

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

14. März 2013 (14.03.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/034489 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 64/02 (2006.01) C07C 51/41 (2006.01)

C08G 64/34 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/066930

(22) Internationales Anmeldedatum:

31. August 2012 (31.08.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

11180727.7 9. September 2011 (09.09.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRYM, Anna

Katharina [DE/DE]; Dürkheimer Straße 1d, 67117

Limburgerhof (DE). ZUBILLER, Jürgen [DE/DE];

Herzog-von-Weimar-Str. 19, 67655 Kaiserslautern (DE).

LUINSTR, Gerrit [NL/DE]; Grillenweg 13, 20149

Hamburg (DE). KORASHVILI, Revaz [GE/DE];

Alstercksensee 28, 20149 Hamburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ZINC DICARBOXYLATE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZINKDICARBOXYLAT

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a zinc dicarboxylate from a zinc compound and a C₄-C₁₀ dicarboxylic acid in the presence of a cationic emulsifier and a solvent. The invention also relates to zinc dicarboxylates which can be obtained using the aforementioned method and which have a BET surface area of 50 to 750 m²/g.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Zinkdicarboxylat aus einer Zinkverbindung und einer C₄-C₁₀-Dicarbonsäure in Gegenwart eines kationischen Emulgators und eines Lösungsmittels. Die Erfindung betrifft auch Zinkdicarboxylate, die mit dem obengenannten Verfahren zugänglich sind und eine BET-Oberfläche von 50 bis 750 m²/g aufweisen.



WO 2013/034489 A1

Verfahren zur Herstellung von Zinkdicarboxylat

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Zinkdicarboxylat aus einer Zinkverbindung und einer C₄-C₁₀-Dicarbonsäure in Gegenwart eines kationischen Emulgators und eines Lösungsmittels.

10 Die Erfindung betrifft auch Zinkdicarboxylate, die mit dem obengenannten Verfahren zugänglich sind und eine BET-Oberfläche von 50 bis 750 m²/g aufweisen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkylencarbonaten durch Polymerisation von Kohlendioxid mit mindestens einem Epoxid ausgewählt aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butenoxid, Cyclopentenoxid und Cyclohexenoxid, in Gegenwart eines Zinksalzes
15 einer C₄-C₁₀-Dicarbonsäure (Zinkdicarboxylats), dadurch gekennzeichnet, dass das Zinkdicarboxylat aus einer Zinkverbindung, einer C₄-C₁₀-Dicarbonsäure in Gegenwart eines kationischen Emulgators und eines Lösungsmittels hergestellt wird.

20 Polyalkylencarbonate wie Polypropylencarbonat werden durch alternierende Copolymerisation von Kohlendioxid und Alkylenoxid wie Propylenoxid erhalten. Hierfür werden verschiedenste homogene wie auch heterogene Katalysatoren eingesetzt. Als heterogene Katalysatoren werden vor allem Zinkglutarate verwendet.

Die WO 03/029325 beschreibt Verfahren zur Herstellung aliphatischer Polycarbonate. Dabei
25 können neben Multimetallcyanid-Verbindungen auch Zinkdicarboxylate, insbesondere Zinkglutarat oder Zinkadipat eingesetzt werden. Die Herstellung des Zinkglutarat-Katalysators erfolgt durch Umsetzung von zerriebenem Zinkoxid mit Glutarsäure in Toluol. Nach der Umsetzung wird das Reaktionswasser azeotrop abdestilliert. Sodann wird das Lösungsmittel Toluol abdestilliert, und der Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet.

30 Für den Zinkglutarat-Katalysator hängt die Katalysatoraktivität vom Feuchtigkeitsgehalt des Katalysators ab. Zinkglutarat zeigt im vollständig getrockneten Zustand keine oder nur eine sehr geringe Polymerisationsaktivität. Erst durch Zusatz von Wasser bzw. Aufnahme von Luftfeuchtigkeit wird das Aktivitätsmaximum erreicht. Zudem neigt das Zinkglutarat-Katalysatorpulver
35 zum Verklumpen und lässt sich damit insbesondere nach längerer Lagerzeit nur noch schwer dosieren.

Jong-Seong Kim et al. beschreiben in Journal of polymer science, Part A, polymer chemistry 2005, Vol. 43, S. 4079-4088 ein Verfahren zur Herstellung von Zinkglutaraten in Gegenwart von
40 polaren Lösungsmitteln und nichtionischen Emulgatoren wie Polyethylen-co-propylen-glykol. Die so hergestellten Zinkglutarate weisen in der Polyalkylencarbonatsynthese eine höhere Aktivität als die gemäß WO 03/029325 hergestellten Zinkglutarate auf. Doch auch diese Zinkglutarate können hinsichtlich ihres TOF (Turn over frequency) noch nicht voll überzeugen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung verbesserter Polymerisationskatalysatoren zur Herstellung von Polyalkylencarbonaten, die die vorstehend genannten Nachteile der bisher bekannten Zinkglutarat-Katalysatoren vermeiden und insbesondere eine verbesserte Aktivität zeigen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Zinksalze einer C₄-C₁₀-Dicarbonsäure (Zinkdicarboxylate), die dadurch gekennzeichnet sind, dass das Zinkdicarboxylat aus einer Zinkverbindung, einer C₄-C₁₀-Dicarbonsäure in Gegenwart eines kationischen Emulgators und eines Lösungsmittels hergestellt wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren (Zinkdicarboxylate) erfolgt im Übrigen analog oder ähnlich den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren. Beispielsweise kann auf die Verfahrensweise gemäß WO 03/029325 hingewiesen werden, dort insbesondere Beispiel 1 auf Seite 22 oder auf Journal of polymer science, Part A, polymer chemistry 2005, Vol. 43, S. 4080-4081 - Synthese der Katalysatoren.

Dabei wird als Zinkquelle in der Regel ein Zinkoxid, Zinknitrat oder ein Zinkacetat eingesetzt. Aber jedes andere lösliche Zinksalz ist gleichermaßen geeignet.

Neben unbehandeltem Zinkoxid können auch oberflächenmodifizierte Zinkoxidpartikel, wie sie in der PCT/EP2011/053259 und WO 06/092442 beschrieben sind, zum Einsatz gelangen. Dort werden oberflächenmodifizierten Zinkoxidpartikel beschrieben, die erhältlich sind durch Behandlung von Zinkoxidpartikeln mit Organosilanen, Silazanen und/oder Polysiloxanen und nachfolgende Wärmebehandlung und/oder UV-Bestrahlung der behandelten Zinkoxidpartikel.

Typische C₄-C₁₀-Dicarbonsäuren sind Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure (Nonandisäure) und Sebazinsäure. Glutarsäure und Adipinsäure sind insbesondere bevorzugt.

Unter kationischen Emulgatoren sind in der Regel langkettige Amine, vorzugsweise primäre Amine und insbesondere bevorzugt primäre C₁₀-C₃₀ Alkylamine zu verstehen. Sie können insbesondere in polaren Lösungsmitteln Mizellen ausbilden. Die Amine können direkt oder in Form ihrer Salze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Amine direkt (in freier Form) eingesetzt. Zumindest ein Teil des Amins sollte in freier Form eingesetzt werden, um gute Ausbeuten an Zinkdicarboxylaten zu erhalten.

Die aktiven Katalysatoren werden nach dem Entfernen des Tensids, das bevorzugt durch Waschen mit einer Flüssigkeit oder durch Trocknung erfolgt, isoliert. Die Trocknungstemperatur ist wesentlich bei der Aktivierung von Zinkcarboxylaten. Die in Tabelle 4 aufgeführte Versuchsreihe

3

zeigt, dass sich die Aktivität des erhaltenen Katalysators durch die richtige Trocknungstemperatur erhöht werden kann. Die Entfernung des Hexadecylamins erfolgt im Vakuum bei einer Temperatur von 100 °C bis 250 °C vorzugsweise 130 °C bis 170 °C und einem Druck von 0,001 mbar bis 50 mbar.

5

Der kationische Emulgator wird in der Regel in einem Stoffmengenverhältnis (in mol%) von 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 10:1 bis 1:2 und insbesondere bevorzugt 4:1 bis 1:1 in Bezug auf das Zinksalz eingesetzt.

10

n-Hexadecylamin ist besonders bevorzugt. Amine mit kürzeren Ketten (beispielsweise kleiner C₁₀) führen zu niedrigeren Katalysator-Aktivitäten. N-Octadecylamin liefert ebenfalls Zinkglutarate mit sehr hohen Katalysatoraktivitäten, allerdings ist Octadecylamin bereits schwieriger zu entfernen. Selbst beim Abdestillieren unter Vakuum kann sich dieses Amin bereits teilweise zersetzen und es kommt zur Braunfärbung des Katalysators.

15

Die Zinkdicarboxylate werden in Gegenwart eines Lösungsmittels hergestellt. Bevorzugt wird ein polares und insbesondere bevorzugt ein polares, protisches Lösungsmittel eingesetzt. Als polares, protisches Lösungsmittel haben sich insbesondere Wasser und besonders bevorzugt Alkohole wie beispielsweise Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol oder Octanol oder Mischungen aus Wasser und Alkoholen erwiesen. Die höheren Alkohole können dabei primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole sein. Ethanol ist als Lösungsmittel besonders gut geeignet, weil sich der kationische Emulgator gut rückführen und wieder isolieren lässt. Die Synthese kann aber auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden.

25

Das mit kationischen Tensiden hergestellten Zinkcarboxylat kann verschiedenen Morphologien, als Kristallit oder als nahezu amorphe Phase haben. Es kann zum Beispiel als dünne Plättchen entstehen, ähnlich wie Zinkcarboxylate, die in Wasser oder Toluol kristallisiert werden [Zheng, Y.-Q.; Lin, J.-L.; Zhang, H.-L. Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures (2000), 215(4), 535-536], jedoch mit einem Vielfachen (3-10x) der Oberfläche. Dabei wird insbesondere eine der Dimensionen der Kristallite erheblich kleiner und erscheint die Oberfläche ggf. gekrümmt oder gerade. Ebenso kann das Zinkcarboxylat als Stäbchen kristallisieren. Diese Stäbchen können nanoskalig sein, d.h. die längste Dimension ist im Bereich von 30 bis 1000 nm, die kleinste im Bereich von 5 bis 100 nm. Bevorzugt sind diese Stäbchen weniger als 500 nm lang und 50 nm breit. Diese Stäbchen sind katalytisch hoch aktiv und sind im Polypropylencarbonat (PPC) nach einer katalytischen Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlendioxid noch vorhanden. Durch die nanoskaligen Dimensionen des Katalysator erscheint das Katalysator-haltige Polypropylencarbonat klar durchsichtig. Auch weitere Morphologien oder Mischphasen von Plättchen oder Stäbchen des Katalysators können mit der Methode erhalten werden.

30

35

40

Die nach dem obengenannten Verfahren hergestellten Zinkdicaroxylate und insbesondere Zinkglutarate weisen in der Regel eine BET-Oberfläche von 50 bis 750 m²/g und vorzugsweise 100 m²/g bis 500 gemessen nach der unter den Beispielen (Analytik) beschriebenen Methode.

- 5 Die nach dem obengenannten Verfahren hergestellten Zinkdicaroxylate und insbesondere Zinkglutarate weisen nach der Aufarbeitung und insbesondere dem Trocknen einen Reststickstoffgehalt von 0.4 bis 5 Gew.-% vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Zinksalz auf.
Beispiele

10 1. Katalysatorherstellung

Beispiel 1

- 15 In einem 300 mL Erlenmeyerkolben wurden 3 g Zinknitrat-Hexahydrat (10 mmol) und 1,26 g (9,5 mmol) Glutarsäure in 150 mL Ethanol gelöst. 10 g Hexadecylamin wurden unter Rühren zur Zinknitratlösung gegeben und über Nacht gerührt. Nach ca. 15-stündigem Rühren wurde die viskose Masse über eine Glasfritte D3 filtriert. Der Niederschlag wurde dreimal mit 50 mL Ethanol gewaschen und bei 70°C im Trockenschrank getrocknet. Der erhaltene weiße Feststoff wurde gemörstert und gewogen (etwa 6,5 g). Restliches Hexadecylamin wurde bei 170°C im
20 Ölpumpenvakuum (6 X 10⁻² bar) entfernt (ca. 4 bis 6 Stunden). Der erhaltene Katalysator (100% Ausbeute) wurde vor dem Einsatz noch einmal gemörstert und mindestens 3 Stunden lang bei 200°C unter Vakuum (0,1 mbar) erhitzt.

Beispiel 2

- 25 In einem 3 L HWS Rührgefäß wurden 30 g Zinknitrat-hexahydrat und 12,6 g Glutarsäure in 1500 mL Ethanol gelöst. Unter Rühren wurden 100 g Hexadecylamin zu der Zinknitratlösung hinzugegeben. Es wurde bei Raumtemperatur 12 h gerührt und die viskose Masse über eine Glasfritte D3 filtriert. Der Niederschlag wurde anschließend dreimal mit je 500 mL Ethanol ge-
30 waschen und bei 70-100 °C im Trockenschrank getrocknet. Des Weiteren wurde das Produkt 5-10 h unter Schutzgasstrom (Argon oder Stickstoff) im Vakuum getrocknet.

Beispiel 3

- 35 In einem 3 L HWS Rührgefäß wurden 30 g Zinknitrat-hexahydrat und 12,6 g Glutarsäure in 1500 mL Ethanol gelöst. Unter Rühren wurden 50 g Hexadecylamin zu der Zinknitratlösung hinzugegeben. Es wurde bei Raumtemperatur 12 h gerührt und die viskose Masse über eine Glasfritte D3 filtriert. Der Niederschlag wurde anschließend dreimal mit je 500 mL Ethanol ge-
40 waschen und bei 70-100 °C im Trockenschrank getrocknet. Des Weiteren wurde das Produkt 5-10 h unter Schutzgasstrom (Argon oder Stickstoff) im Vakuum getrocknet.

5

Beispiel 4

Es wurden 1,63 kg Zinknitrat-Hexahydrat (5,48 mol), 0,685 kg Glutarsäure (5,18 mol) und 5,43 kg Hexadecylamin (22,5 mol) in 81,5 L Ethanol gelöst und für 12 Stunden bei Raumtemperatur in einem 220 L Rührkessel gerührt. Die entstandene Suspension wurde über eine Förderpumpe in eine 130 L Filtrationsanlage überführt. Es wurde eine Teflon-Filterplatte mit einem Porendurchmesser von 40 µm verwendet. Der erhaltene Niederschlag wurde für 80 Stunden bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Es wurden 3,13 kg eines Feststoffes erhalten. Bei einem Druck von etwa 0,5 mbar und einer Temperatur von 160 °C wurden in einem 10 L Stahl-Reaktor unter Rühren (wandnah) aus diesem nach ca. 50 Stunden etwa 1,95 kg Hexadecylamin abgetrennt und 1,18 kg Zinkglutarat als nanoskopische Katalysator erhalten.

Beispiel 5 (Verwendung anderer Dicarbonsäuren)

Die Synthesevorschrift des Beispiels 1 wurde nur soweit geändert, dass anstelle von Glutarsäure andere Dicarbonsäuren eingesetzt wurden (Bernsteinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure und Azelainsäure (Nonandisäure)). Generell waren die Zinkdicarboxylate des Beispiels 5 weniger aktiv in der Polypropylencarbonat-Synthese als Zinkglutarat.

Tabelle 1

Katalysatoren	Aktivität g PPC/ g Zn*h	Druck (bar) PO*	Temperatur °C	cPC** (%)
Zn-Succinat	6,8	8	60	3
Zn-Adipat	8,5	8	60	6
Zn-Pimelat	11,6	8	60	9
Zn-Azelat	5,6	8	60	

*PO = Propylenoxid

**cPC = cyclisches Propylencarbonat

Beispiele 6a bis 6V-g (Verwendung anderer Emulgatoren)

Anstelle von Hexadecylamin wurden sowohl längerkettige als auch kürzerkettige Aminen in der Zinkglutarat-Synthese des Beispiels 1 eingesetzt. Im Allgemeinen wiesen die C₁₀–C₃₀-Alkylamine die höchsten Aktivitäten auf. Weiterhin wiesen mit kationischen Emulgatoren hergestellte Zinkglutarate höhere Aktivitäten als mit nichtionischen oder anionischen Emulgatoren hergestellte Vergleichssysteme (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2

Verwendete Emulgatoren	Aktivitäten*	Temperatur °C	Druck (bar)
------------------------	--------------	---------------	-------------

6

			PO
<i>Kationisch</i>			
a) Hexadecylamin	77	60	8
b) Octadecylamin	80	60	8
c) Dodecylamin	6,7	60	8
d) Tetradecylamin	26	60	8
e) Triethylamin	8,7	60	8
<i>Nichtionisch</i>			
V-f) PEG 6000	4	60	8
<i>Anionisch</i>			
V-g) Stearinsäure	0	60	8

*Aktivität ist $\text{PPC(g)/Zn(g)*Zeit(Std)}$

Beispiel 7 (BET-Oberfläche verschiedener Zinkglutarate)

- 5 Beispiel 7 wurde wie Beispiel 1 durchgeführt nur mit unterschiedlichem Stoffmengenverhältnis (mol-Verhältnis) Zinksalz/ Amin (Emulgator). Diese Versuche zeigen, dass nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Zinkglutarate mit höheren Oberflächen und mehr aktiven Zentren erhalten werden.

10 Tabelle 3 Katalysatoraktivität und BET Oberflächen

	Synthesemethode	BET m ² /g	Aktivität* g PPC/ g Zn*h
1	ohne Aminzusatz	19,6	10
2	Zn-salz/Amin/Lösungsmittel 1 : 1,2 : 500 (Plättchen)	61,2	24
3	Zn-salz/Amin/Lösungsmittel 1 : 4 : 250 (Stäbchen)	314	102 (284 bei 80°C)

*Polymerisation bei 8 bar PO und 60°C

Beispiel 7 (Trocknungstemperatur und katalytische Wirkung)

- 15 Beispiel 7 wurde wie Beispiel 1 durchgeführt, nur wurde bei unterschiedlichen Temperaturen getrocknet: In Tabelle 4 sind die Trocknungstemperaturen und der Stickstoffgehalt von Zinkglutaraten mit der jeweiligen Aktivität und Produktivität des Katalysators in 4 Stunden PPC-Synthese angegeben. Die höchste Aktivität konnte bei der niedrigsten Temperatur von 140 °C

erreicht werden. Um die Aktivitäten zu bestimmen wurden Polymerisationen über 4 Stunden bei 60 °C unter 20 bar CO₂ Druck mit 0,20 g Katalysator und 30 mL Propylenoxid durchgeführt. Diese Beispiele zeigen wie durch die Trocknung Einfluss auf die katalytische Wirkung genommen werden kann.

5

Tabelle 4

Trocknungstemperatur [°C]	Aktivität [g PPC/g Zn* h]	Produktivität [g PPC/g Zn]	Stickstoffgehalt [Gew.-%]
195	41	164	0,4
180	45	181	0,79
170	65	260	0,4
150	108	431	1,12
140	129	517	1,39

10 2. Polypropylencarbonat-Herstellung (Bestimmung der Aktivität der in den Beispielen hergestellten Katalysatoren)

a. Polymerisation

15 Das Polypropylencarbonat wurde sofern nicht anders beschrieben analog WO 03/029325 hergestellt.

2,0 bis 4,0 g Zinkglutarat wurden in den Reaktor vorgelegt. Es wurde ein 3,5 l-Autoklav mit mechanischem Rührer verwendet Nach Verschließen des Reaktors wurde mehrmals mit N₂-Gas gespült. Dann wurden 620 g Toluol zugegeben und bei Raumtemperatur (23°C) 6 bar CO₂ in den Reaktor gedrückt. Anschließend wurden 310 g Propylenoxid (PO) in den Reaktor gedrückt und auf 80°C aufgeheizt. Danach wurde bei 80°C solange CO₂ in den Reaktor gedrückt, bis ein CO₂-Druck von 40 bar erreicht wurde. Der Reaktor wurde für 4 h bei 80°C gehalten, wobei kein CO₂ nachdosiert wurde. Anschließend ließ man auf Raumtemperatur abkühlen.

25 b. Aufarbeitung

Die Aufarbeitung erfolgte gemäß WO 03/029325A1. Der Reaktor wurde belüftet und der Reaktorinhalt wurde in 1 L Methanol, das mit 5 mL konz. Salzsäure (37 Gew.-%) angesäuert war, eingegossen. Es fiel ein Polymer aus, das abfiltriert und über Nacht bei 60°C im Vakuum getrocknet wurde.

30

c. Analytik

BET Oberfläche. Die Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden an einem Messgerät Quadrasorb SI der Firma Quantachrome Instruments durchgeführt. Die Proben wurden vorher an

einer Degasser-Station der Firma Quantachrome aktiviert. Die Messungen erfolgten bei 77.35 K. Die Messdaten wurden mit dem Programm Quadra Win Version 3.0 ausgewertet.

- 5 Die Ergebnisse der nach Vorschrift a) hergestellten Polypropylencarbonate sind in nachfolgender Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

Zinkglutarat	PO:Kat.	PO-Umsatz	g Polymer/ g Zn	M _n [g/mol], PDI	% Carbonat, % cPC
WO03/029325	88	33.2	45.3	35.000, 14.6	94.4, 1.8
WO06/092442	88	58.6	79.6	49.000, 11.4	96.1, 1.0
Bsp 1	88	88	357	47.000, 6.4	90.1, 0.8

- 10 Die Molmassen wurden durch GPC bestimmt, mit THF als Lösungsmittel und Polystyrol als Standard;
cPC (cyclisches Propylencarbonat) und Karbonatanteile (der auf 100 sich ergebende Rest sind Ether-Anteile) im Polymer wurden aus ¹H-NMR Spektren ausgerechnet (Lösungsmittel CDCl₃, 400 MHz; hierbei wurde die mittlere Karbonat-Methylengruppe bei 1,35 ppm mit der cPC-
15 Methylengruppe bei 1,48-1,50 ppm und Ether-Karbonat und Karbonat-Ether Methylengruppe bei 1,1 – 1,3 ppm in Beziehung gesetzt.

Weitere Polymerisationsergebnisse des erfindungsgemäß hergestellten Zinkglutarats (Beispiel 1); diesmal bei 60 °C und unter Variation des Reaktionsdruckes und der Reaktionszeit sind in

- 20 Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

Kat	Aktivität g PPC/ g Zn*h	Zeit (h)	Druck	T °C	Kat (g)	PO (mL)	g PPC/ g Zn	cPC	Karbonat	Mn (GPC)
Bsp.1	77	4	8	60°C	0,3	50	312	5%	82%	80000
Bsp.1	92	4	21	60°C	0,2	30	370	4%	90%	98000
Bsp.1	94	4	25	60°C	0,2	30	380	5%	90%	118000
Bsp.1	86	4	30	60°C	0,2	30	350	5%	91%	74000
Bsp.1	67	4	40	60°C	0,2	30	270	4%	94%	76000

Bsp.1	25	50	8	60°C	0,2	100	1000	19%	81%	88000
-------	----	----	---	------	-----	-----	------	-----	-----	-------

Die Ergebnisse der Tabelle 3 und 4 zeigen, dass das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Zinkglutarat etwa doppelt bis dreimal so aktiv wie das nach WO03/029325 oder WO06/092442 hergestellte Zinkglutarat. Dadurch werden weniger Waschzyklen benötigt, um

5 einen Restgehalt von 10 ppm Zink zu erreichen. Weiterhin benötigt man bei der Aufarbeitung der Polymerlösungen ca. 50% weniger Säure, wie z.B. Zitronensäure. Außerdem entsteht weniger Nebenprodukt wie cyclisches Carbonat. Schließlich entsteht ein Polypropylencarbonat mit engerer Molekulargewichtsverteilung als bei den herkömmlichen Verfahren (PDI 6 im Vergleich zu PDI 14 bzw. 11) und es wird ein höherer Propylenoxid (PO) Umsatz erreicht als bei den her-

10 kömmlichen Verfahren (88 % PO Umsatz anstelle von 59 bzw. 33%).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Zinkdicarboxylats aus einer Zinkverbindung und einer C₄-C₁₀-Dicarbonsäure in Gegenwart eines kationischen Emulgators und eines Lösungsmittels.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der kationische Emulgator ein primäres C₁₀-C₃₀-Alkylamin ist.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der kationische Emulgator n-Hexadecylamin ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als C₄-C₁₀-Dicarbonsäure Glutarsäure eingesetzt wird.
15
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ein Alkohol ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der kationische Emulgator in Bezug auf das Zinksalz in einem Molverhältnis von 4:1 bis 1:1 eingesetzt wird.
20
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass gebildete Zinkdicarboxylat bei 130 bis 170°C getrocknet wird.
25
8. Zinkdicarboxylat einer C₄-C₁₀-Dicarbonsäure erhältlich nach einem der vorgenannten Verfahren.
9. Zinkdicarboxylat einer C₄-C₁₀-Dicarbonsäure mit einer BET-Oberfläche von 50 bis 750 m²/g.
30
10. Zinkdicarboxylat einer C₄-C₁₀-Dicarbonsäure mit einem Reststickstoffgehalt nach Trocknung von 1 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Zinkdicarboxylat.
- 35 11. Verfahren zur Herstellung von Polyalkylencarbonaten durch Polymerisation von Kohlendioxid mit mindestens einem Epoxid ausgewählt aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butenoxid, Cyclopentenoxid und Cyclohexenoxid, in Gegenwart eines Zinksalzes einer C₄-C₁₀-Dicarbonsäure (Zinkdicarboxylat),
40 dadurch gekennzeichnet, dass das Zinkdicarboxylat in Gegenwart eines kationischen Emulgators und eines Lösungsmittels hergestellt wird.

12. Verfahren zur Herstellung von Polyalkylencarbonaten durch Polymerisation von Kohlendioxid mit mindestens einem Epoxid ausgewählt aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butenoxid, Cyclopentenoxid und Cyclohexenoxid, in Gegenwart eines Zinksalzes einer C₄-C₁₀-Dicarbonsäure (Zinkdicarboxylat) gemäß Anspruch 8 bis 10.
- 5
13. Verfahren zur Herstellung eines Polypropylencarbonats nach Anspruch 11 oder 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/066930

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G64/02 C08G64/34 C07C51/41 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/074218 A1 (MOON SEUNG-JAE [KR] ET AL) 6 April 2006 (2006-04-06) paragraphs [0022], [0023]; claims 1,4,11 -----	1,4-13
X	WO 03/029325 A1 (BASF AG [DE]; HEINEMANN JOHANNES [DE]; LUINSTRA GERRIT [DE]; BOHRES ED) 10 April 2003 (2003-04-10) cited in the application examples 11-15; tables 1A,1B ----- -/-	8-10,12,13
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
4 December 2012	12/12/2012	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lohner, Pierre	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/066930

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JONG-SEONG KIM ET AL: "Synthesis of zinc glutarates with various morphologies using an amphiphilic template and their catalytic activities in the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY, vol. 43, no. 18, 1 January 2005 (2005-01-01), pages 4079-4088, XP055044993, ISSN: 0887-624X, DOI: 10.1002/pola.20905 abstract -----	1-13
X	US 3 706 713 A (HULL COLIN G ET AL) 19 December 1972 (1972-12-19) column 3, line 54 - line 57 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/066930

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006074218	A1	06-04-2006	AT 404607 T 15-08-2008
			CN 1668671 A 14-09-2005
			EP 1532192 A1 25-05-2005
			JP 4708019 B2 22-06-2011
			JP 2005530021 A 06-10-2005
			KR 20030097237 A 31-12-2003
			US 2006074218 A1 06-04-2006
			WO 2004000911 A1 31-12-2003
WO 03029325	A1	10-04-2003	DE 10147712 A1 17-04-2003
			WO 03029240 A1 10-04-2003
			WO 03029325 A1 10-04-2003
US 3706713	A	19-12-1972	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G64/02 C08G64/34 C07C51/41
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/074218 A1 (MOON SEUNG-JAE [KR] ET AL) 6. April 2006 (2006-04-06) Absätze [0022], [0023]; Ansprüche 1,4,11 -----	1,4-13
X	WO 03/029325 A1 (BASF AG [DE]; HEINEMANN JOHANNES [DE]; LUINSTRA GERRIT [DE]; BOHRES ED) 10. April 2003 (2003-04-10) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 11-15; Tabellen 1A,1B ----- -/-	8-10,12, 13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Dezember 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/12/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lohner, Pierre

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JONG-SEONG KIM ET AL: "Synthesis of zinc glutarates with various morphologies using an amphiphilic template and their catalytic activities in the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY, Bd. 43, Nr. 18, 1. Januar 2005 (2005-01-01), Seiten 4079-4088, XP055044993, ISSN: 0887-624X, DOI: 10.1002/pola.20905 Zusammenfassung -----	1-13
X	US 3 706 713 A (HULL COLIN G ET AL) 19. Dezember 1972 (1972-12-19) Spalte 3, Zeile 54 - Zeile 57 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/066930

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2006074218	A1	06-04-2006	AT	404607 T	15-08-2008
			CN	1668671 A	14-09-2005
			EP	1532192 A1	25-05-2005
			JP	4708019 B2	22-06-2011
			JP	2005530021 A	06-10-2005
			KR	20030097237 A	31-12-2003
			US	2006074218 A1	06-04-2006
			WO	2004000911 A1	31-12-2003

WO 03029325	A1	10-04-2003	DE	10147712 A1	17-04-2003
			WO	03029240 A1	10-04-2003
			WO	03029325 A1	10-04-2003

US 3706713	A	19-12-1972	KEINE		
