (1,0 g) a homogenizuje se při 40 % intenzitě 10 min. Homogenizátor se zastaví. Přidá se další poly(oxypropylen)diol (1,0 g) s molekulovou hmotností 1000 a směs se magneticky míchá 3 minuty. Filtrace a izolace katalyzátoru probíhá jak bylo popsáno výše. Koláč se suší ve vakuu při 60 °C do konstantní hmotnosti. Usušený katalyzátor se snadno rozdrťí na sypký prášek. Katalyzátor obsahuje 20 % hmotnostních poly(vinylmethyletheru) a poly(oxypropylen)diolu.

Aktivita katalyzátoru pro polymerizace propylenoxidu je 17,9 g PO/min při 25 ppm katalyzátoru.

Příklad 6

Výroba katalyzátoru: Komplex hexakyanokobaltitan zinečnatý/t-butylalkohol obsahující poly(vinylethylether) a polyetherdiol

Chlorid zinečnatý (37,5 g) se rozpustí v destilované vodě (137,5 ml) a t-butylalkoholu (25 ml) za získání roztoku 1. Roztok 2 se připraví rozpuštěním hexakyanokobaltitanu draselného (3,75 g) v destilované vodě (50 ml). Roztok 3 se připraví rozpuštěním poly(oxypropylen)diolu (4,0 g) s molekulovou hmotností 1000 v destilované vodě (25 ml) a t-butylalkoholu (5,0 ml). Roztok 2 se přidává k roztoku 1 během 15 min při 50 °C, při homogenizaci směsi s 20 % intenzitou proti maximu. Intenzita míchání se zvýší na dalších 10 min na 40 %. Homogenizátor se zastaví. Ke směsi se přidá roztok 3 a směs se magneticky míchá 3 min a potom se filtruje tlakem přes filtr 20 µm při tlaku 27,56 kPa. Filtrační koláč se znovu rozmíchá na kaši v t-butylalkoholu (65 ml) a destilované vodě (27,5 ml) a směs homogenizuje 10 min při 40 % intenzitě. Homogenizátor se zastaví. Přidá se další poly(oxypropylen)diol (1,0 g) s molekulovou hmotností 100 a směs se magneticky míchá 3 min. Směs se filtruje pod tlakem jak bylo popsáno výše. Filtrační koláč se znovu rozmíchá v t-butylalkoholu (92,5 ml) a poly(vinylethyletheru) (3,0 g) a homogenizuje se při 40 % intenzitě 10 min. Homogenizátor se zastaví. Přidá se další poly(oxypropylen)diol (0,5 g) s molekulovou hmotností 1000 a směs se magneticky míchá 3 min. Filtrace a izolace katalyzátoru probíhá jak bylo popsáno výše. Koláč se suší ve vakuu při 60 °C do konstantní hmotnosti. Vysušený katalyzátor se snadno rozdrťí na volně sypký prášek. Katalyzátor obsahuje 18 % hmotnostních poly(vinylethyletheru) a polyetherdiolu v kombinaci. Aktivita katalyzátoru pro polymerizaci propylenoxidu je 21,7 g PO/min při 25 ppm katalyzátoru.

Příklad 7

Výroba katalyzátoru: Komplex hexakyanokobaltitan zinečnatý/t-butylalkohol obsahující polyesterpolyol

Roztok chloridu zinečnatého (62,5 % hmotnostních ve vodě, 120 g) se spojí s destilovanou vodou (230 ml) a t-butylalkoholem (50 ml) za získání roztoku 1. Hexakyanokobaltitan draselný (7,5 g) se rozpustí v destilované vodě (100 ml) za získání roztoku 2. Roztok 3 se připraví rozpuštěním polyolu LEXOREZ 1080-55 (kondenzační polymer z 2-methyl-1,3-propandiolu a kyseliny adipové, produkt firmy Inolex Chemical Co., 8,0 g) ve vodě (50 ml) a t-butylalkoholu (2,0 ml). Roztok 2 se přidá k roztoku 1 v průběhu 30 min při 50 °C, při homogenizaci směsi s 20 % maximální intenzity. Intenzita míchání se zvýší na 40 % na dalších 10 min míchání. Homogenizátor se zastaví. Ke směsi se přidá roztok 3 a směs se míchá magneticky 3 min a potom se filtruje pod tlakem přes filtr 20 µm při 27,56 kPa. Filtrační koláč se znovu rozmíchá v t-butylalkoholu (130 ml) a destilované vodě (55 ml) a směs se homogenizuje 10 min při intenzitě 40 % Homogenizátor se zastaví. Přidá se další polyesterpolyol (2,0 g) a směs se magneticky míchá 3 min. Směs se filtruje pod tlakem jak bylo popsáno výše. Filtrační koláč se znovu rozmíchá v t-butylalkoholu (185 ml) a homogenizuje při 40 % intenzitě 10 min. Homogenizátor se zastaví. Přidá se další polyesterpolyol (1,0 g) a směs se magneticky míchá 3 min. Filtrace a izolace katalyzátoru probíhá jak bylo popsáno výše. Koláč se suší ve vakuu při 60 °C do konstantní hmotnosti. Usušený katalyzátor se snadno rozdrťí na volně sypký prášek. Katalyzátor obsahuje 5,0 % hmotnostních polyesterpolyolu. Aktivita katalyzátoru pro polymerizaci propylenoxidu je 19,2 g PO/min při 20 ppm katalyzátoru.

Příklad 8

Výroba katalyzátoru: Komplex hexakyanokobaltitan zinečnatý/t-butylalkohol obsahující poly(1-vinylpyrrolidon)

Roztok chloridu zinečnatého (120 g 62,5 % hmotnostních ZnCl_2 ve vodě) se rozpustí v destilované vodě (230 ml) a t-butylalkoholu (50 ml) za získání roztoku 1. Roztok 2 se připraví rozpuštěním hexakyanokobaltitanu draselného (7,5 g) v destilované vodě (100 ml). Roztok 3 se připraví smícháním poly(1-vinylpyrrolidonu) (8,0 g) s destilovanou vodou (50 ml) a t-butylalkoholem (2,0 ml). Roztok 2 se přidá k roztoku 1 během 30 min při 50 °C, při homogenizaci směsi s 20 % maximální intenzity míchání. Intenzita míchání se na dalších 30 min zvýší na 40 %. Homogenizátor se zastaví. Ke směsi se přidá roztok 3 a směs se magneticky míchá 3 min a potom filtruje pod tlakem přes filtr 20 μm při 27,56 kPa. Filtrační koláč se znovu rozmíchá v t-butylalkoholu (130 ml) a destilované vodě (55 ml) a směs se homogenizuje 10 min při 40 % intenzitě. Homogenizátor se zastaví. Přidá se další poly(1-vinylpyrrolidon) (2,0 g) a směs se magneticky míchá 3 min. Směs se filtruje pod tlakem jak bylo popsáno výše. Filtrační koláč se znovu rozmíchá v t-butylalkoholu (185 ml) a homogenizuje se při 40 % intenzitě 10 min. Homogenizátor se zastaví. Filtrace a izolace katalyzátoru probíhá jak bylo popsáno výše. Koláč se suší ve vakuu při 60 °C do konstantní hmotnosti. Usušený katalyzátor se snadno rozdrťí na volně sypký prášek. Katalyzátor obsahuje 22 % hmotnostních poly(1-vinylpyrrolidonu). Aktivita katalyzátoru pro polymerizaci propylenoxidu je 14,7 g PO/min při 20 ppm katalyzátoru.

Srovnávací příklad 9

Výroba katalyzátoru: Komplex hexakyanokobaltitan zinečnatý/t-butylalkohol obsahující polyetherpolyol

Chlorid zinečnatý (283,5 g) se rozpustí v destilované vodě (1039 ml) a t-butylalkoholu (189 ml) za získání roztoku 1. Roztok 2 se

připraví rozpuštěním hexakyanokobaltitanu draselného (28,35 g) v destilované vodě (378 ml). Roztok 3 se připraví mísením poly(oxypropylen)diolu (molekulová hmotnost 1000, 30,2 g) s destilovanou vodou (180 ml) a t-butylalkoholem (7,6 ml). Roztok 2 se přidá k roztoku 1 v průběhu 1 hod při 50 °C za míchání při 450 ot/min. Po přidání se rychlost míchání zvýší na 900 ot/min na 1 hod při tlaku 68,9 kPa dusíku. Rychlost míchání se potom sníží na 450 ot/min, přidá se roztok 3 a směs se míchá 3 min. Pevné podíly se izolují tlakovou filtrací přes filtr 20 µm při 27,56 kPa. Filtrační koláč se znovu rozmíchá ve směsi destilované vody (201 ml) a t-butylalkoholu (492 ml) a míchá se při 900 ot/min 1 hod. Rychlost míchání se sníží na 450 ot/min a přidá se další poly(oxypropylen)diol s molekulovou hmotností 1000 (7,6 g). Po míchání po dobu 3 min se pevné podíly izolují jak bylo popsáno výše. Filtrační koláč se znovu rozmíchá v t-butylalkoholu (700 ml) a míchá při 900 ot/min 1 h. Rychlost míchání se sníží na 450 ot/min a přidá se další poly(oxypropylen)diol s molekulovou hmotností 1000 (3,8 g). Po míchání po dobu 3 min se izolují pevné podíly a suší se při 60 °C ve vakuu do konstantní hmotnosti. Usušený katalyzátor se snadno rozdrťí na sypký prášek. Aktivita katalyzátoru pro polymerizaci propylenoxidu je 20 g PO/min při 25 ppm katalyzátoru. Obr. 1 ukazuje obraz rentgenové práškové difrakce tohoto katalyzátoru.

Srovnávací příklady 10 a 11

Výroba katalyzátoru: Komplex hexakyanokobaltitan zinečnatý/t-butylalkohol vyrobený bez funkcionalizovaného polymeru

Hexakyanokobaltitan draselný (8,0 g) se rozpustí v destilované vodě (300 ml) a t-butylalkoholu (50 ml) za získání roztoku 1. Roztok 2 se vyrobí rozpuštěním chloridu zinečnatého (75 g) v destilované vodě (75 ml). Roztok 2 se přidá k roztoku 1 v průběhu 30 min s homogenizací při 20 % maximální intenzity míchání. Po ukončení přidávání se směs homogenizuje při 40 % maximální intenzity 10 min. Směs se centrifuguje

při 17 000 ot/min 30 min pro izolaci pevných látek. Pevné podíly se znovu rozmíchají v t-butylalkoholu (155 ml) a destilované vodě (55 ml). Směs se homogenizuje při 40 % intenzity 10 min a je potom centrifugována jak popsáno výše. Pevné látky se znovu rozmíchají v t-butylalkoholu (185 ml), homogenizují při 40 % intenzity 10 min a izolují. Katalyzátor se suší ve vakuu při 60 °C do konstantní hmotnosti. Usušený katalyzátor se práškují (provedení kroku je obtížné) za získání sypkého prášku.

Aktivita katalyzátoru pro polymerizaci propylenoxidu je 17,9 g/min při 50 ppm katalyzátoru (srovnávací příklad 10) a 9,3 g PO/min při 20 ppm katalyzátoru (srovnávací příklad 11). Obr. 1 ukazuje obraz rentgenové práškové difrakce tohoto katalyzátoru.

Příklad A

Polymerizace epoxidu: Rychlostní experimenty - obecný postup

Do 1 l míchaného reaktoru se vloží polyoxypropylentriol (molekulová hmotnost 700), startér (70 g) a katalyzátor na bázi hexakyanokobaltitanu zinečnatého s obsahem polymeru (0,0114 až 0,057 g, koncentrace 20 - 100 ppm v hotovém polyolu). Směs se míchá a zahřívá na 105 °C a destiluje ve vakuu pro odstranění stop vody z triolového startéru. Tlak v reaktoru se nastaví na vakuum přibližně 101,58 kPa a najednou se přidá propylenoxid (10 - 11 g). Tlak v reaktoru se pečlivě monitoruje. Další propylenoxid se nepřidává, dokud v reaktoru nenastane zvýšený pokles tlaku; pokles tlaku je důkazem, že se katalyzátor aktivoval. Když se ověří aktivace katalyzátoru, zbylý propylenoxid (490 g) se postupně přidává tak, aby tlak v reaktoru se udržel na přibližně 68,9 kPa. Po úplném přidání propylenoxidu se směs udržuje při 105 °C, dokud se nepozoruje konstantní tlak. Zbylý nezreagovaný monomer se potom ve vakuu odpaří z polyolového produktu a polyol se ochladí a oddělí.

Pro určení reakční rychlosti se připraví graf závislosti spotřeby PO (g) proti době reakce (min). Změří se směrnice křivky v nejstrmějším místě pro zjištění rychlosti reakce v gramech PO přeměněného za minutu. Průsečík této čáry a vodorovné čáry získané jako prodloužení nulové hodnoty křivky se považuje za dobu indukce (v minutách) požadovanou pro aktivaci katalyzátoru. Změřené rychlosti reakce jsou shrnuty v tabulce 1.

Jestliže se pro měření rychlostí polymerizace propylenoxidu použije této metody, katalyzátory podle vynálezu typicky polymerizují PO při rychlostech vyšších než přibližně 15 g/min při 20 ppm katalyzátoru při 105 °C. Rychlosti polymerizace epoxidu pro katalyzátory podle vynálezu jsou ve všech případech vyšší než u podobných katalyzátorů vyrobených bez přítomnosti funkcionalizovaného polymeru (viz srovnávací příklad 11).

Příklad B

Syntéza polyetherpolyolu: polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností 8000

Do 1 l míchaného reaktoru se vloží polyoxypropylendiol (molekulová hmotnost 725), startér (65 g) a katalyzátor na bázi hexakyanokobaltitanu zinečnatého (0,0173 g, 25 ppm). Směs se míchá a zahřívá na 130 °C a potom se odpařováním ve vakuu 0,5 hod při 130 °C odstraní stopy vody z diolového startéru. Do reaktoru se přidá propylenoxid (12 g), nejprve ve vakuu přibližně 101,58 kPa, a pečlivě se sleduje tlak v reaktoru. Další propylenoxid se nepřidává, dokud v reaktoru nedojde ke zrychlenému poklesu tlaku; pokles tlaku je důkaz, že se katalyzátor aktivoval. Když je ověřena aktivace katalyzátoru, postupně se přidává zbylý propylenoxid (618 g) v průběhu 2 až 6 hod (viz tabulka 1). Po úplném přidání propylenoxidu se směs udržuje při 130 °C až do zjištění konstantního tlaku. Zbylý nezreagovaný monomer se potom

odpaří ve vakuu při 80 °C z polyolového produktu. (Viz příklady 1 - 8 a srovnávací příklady C 9 - C 11).

Předcházející příklady jsou uvedeny pouze jako ilustrace; rozsah vynálezu je definován následujícími nároky.

00000000

Tabulka 1. Katalyzátory DMC obsahující funkcionalizované polymery: Vliv polymerního aditiva na aktivitu katalyzátoru a vlastnosti polyolu									
Příklad #	Funkcionalizované polymerní aditivum	Aktivita katalyzátoru: příprava triolu 6K (105 °C, 68,9 kPa)			Vlastnosti polyolu (poly(oxypropylen)diol 8K vyrobený při 130 °C s použitím 25 ppm katalyzátoru)				
		Katalyz. (ppm)	Rychlost polymerizace (g PO/min)	Doba přidáv. PO (h)	Viskozita (Pas)	Mw/Mn	Nenasyc. (meq/g)	Podíl HMW ³ (ppm)	
1	poly(N,N-dimethylakrylamid)	100	23,8	6	3,510	1,19	0,0054	—	
2	poly(vinylpyrrolidon)	25	12,2	2	5,210	1,19	0,0054	4670	
3	kyselina poly(vinylpyrrolidon-ko-akrylová)	20	17,2	2	8,220	1,23	0,0045	6050	
4	poly(vinylmethylether)	25	25,0	4	3,150	1,14	0,0076	1210	
5	poly(vinylmethylether)/polyetherdiol	25	17,9	4	3,510	1,08	0,0058	1010	
6	poly(vinylethylether)/polyetherdiol	25	21,7	4	3,450	1,08	0,0056	1520	
7	LEXOREZ 1080-55 polyesterpolyol ¹	20	19,2	2	4,380	1,14	0,0044	3580	
8	poly(vinylpyrrolidon)	20	14,7	2	4,510	1,15	0,0045	3770	

Tabulka 1 - pokračování

Příklad #	Funkcionalizované polymerní aditivum	Aktivita katalyzátoru: příprava triolu 6K (105 °C, 68,9 kPa)		Vlastnosti polyolu (poly(oxypropylen)diol 8K vyrobený při 130 °C s použitím 25 ppm katalyzátoru)				
		Katalyz. (ppm)	Rychlost polymerizace (g PO/min)	Doba přidáv. PO (h)	Viskozita (Pas)	Mw/Mn	Nenasyc. (meq/g)	Podíl HMW ³ (ppm)
C9	poly(oxypropylen)diol m.h. 1000	25	20,0	4	3,360	1,16	0,0060	2000
C10	bez aditiva ²	50	17,9	4	4,150	1,23	0,0067	—
C11	bez aditiva ²	20	9,3	2	17,000	1,35	0,0064	9260

¹ Produkt firmy Inolex Chemical Co. - kondenzační polymer 2-methyl-1,3-propandiolu a kyseliny adipové.

² V průběhu syntézy diolu 8K s tímto katalyzátorem se pozoruje tvorba gelu.

³ Podíl polyolů s vysokou molekulovou hmotností je odhad množství (v ppm) polyolu s hlavní molekulovou hmotností větší než 100 000 při měření gelovou permeační chromatografií s použitím polystyrenových standardů.

Zastupuje:



PATENTOVÉ NÁROKY

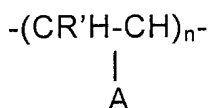
1. Katalyzátor, vyznačující se tím, že je při analýze rentgenovou práškovou difrakcí v podstatě nekystalický a obsahuje:

(a) sloučeninu podvojného kovového kyanidu

(b) organické komplexační činidlo; a

(c) od 2 do 80 % hmotnostních funkcionalizovaného polymeru, který

(i) obsahuje obecnou strukturu:



kde

R' je atom vodíku, -COOH nebo C₁-C₅ alkylová skupina a A je jedna nebo více funkčních skupin zvolených ze skupiny obsahující -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SH, -SR, -COR, CN, -Cl, -Br, -C₆H₄-OH, -C₆H₄-C(CH₃)₂OH, -CONH₂, -CONHR, -CO-NR₂, -OR, -NO₂, -NHCOR, -NRCOR, -COOH, -COOR, -CHO, -OCOR, -COO-R-OH, -SO₃H, -CONH-R-SO₃H, pyridinyl a pyrrolidonyl, kde R je C₁-C₅ alkylová nebo alkylénová skupina a kde n má hodnotu v rozmezí od 6 do 5000, nebo

(ii) je zvolen ze skupiny obsahující polyestery, polykarbonáty, oxazolinové polymery, polyalkyleniminy, kopolymery kyseliny maleinové a anhydridu kyseliny maleinové, hydroxyethylcelulózu, škroby a polyacetalu,

nebo ve vodě rozpustnou sůl odvozenou z výše definovaného funkcionalizovaného polymeru.

2. Katalyzátor podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e n má hodnotu 10 až 500.
3. Katalyzátor podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e sloučeninou podvojného kyanidu je hexakyanokobaltitan
zinečnatý.
4. Katalyzátor podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e organickým komplexačním činidlem je terc.-butylalkohol.

Zastupuje:

Fig.1.

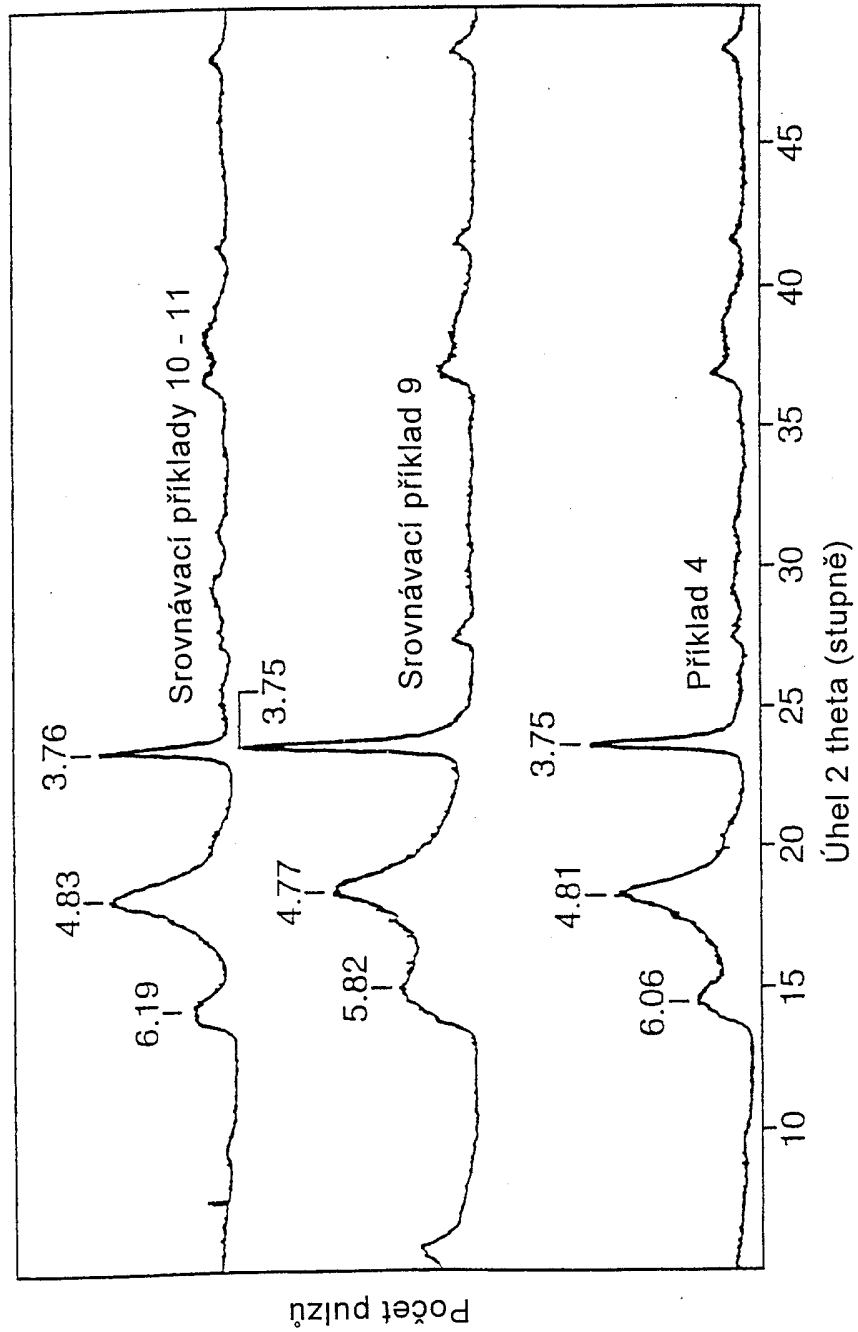


Fig.2.

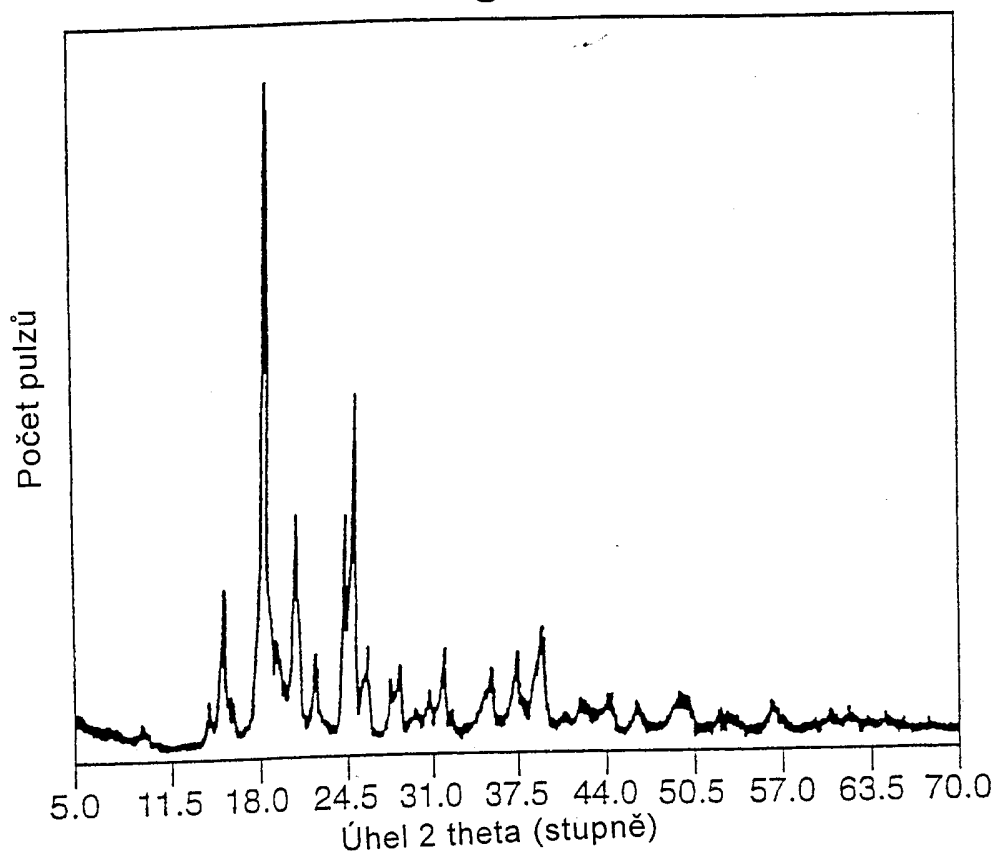


Fig.3.

