(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI
Bucureşti

ROMANIA

(11) Nr. brevet: 118120 B1
(51) Int.Cl.[7] B 01 J 27/26;
C 08 F 4/26; C 08 G 59/00

(12) BREVET DE INVENŢIE

Hotarârea de acordare a brevetului de invenţie poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **96-01501**

(22) Data de depozit: **23.07.96**

(30) Prioritate: **24.07.95 US 08/505.938**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
28.02.2003 BOPI nr. **2/2003**

(45) Data eliberării şi publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecţionare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internaţională PCT:
Nr.

(87) Publicare internaţională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5158922; EP-A 0654303

(71) Solicitant: **ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY LP, GREENVILLE, DELAWARE, US**

(73) Titular: **ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY LP, GREENVILLE, DELAWARE, US**

(72) Inventatori: **BI LE- KHAC, WEST CHESTER, US; HINNEY HARRY R., CROSS LANES, US; BOWMAN PAUL T., HURRICANE, US**

(74) Mandatar: **ROMINVENT S.A., BUCUREŞTI**

(54) CATALIZATOR DE HEXACIANOCOBALT DE ZINC FOLOSIT LA POLIMERIZAREA UNUI EPOXID

(57) **Rezumat:** Invenţia se referă la catalizatori pe bază de cianuri dimetalice complexe cu activitate ridicată, care au o structură cristalină şi conţin un compus DMC, un agent organic de complexare, sarea unui metal, aceasta din urmă conţinută într-un raport mai mic de 0,2 moli de sare a unui metal per mol de compus DMC. Catalizatorii se pot obţine prin reacţionarea soluţiilor apoase a sării unui metal şi a unei cianuri metalice în prezenţa unui agent organic de complexare, în care sarea unui metal este folosită într-un exces mai mic de 100% exces stoichiometric raportat la cantitatea de cianură metalică. Ca alternativă, soluţia apoasă poate reacţiona cu sarea de metal în exces, pentru a forma catalizatorul sub formă de precipitat, care apoi se spală cu apă şi cu un agent de complexare pentru a obţine catalizatorul ca produs finit. Poliolii polieterici obţinuţi prin cataliza cu aceşti catalizatori au o nesaturare scăzută şi sunt importanţi la obţinerea multor tipuri de poliuretani.

Revendicări: 1
Figuri: 5

RO 118120 B1

Invenţia se referă la un catalizator de hexacianocobaltat de zinc folosit la polimerizarea unui epoxid.

Este cunoscută folosirea cianurilor metalice complexe, care au în structură două metale (DMC), drept catalizatori pentru polimerizarea epoxidică. Aceşti catalizatori au o activitate ridicată, şi folosirea lor duce la obţinerea de polioli polieterici, cu grad de nesaturare mult mai scăzut decât al celor obţinuţi folosind catalizatori bazici, (KOH). Catalizatorii convenţionali, pe bază de cianuri metalice complexe, (DMC), se prepară prin reacţionarea soluţiilor apoase ale unei sări ale unui metal şi ale unei cianuri metalice, când precipită cianura complexă. Catalizatorii sunt folosiţi pentru a obţine o varietate largă de polimeri, cum ar fi polieteri, poliesteri, polioli polieterici. Mulţi polioli sunt folosiţi la obţinerea de materiale poliuretanice, pentru diverse acoperiri, elastomeri, garnituri, spume şi adezivi.

Obţinerea catalizatorilor pe bază de cianuri metalice complexe are loc de obicei în prezenţa unui agent de complexare organic, cu masa moleculară scăzută, cum ar fi dimetoxietanul sau dimerul acestuia. Agenţii de complexare au un efect favorabil asupra polimerizării epoxidice. Alţi agenţi cunoscuţi de complexare sunt: alcoolii, cetonele, esterii, amidele, ureea. În brevetul **EP-A-0654302** sunt descrişi catalizatorii (DMC) amorfi preparaţi folosind ca agenţi de complexare alcooli alifatici solubili în apă, ca, de exemplu, alcoolul *terţ*-butilic. Într-un proces de preparare convenţională, se amestecă soluţii apoase de clorură de zinc şi de hexacianocobaltat de potasiu.

Precipitatul de hexacianocobaltat de zinc se combină cu un agent organic de complexare. Catalizatorul rezultat are formula generală:

$$Zn_3[\ Co(CN)_6\ ]_2\ x\ ZnCl_2\ y\ H_2O\ z\ \text{Agent de complexare.}$$

Catalizatorii DMC se obţin cu un exces de sare a unui metal în raport cu cantitatea de cianură metalică utilizată, (**US 3427256**, **3278457** şi **3941849**). În brevetul **US 5158922** este descris un procedeu îmbunătăţit de obţinere a catalizatorilor DMC filtraţi, prin controlarea următorilor factori: ordinea de adăugare a reactivilor, temperatura de reacţie şi raportul stoechiometric al reactanţilor. În acest brevet se arată că trebuie să se folosească un exces stoechiometric de cel puţin 100 % sare a unui metal, în raport cu cianura metalică. În exemplele brevetului, se foloseşte cel puţin un raport de 3 moli clorură de zinc la un mol de hexacianocobaltat de potasiu. Exemplele incluse ca referinţă folosesc, ca agent de complexare organic, dimetoxietanul. Catalizatorii de hexacianocobaltat de zinc, preparaţi prin procedeele în general cunoscute, au un raport molar clorură de zinc per hexacianocobaltat de zinc de 0,6 sau mai mare. Brevetul **US 5158922** descrie compoziţii în care sarea metalică se găseşte într-un raport de 0,2 moli per mol de catalizator DMC.

Procedeul descris în brevetul **US 5158922**, care foloseşte un exces mare de clorură de zinc, arată că rezultatele sunt bune dacă se foloseşte dimetoxietanul, dar mai puţin satisfăcătoare dacă se utilizează alţi agenţi de complexare cum ar fi alcoolul *terţ*-butilic. Când se foloseşte alcoolul *terţ*-butilic, catalizatorul precipitat devine gelatinos şi dificil de izolat. În plus, activitatea acestor catalizatori în reacţiile de polimerizare epoxidică, deşi mult mai mare decât a catalizatorilor bazici ca KOH, este ceva mai mică decât s-ar dori. Catalizatorii preparaţi prin procedeul de referinţă cu dimetoxietanul ca agent de complexare, în general, sunt folosiţi pentru polimerizarea oxidului de propilenă cu o activitate mai mică de 2 g PO/min la 100 ppm de catalizator, raportat la masa poliolului final, la o temperatură de 105°C.

În brevetul **EP-A-0654302** sunt descrişi pe larg catalizatorii DMC amorfi. Aceşti catalizatori se obţin de obicei folosind ca agent organic de complexare un alcool alifatic solubil în apă, cum ar fi alcoolul *terţ*-butilic. Pentru obţinerea catalizatorului, se foloseşte o sare a unui metal în exces. Catalizatorii pe bază de hexacianocobaltat de zinc, descrişi aici, se obţin cu un exces de sare a unui metal de 0,2 moli sare a unui metal per mol de hexacianocobaltat de zinc, sau, în general, peste 0,5 moli de sare a unui metal per mol, de hexacianocobaltat de zinc.

Analiza prin difracție cu raze X demonstrează că aceşti catalizatori au o structură amorfă; de exemplu, catalizatorii sunt caracterizați de absența substanțială a picurilor în diagrama care prezintă rezultatele difracției cu raze X, (fig.5). Catalizatorii descrişi în brevetul **EP-A-0654302** au o activitate mult mai ridicată pentru polimerizarea oxidului de etilenă decât catalizatorii anteriori. De exemplu, viteza în exces care se poate atinge este de 3 g PO/min la 100 ppm de catalizator.

Catalizatorul de hexacianocobaltat de zinc, conform invenției, elimină dezavantajele catalizatorilor cunoscuți, prin aceea că halogenura de zinc este prezentă într-o concentrație de până la 0,2 moli per mol de hexacianocobaltat de zinc şi are o structură esențial cristalină, care, la analiza prin difracție cu raze X în pudră, înregistrează semnale la distanța "d", în angstromi de : 6,1; 5,9; 5,1; 4,2; 3,8; 3,6; 2,5; 2,3.

Catalizatorii conform invenției prezintă o serie de avantaje, şi anume: sunt uşor de preparat şi izolat, au o activitate excelentă pentru polimerizarea epoxizilor, conducând la obținerea de polioli polieterici cu o distribuție îngustă a maselor moleculare şi cu un grad de nesaturare scăzut.

Se dau în continuare o serie de date suplimentare, care permit o prezentare detaliată a obiectului invenției , în legătură şi cu fig.1...5, care reprezintă:

- fig. 1, reprezentarea grafică a consumului de oxid de propilenă în funcție de timp, în timpul polimerizării catalizată cu catalizatorii conform invenției folosiți într-o concentrație de 100 ppm; viteza de reacție se obține din panta curbei;
- fig. 2....5, reprezentarea grafică a rezultatelor analizei prin difracție cu raze X, a diverşilor catalizatori de hexacianocobaltat de zinc.

Invenția reprezintă o îmbunătățire a catalizatorilor folosiți la polimerizarea epoxidică. Catalizatorii au o activitate ridicată şi au o structură cristalină a cianurii dimetalice complexe, (DMC). Ca şi alți catalizatori de tipul DMC, aceşti complecşi se obțin prin reacția unei soluții apoase a sării unui metal cu o cianură metalică, în prezența unui agent organic de complexare. Sare metalului este folosită în exces, comparativ cu cantitatea în care este folosită cianura metalică, iar complexul DMC conține şi cantități din sarea folosită. Spre deosebire de catalizatorii cunoscuți, aceşti catalizatori conțin circa 0,2 moli sare a unui metal per mol de compus DMC. Spre deosebire de catalizatorii amorfi descrişi în brevetul **EP-A-0654302**, catalizatorii conform invenției prezintă, la difracția cu raze X, picuri, (fig. 2 şi 3). În mod surprinzător, catalizatorii cu structură cristalină au o activitate excelentă pentru polimerizarea epoxidică, mai mare de 3 g PO/min la 100 ppm de catalizator. Activitatea catalitică a acestor catalizatori este mult mai mare decât a catalizatorilor convenționali pe bază de KOH şi este, de asemenea, mai mare decât a catalizatorilor DMC, obişnuiți. Anterior, unicii catalizatori cunoscuți ca având o activitate catalitică ridicată erau catalizatorii DMC, cu structură amorfă, descrişi în brevetul **EP-A-0654302**. Poliolii obținuți folosind catalizatorii conform invenției au un grad de nesaturare excepțional de mic, în general mai mic de 0,006 meq/g. Pentru obținerea catalizatorilor conform invenției, într-una din variantele de lucru , se foloseşte un exces de sare a unui metal, dar excesul este mai mic de 100 % exces stoechiometric, raportat la cianura metalică. Catalizatorul rezultat conține mai puțin de 0,2 moli sare a unui metal de compus DMC. Într-o a doua metodă de obținere, se foloseşte un exces mai mare de sare a unui metal, dar catalizatorul rezultat este spălat cu un amestec de apă şi un agent organic de complexare, într-o manieră eficientă, care să ducă la obținerea unui catalizator DMC, care conține mai puțin de 0,2 moli sare metalică per mol de compus DMC.

Catalizatorii pe bază de cianuri metalice complexe, care au în structură două metale, (DMC), şi care fac obiectul prezentei invenții, seamănă, în general, cu catalizatorii cunoscuți, dar au un conținute mai scăzut de sare a metalului folosit. Aceşti catalizatori sunt produşii reacției dintre o sare a unui metal solubilă în apă şi o cianură metalică, de asemenea solubilă în apă. Sarea metalului care se poate folosi are, în general, formula:

$M(X)_n$ în care metalul "M" poate fi: 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) şi Cr(II). Este de preferat ca metalul "M" să fie ales dintre Zn(II), Fe(II), Co(II), sau Ni(II). În formulă, X este un anion ales dintre; halogen, hidroxil, sulfat, carbonat , cianură, oxalat, tiocianat, izocianat, carboxilat, azotat. Valoarea lui "n" în această formulă este cuprinsă între 1 şi 3, şi satisface valenţa metalului. Exemple de săruri ale unor metale potrivite pentru obţinerea acestor catalizatori sunt: clorura de zinc, bromura de zinc, acetatul de zinc, acetonil-acetatul de zinc, azotatul de zinc, sulfatul de fier (II), bromura de fier (II), clorura de cobalt (II), tiocianatul de cobalt (II), formiatul de nichel (II), azotatul de nichel (II), sau amestecuri ale acestora. Se preferă halogenurile de zinc.

Cianurile metalice solubile în apă, care sunt folosite pentru obţinerea cianurilor complexe care au în structură două metale, au următoarea formulă generală:

$(Y)_aM'(CN)_b(A)_c$ unde M' este ales dintre : 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) şi V(V). Este de preferat ca M' să fie ales cu precădere dintre Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III), Ni(II). Cianura metalică solubilă în apă poate conţine unul sau mai multe dintre aceste metale. În formulă, Y este ionul unui metal alcalin sau alcalino-pământos. A este un anion ales dintre halogeni, hidroxil, sulfat, carbonat, cianură, oxalat, tiocianat, izocianat, carboxilat, azotat. Atât "a", cât şi "b" sunt numere întregi mai mari decât 1. Suma indicilor "a", "b" şi "c" satisface valenţa metalului M'. Cianurile metalice preferate, solubile în apă, pot fi hexacianocobaltatul (III) de potasiu, hexacianoferatul (II) de potasiu, hexacianoferatul (III) de potasiu, hexacianocobaltatul (III) de calciu, hexacianoiridatul (III) de litiu. Cianurile dimetalice folosite în cadrul acestei invenţii sunt: hexacianocobaltatul (III) de zinc, hexacianoferatul (III) de zinc, hexacianoferatul (II) de zinc, hexacianoferatul (II) de nichel (II), hexacianocobaltatul (III) de cobalt (II).

Catalizatorii conform invenţiei se prepară în prezenţa unui agent de complexare. În general, agenţii de complexare trebuie să fie relativ solubili în apă. Agenţii de complexare folosiţi sunt, în general, cunoscuţi, de exemplu, din brevetul **US 5158922**. Agentul de complexare se adaugă fie în timpul preparării, fie imediat după precipitarea catalizatorului. Maniera în care se introduce agentul de complexare în complexul DMC este extrem de importantă. De obicei, se foloseşte o cantitate în exces, de agent de complexare. Se preferă ca agenţii de complexare să fie solubili în apă şi sub formă de compuşi organici heteroatomici, care pot complexa cu o cianură complexă, dimetalică. Agenţii de complexare potriviţi pot fi aleşi dintre alcooli, aldehide, cetone, eteri, esteri, amide, uree, nitrili, sulfuri sau amestecuri ale acestora. De preferat, agenţii de complexare sunt aleşi din grupa alcoolilor alifatici, ca, de exemplu, etanolul, alcoolul, izopropilic , alcoolul *n*-butilic, alcoolul izobutilic, alcoolul butilic secundar şi alcoolul butilic terţiar. Alcoolul butilic terţial este cel mai potrivit.

Metoda convenţională de obţinere a produşilor DMC folosiţi pentru polimerizarea epoxidică este pe larg descrisă în brevetele **US 5158922**; **4843054**; **4477589**; **3427335**; **3427334**; **3427256**; **3278457** şi **3941849**. Aceste brevete se referă la prepararea convenţională a catalizatorilor şi a compuşilor de tipul DMC.

Catalizatorii care fac obiectul acestei invenţii se deosebesc de catalizatorii cunoscuţi prin aceea că folosesc o cantitate mai mică de sare a unui metal.

Astfel, aceşti catalizatori conţin săruri, dar într-o cantitate mai mică de 0,2 moli de sare metalică per mol de compus DMC. Est de preferat ca aceşti catalizatori să conţină mai puţin de 0,15 moli de sare a unui metal per mol de compus DMC şi, mai preferabil, mai puţin de 0,1 moli sare a unui metal per mol de compus DMC. Complecşii DMC care nu conţin săruri nu sunt activi dacă sunt folosiţi în calitate de catalizatori pentru polimerizare epoxidică. Astfel, este necesar să rămână săruri în catalizator, în timpul preparării. Spălarea excesivă

a catalizatorului cu apă poate conduce la dezactivarea catalizatorului DMC, prin îndepărtarea întregii cantități de sare, chiar dacă la prepararea catalizatorului s-a folosit un exces de sare. Catalizatorii DMC obținuți prin metode convenționale conțin un exces de sare mai mare de 0,2 şi, în general, mai mare de 0,5 moli de sare metalică per mol de compus DMC. Catalizatorii acestei invenții sunt substanțe cristaline. Analiza prin difracție cu raze X a arătat că aceşti catalizatori au predominant picuri care indică un grad ridicat de cristalizare, (fig 2 şi 3). Este interesant faptul că hexacianocobaltatul de zinc dodecahidratat, care se prepară în absența unui agent de complexare are, de asemenea, structură cristalină, demonstrată la analiza prin difracție cu raze X, (fig.4), dar nu este activ pentru polimerizarea epoxidică. Catalizatorii conform invenției conduc la polimerizarea oxidului de propilenă la viteze mai mari de 3 g PO/min la 100 ppm de catalizator şi la temperatura de 105°C (raportat la masa polieterului final). Catalizatorii conform invenției au o structură cristalină şi o activitate ridicată, şi se prepară asfel, încât în masa catalizatorului să rămână o mică proporție de halogenură, care determină structura cristalină ridicată a acestora, astfel încât polimerizarea oxidului de propilenă să aibă loc la o viteză mai mare de 3 g PO/min la 100 ppm de catalizator, la temperatura de 105° C, raportată la masa polieterului final.

De exemplu, catalizatorii de hexacianocobaltat de zinc, conform acestei invenții, conțin, conform analizei elementare, circa 0,07 până la 0,18 moli de clorură de zinc per mol de hexacianocobaltat de zinc. Catalizatorii prezintă structură cristalină demonstrată la analiza prin difracție cu raze X, unde prezintă semnale la 6,1; 5,9; 5,1; 4,2; 3,8; 3,6; 2,5 şi 2,3 (distanța "d" în angstromi). Fig. 2 şi 3 arată diagrama obținută la difracția cu raze X pentru catalizatorii acestei invenții.

În plus, referitor la activitatea lor catalitică, folosirea catalizatorilor acestei invenții duce la obținerea de polioli polieterici cu un grad de nesaturare foarte scăzut. Valoarea poliolilor cu grad de nesaturare scăzut pentru procesul de obținere a poliuretanilor cu proprietăți fizice excepționale, este bine cunoscută. Folosind catalizatorii conform invenției, se pot obține polioli polieterici cu grad de nesaturare mai mic de 0,004 meq/g.

În general, metodele folosite pentru obținerea catalizatorilor conform invenției se aseamănă cu metodele de obținere a catalizatorilor cu activitate ridicată, cu structură amorfă, descrişi în brevetul **EP-A-0654302**. Prin aceste metode, un catalizator DMC cu structură amorfă se prepară prin (1) combinarea intimă şi reacționarea soluțiilor apoase de sare a unui metal şi a unei cianuri metalice în prezența unui agent de complexare organic, de obicei cu omogenizare, la turație mare, sau amestecarea, prin impact, a reactanților; sau (2) reacționarea soluțiilor apoase de sare a unui metal şi a unei cianuri metalice în prezența unui agent de complexare organic, în timp ce una sau ambele soluții de reactanți conțin agentul de complexare. Când se foloseşte cea de a doua metodă, (când agentul de complexare organic este prezent înainte de reacția dintre sarea unui metal şi cianura metalică), nu mai este necesară combinarea intimă a reactanților pentru a obține un catalizator cu structură amorfă. Metodele de obținere, conform invenției, care sunt variante ale acestor aproximări, duc în mod surprinzător la obținerea de catalizatori DMC cu structură cristalină. Conform acestor metode, se obțin catalizatori cu un conținut mai mic de sare a unui metal, decât în catalizatorii descrişi în paragraful precedent.

O cale de a obține un catalizator, caracteristică acestei invenții, este aceea de a urma procedura de obținere a unui catalizator cu structură amorfă, dar folosind sarea unui metal într-un exces mai mic, (exemplul 3 şi fig.3). Metodele anterioare foloseau un exces mare de sare a unui metal . În metoda conform invenției, sarea metalului este folosită în exces, dar cantitatea în exces este mai mică de un exces stoechiometric de 100 % raportat la cantitatea de cianură metalică. Catalizatorul rezultat conține mai puțin de 0,2 moli de sare a metalului per mol de compus DMC în catalizator. Catalizatorii anteriori conțin cel puțin circa 0,5 moli de sare a metalului per mol de compus DMC în catalizator.

O altă cale de a obține catalizatori, în această invenție, este de a urma procedura de obținere a catalizatorilor amorfi dar modificându-se procedura de spălare, (exemplele 1 şi 2 şi fig .2). În această metodă, soluțiile apoase de sare a unui metal şi de cianură metalică sunt mai întâi reacționate în prezența unui agent organic. În cazul obținerii catalizatorilor cu structură amorfă, complexați cu un compus organic, se combină intim reactanții, sau agentul de complexare organic este prezent inițial într-una sau în ambele soluții reactante. Sarea metalului este folosită într-o cantitate în exces față de cantitatea de cianură metalică folosită, exces care poate fi mai mare sau mai mic. Spre deosebire de metodele anterioare, în această metodă precipitatul de catalizator se spală cu un amestec de apă şi un agent de complexare organic, astfel încât să se obțină complecşi DMC cu activitate ridicată, care să conțină mai puțin de 0,2 moli de sare a metalului per mol de compus DMC, în catalizator.

Debitul de spălare şi modul de spălare necesar pentru a se obține un conținut de 0,2 moli reziduali de sare a metalului per mol de compus DMC, în catalizator, depinde de mulți factori cum ar fi : tipul de agent organic de complexare folosit, raportul dintre cantitatea de apă şi agentul de complexare din soluția de spălare, metoda de separare folosită, (filtrare sau centrifugare), sau alți factori. Eficacitatea spălării poate fi măsurată prin măsurarea conținutului de clor şi de metale în catalizator, şi prin studierea diagramelor rezultate la analiza catalizatorului prin difracție cu raze X.

Invenția se referă şi la un procedeu de obținere a unui polimer epoxidic. Acest procedeu constă în polimerizarea unui epoxid în prezența unui catalizator sub forma unei cianuri complexe dimetalice, caracteristică acestei invenții. Se preferă ca epoxizii supuşi polimerizării să fie oxid de propilenă, oxid de etilenă, oxizi de butenă, oxid al stirenului sau amestecuri ale acestora. Procedeul este folosit la obținerea unei game largi de copolimeri. Se preferă ca polimerul epoxidic să fie un poliol polieteric obținut prin polimerizarea unui epoxid în prezența unui inițiator care conține grupări hidroxil. Pot fi incluşi în procedeul invenției alți monomeri care pot fi copolimerizați în prezența catalizatorilor pe bază de compuşi DMC, pentru a obține alte tipuri de polimeri epoxidici. De exemplu, epoxizii copolimerizați cu oxietani dau polieteri, iar cu anhidride dau un poliester sau polioli poliesterici.

Catalizatorii DMC, conform invenției, au o activitate ridicată comparativ cu catalizatorii DMC convenționali. O consecință a vitezei de polimerizare mai mare este aceea că producătorii de polioli pot folosi catalizatorul de tip DMC, care este relativ scump, într-o cantitate mai mică, realizând astfel economii. Cu cât catalizatorul este mai activ, cu atât se permite producătorului să reducă timpul de reacție şi să crească productivitatea. În plus, catalizatorii conform invenției sunt deseori suficient de activi pentru a se permite folosirea lor la concentrații foarte scăzute, cum ar fi 25 ppm sau mai puțin. La o concentrație atât de scăzută, catalizatorul poate fi lăsat în poliolul polieteric fără a influența în mod negativ calitatea produsului. Posibilitatea de a lăsa catalizatorul în poliol este un avantaj important, deoarece poliolii comerciali necesită de obicei o etapă de îndepărtare a catalizatorului.

Poliolii polieterici, obținuți folosind catalizatorii acestei invenții, au un grad de nesaturare foarte mic, considerabil mai mic, de 0,007 meq/g. De obicei, poliolii acestei invenții au o nesaturare mai mică de 0,006 meq/g, de preferință sub 0,005 meg/g. Reducerea gradului de nesaturare comparativ cu poliolii obținuți cu catalizatori DMC convenționali oferă avantaje la obținerea poliuretanilor. Poliolii obținuți cu catalizatorii conform prezentei invenții au în medie grupări hidroxil între 2 şi 8 sau chiar între 2 şi 6, dar se preferă între 2 şi 3. Poliolii au, de preferință, masa moleculară medie cuprinsă între 5000 şi 50 000. Un domeniu preferat este de 1 000 până la 12 000 sau cuprins între 2 000 şi 8 000.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. *Prepararea complexului hexacianocobaltatului de zinc/alcool terț-butilic conținând mai puțin de 0,2 moli de $ZnCl_2$ per mol de Zn_3 [Co (CN)]$_2$*

În acest exemplu, se foloseşte un exces stoechiometric de clorură de zinc de 306 %, pentru a obține catalizatorul, dar etapa de spălare reduce cantitatea de clorură de zinc remanentă la mai puțin de 0,2 moli per moli de hexacianocobaltat de zinc prezent în catalizator. 4 g de hexacianocobaltat de potasiu se dizolvă în 75 ml apă, obținându-se soluția 1. 10 g clorură de zinc se dizolvă în 15 ml apă distilată, obținându-se soluția 2. Soluția 3 conține 50 ml alcool *terț*-butilic şi 150 ml apă distilată. Soluția 1 se combină cu soluția 3. Soluția apoasă de clorură de zinc, soluția 2, se adaugă uşor, cu omogenizarea amestecului de reacție. După ce s-a adăugat complet clorura de zinc, amestecul este omogenizat încă 20 min. Catalizatorul care se obține se izolează prin filtrare pe un filtru de 5μ, la o presiune de 2,8 kg/cm^2. Solidul umed se combină cu 50 ml alcool *terț*-butilic şi cu 50 ml apă distilată, şi amestecul se omogenizează timp de 20 min. Catalizatorul este filtrat aşa cum s-a descris mai sus. Solidul umed se combină cu 70 ml alcool *terț*-butilic şi cu 30 ml apă distilată, şi amestecul se omogenizează timp de 20 min şi se izolează solidul. Solidele sunt apoi uscate într-un cuptor sub vacuum, la temperatura de 50...60°C, timp de 4...5 h.

Catalizatorul polimerizează oxidul de propilenă la o viteză de 11,1 g/min (100 ppm de catalizator, 105°C, aşa cum se descrie în exemplul 4). Analiza elementelor din catalizator indică un conținut de 1,4 % în greutate clor, (0,14 moli $ZnCl_2$per mol de Zn_3 [Co (CN)$_6$]$_2$. Analiza prin difracție cu raze X a catalizatorului arată că materialul are o structură cristalină care înregistrează picuri la 6,1; 5,9; 5,1; 4,2; 3,8; 3,6; 2,5; şi 2,3, (distanța "d" în angstromi), (fig. 2).

Un polieter triol obținut cu acest catalizator (exemplul 5), are o nesaturare de 0,0043 meq/g şi un număr de grupări hidroxid de 30 mg KOH/g.

Exemplul 2. *Prepararea complexului hexacianocobaltatului de zinc/ alcool terț-butilic conținând mai puțin de 0,2 moli $ZnCl_2$per mol de Zn_3 [Co (CN)$_6$]$_2$*

În acest exemplu, se foloseşte un exces stoechiometric de clorură de zinc de 306 %, pentru a obține catalizatorul, dar etapa de spălare reduce cantitatea de clorură de zinc remanentă la mai puțin de 0,2 moli per moli de hexacianocobaltat de zinc prezent în catalizator.

Se urmăreşte, în general, modul de lucru din exemplul 1, cu excepția faptului că amestecul de reacție omogenizat este încălzit la 30°C, în timp ce se adaugă soluția apoasă de clorură de zinc.

Catalizatorul solid, rezultat, se izolează prin filtrare ca în exemplul 1, utilizându-se un filtru de nylon de 1,2 μ. Spălarea secvențială foloseşte un amestec de 50/50 volume de alcool *terț*-butilic/apă pentru primele două spălări şi numai alcool *terț*-butilic pentru ultima spălare. Catalizatorul se izolează şi se usucă ca în exemplul 1.

Catalizatorul polimerizează oxidul de propilenă la o viteză de 10 g/min, (100ppm de catalizator la 105°C, aşa cum este descris în exemplul 4). Analiza elementelor din catalizator indică un conținut de 1,8 % în greutate clor, (0,18 moli $ZnCl_2$ per mol de Zn_3 [Co (CN)$_6$]$_2$).

Analiza prin difracție cu raze X a catalizatorului arată că materialul are o structură cristalină, care înregistrează picuri la 6,1; 5,9; 5,1; 4,2; 3,8; 3,6; 2,5 şi 2,3 (distanța "d" în angstromi). Un polieter triol obținut cu acest catalizator, (exemplul 5), are o nesaturare de 0,0039 meq/g şi un număr de grupări hidroxid de 31,1 mg KOH/g.

Exemplul 3. *Prepararea complexului hexacianocobaltatului de zinc/alcool terț butilic conținând mai puțin de 0,2 moli de $ZnCl_2$ per mol de Zn_3 [Co (CN) $_6$]$_2$.*

În acest exemplu este prezentată obținerea catalizatorilor de tip DMC folosind numai un exces stoechiometric de 63 % de sare a unui metal.

Un balon cu fund rotund de 1 l, echipat cu agitator mecanic, pâlnie pentru egalizarea presiunii, termometru, se încarcă cu 5,0 g hexacianocobaltat de potasiu 95 g alcool *terț*-butilic, şi 445 g apă distilată. Se amestecă totul până ce se dizolvă complet cianura. Soluția se încălzeşte la 25°C. După un minut, se adaugă o soluție de clorură de zinc, (5 g), în apă, (5 g), la amestecul de reacție sub agitare. Amestecarea continuă încă 30 min la temperatura de 25°C.

Suspensia albă rezultată se filtrează printr-un filtru la 2,1 kg/cm^2. Se resuspendă solidele sub agitare puternică într-o soluție de alcool *terț*-butilic (68 g) şi apă (38 g), care este o soluție cu raportul 70 : 30, în volume. După ce toate solidele sunt suspendate în amestecul de spălare, amestecarea continuă încă 30 min. Solidele sunt din nou izolate prin filtrare sub presiune şi resuspendate în alcool *terț*-butilic (95 %, 98 g , 125 ml). După ce toate solidele sunt suspendate în amestecul de spălare, amestecarea continuă încă 30 min. Solidele sunt apoi uscate într-un cuptor sub vacuum la 45°C, timp de 18 h.

Catalizatorul polimerizează oxidul de propilenă la o viteză de 10,9 g/min, (100 ppm de catalizator la 105°C, aşa cum este descris în exemplul 4). Analiza elementelor din catalizator indică un conținut de 0,7 % în greutate clor, (0,7 moli de $ZnCl_2$ per mol de $Zn_3[Co(CN)_6]_2$).

Analiza prin difracție cu raze X a catalizatorului arată că materialul are o structură cristalină, (fig. 2), care înregistrează picuri la 6,1; 5,9; 5,1; 4,2; 3,8; 3,6; 3,1; 2,5; şi 2,3, (distanța "d" în angstromi). Un polieter triol obținut cu acest catalizator, (exemplul 5), are o nesaturare de 0,0026 meq/g şi un număr de grupări hidroxid de 29,8 mg KOH/g.

Exemplul 4. *Polimerizări epoxidice: Experimente pentru determinarea vitezei de reacție - Procedură generală*

Un reactor de 1 l, prevăzut cu agitator, este încărcat cu polioxipropilen triol (masă moleculară 700) inițiator (70 g), şi catalizator sub formă de hexacianocobaltat de zinc (0,057 g, la nivelul de 100 ppm în poliolul final). Amestecul este amestecat, încălzit la 105°C şi stripat sub vacuum, pentru a îndepărta urmele de apă din triolul inițial. Presiunea in reactor este ajustată la un vacuum de 30 in.(Hg), şi se adaugă oxidul de propilenă într-o singură porție. Presiunea din reactor este apoi urmărită cu atenție. Nu se mai adaugă oxid de propilenă până ce nu are loc o scădere accelerată a presiunii în reactor. Căderea de presiune este o dovadă că s-a activat catalizatorul. Când s-a verificat activarea catalizatorului, oxidul de propilenă care a rămas (490 g) se adaugă treptat, astfel încât să se mențină presiunea din reactor la circa 0,7 kg/cm^2. După ce se adaugă tot oxidul de propilenă, amestecul este ținut la 105°C până ce se observă stabilizarea presiunii. Monomerul rezidual nereacționat este apoi stripat sub vacuum din poliolul obținut, şi apoi poliolul este răcit şi recuperat.

Pentru a determina viteza de reacție se realizează un grafic al consumului de oxid de propilenă, (PO), în grame, în funcție de timpul de reacție în minute (fig.1). Din panta curbei, la poziția cea mai abruptă, se determină viteza de reacție în grame de PO pe minut. Intersecția acestei drepte cu extensia orizontalei de la baza curbei dă timpul de inducție, (în minute), necesar activării catalizatorului.

Când această procedură este folosită pentru măsurarea vitezei reacție de polimerizare a oxidului de propilenă, catalizatorii specifici acestei invenții polimerizează PO la o viteză de 10 g/min la un exces de 100 ppm de catalizator, la 105°C, (vezi fig.1) , spre deosebire de catalizatorul obținut prin procedeul descris în brevetul **US 5158922**, unde viteza de polimerizare a PO este de 2 g/min. la 100 ppm de catalizator şi la 105°C.

Exemplul 5. *Sinteză de polioli polieterici*

Un reactor prevăzut cu agitator se încarcă cu polioxipropilen triol, (masă moleculară 700), inițiator (685 g), şi catalizator sub formă de hexacianocobaltat de zinc (1,63 g). Amestecul este amestecat şi încălzit la 105°C şi se stripează sub vacuum pentru a îndepărta urmele de apă din triolul inițial. Oxidul de propilenă (102 g) este alimentat în reactor, inițial

sub vacuum de circa 30 in. (Hg), şi se urmăreşte cu atenţie presiunea din reactor. Nu se mai adaugă oxid de propilenă până ce nu are lor o scădere accelerată a presiunii în reactor. Căderea de presiune este o dovadă că s-a activat catalizatorul. Când s-a verificat activarea catalizatorului, oxidul de propilenă care a rămas (5713), se adaugă treptat pe parcursul a circa 2 h, în timp ce presiunea în reactor se menţine sub 2,8 kg/cm^2. După ce s-a adăugat complet oxidul de propilenă, amestecul este ţinut la 105°C până ce se observă stabilizarea presiunii. Monomerul rezidual nereacţionat este apoi stripat sub vacuum din poliolul obţinut. Poliolul cald, obţinut, se filtrează la 100°C pe un cartuş filtrant, de 0,45 până la 1,2 μ, ataşat la fundul reactorului pentru a îndepărta catalizatorul.

Revendicare

Catalizator de hexacianocobaltat de zinc, folosit la polimerizarea unui epoxid, conţinând un agent de complexare orgnic şi o halogenură de zinc, **caracterizat prin aceea că** halogenura de zinc este prezentă într-o concentraţie de până la 0,2 moli per mol de hexacianocobaltat de zinc, şi are o structură esenţial cristalină, care, la analiza prin difracţie cu raze X în pudră, înregistrează semnale la distanţa "d" în angstromi de : 6,1; 5,9; 5,1; 4,2; 3,8; 3,6; 2,5; 2,3.

Preşedintele comisiei de examinare: **ing. Georgescu Mirela**
Examinator: **chim. Ştefan Rodica**

(51) Int.Cl.[7] B 01 J 27/26;
C 08 F 4/26;
C 08 G 59/00;

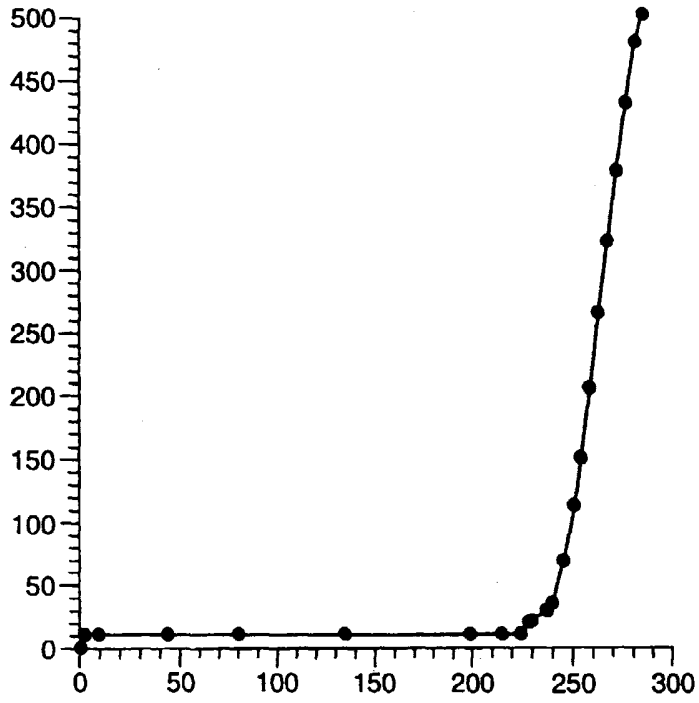

Fig. 1

(51) Int.Cl.[7] B 01 J 27/26;
C 08 F 4/26;
C 08 G 59/00;

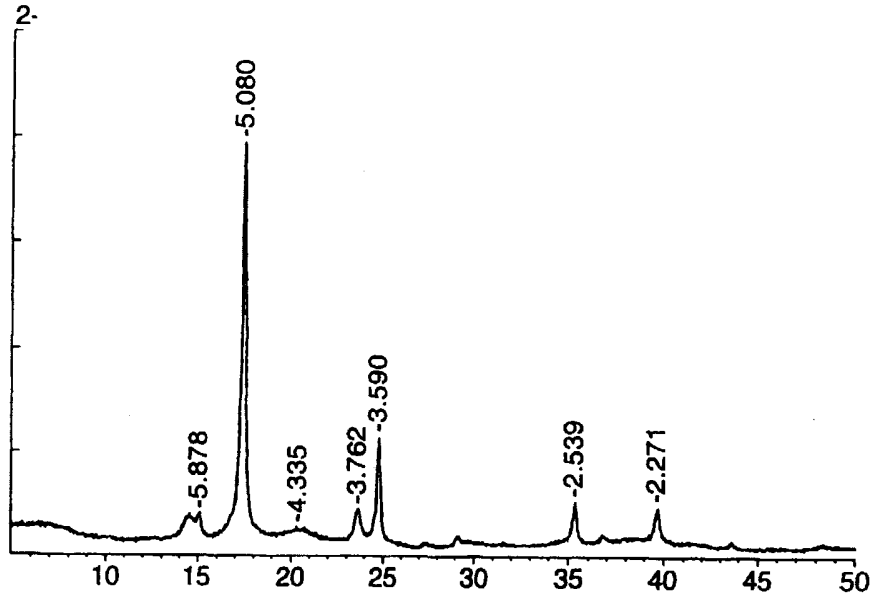

Fig. 2

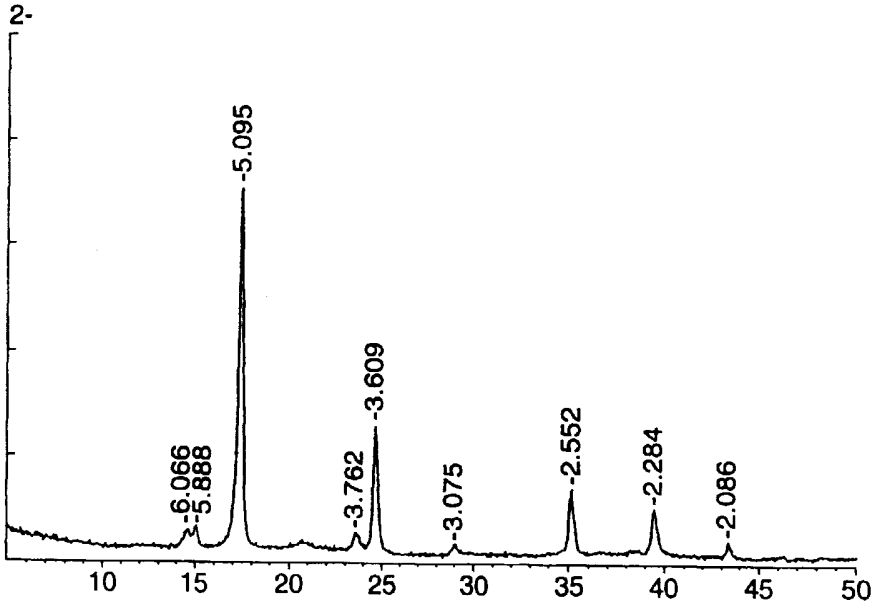

Fig. 3

(51) Int.Cl.[7] B 01 J 27/26;
C 08 F 4/26;
C 08 G 59/00;

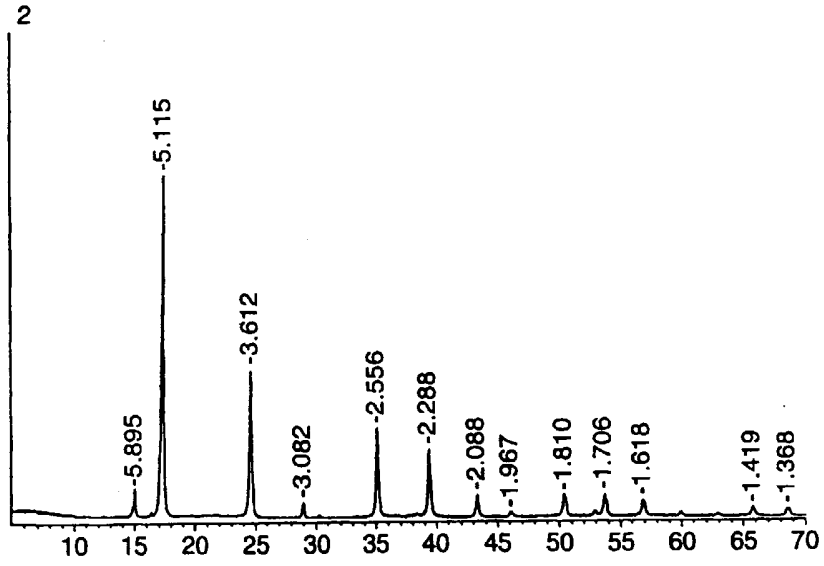

Fig. 4

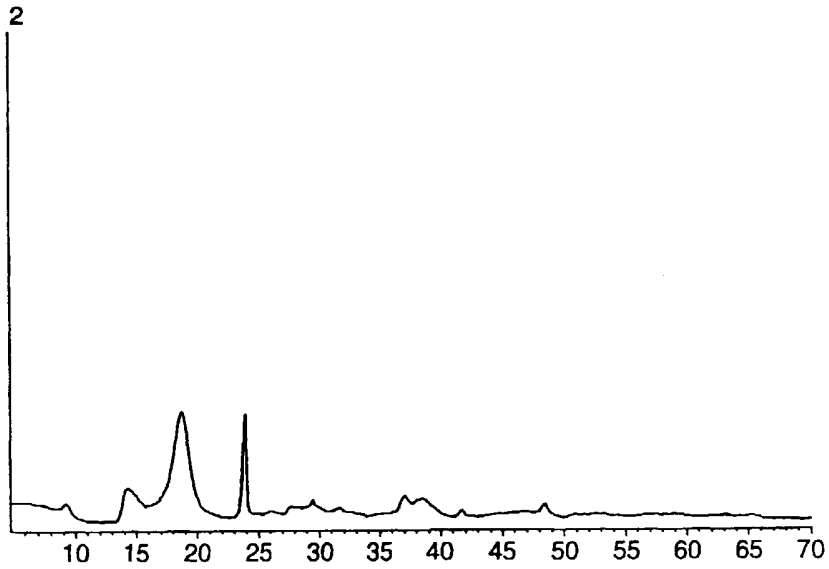

Fig. 5

Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci