

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

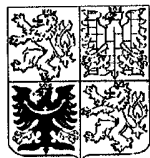
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**85-99**

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12. 07. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **18.07.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/683356**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 06. 99**  
**(Věstník č. 6/99)**

(86) PCT číslo: **PCT/EP97/03727**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/03571**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 08 G 65/26**  
**C 08 G 65/10**

(71) Přihlášovatel:

ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY L. P.,  
Kennett Pike, DE, US;

(72) Původce:

Pazos Jose, Havertown, PA, US;  
Shih Thomas T., Bryn Mawr, PA, US;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha  
1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Kontinuální způsob výroby polyoxyalky-  
lenpolyetherového produktu**

(57) Anotace:

Kontinuální způsob výroby polyoxyalkylenpolyetherového produktu s použitím katalyzátorů DMC jako polyoxyalkylačních katalyzátorů, který používá kontinuálního přidávání alkylenuoxidu ve spojení s kontinuálním přidáváním startéru a katalyzátoru do kontinuálního oxyalkylačního reaktoru. Přes kontinuální zavádění startéru je rozdělení molekulových hmotností polyetherového produktu poměrně úzké, jak ukazuje výjimečně nízká polydisperzita produktu. Přítomnost molekul s nízkou molekulovou hmotností během větší části polyoxyalkylace také v podstatné míře eliminuje frakce s extrémně vysokou molekulovou hmotností větší než 100 000 Da, a to bez významného rozšíření distribuce molekulové hmotnosti. Odtahováním polyetherového produktu se střední molekulovou hmotností nebo odkloněním části koncového produktu do přípravy směsi katalyzátor/startér je možno dosáhnout rychlých i zpomalených reakčních rychlostí při použití startéru s nízkou molekulovou hmotností. Je možno dosáhnout poměrů výstavby větších než 0,98.

CZ 85-99 A3

## Kontinuální způsob výroby polyoxyalkylenpolyetherového produktu

### Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká kontinuálního způsobu výroby  
5 výroby polyoxyalkylenpolyetherového produktu s použitím  
kontinuálního přidávání startéru. Předkládaný vynález se zvláště týká  
plně kontinuálního způsobu využívajícího katalyzátorů oxyalkylace na  
bázi podvojných kovových kyanidových komplexů poskytujícího  
polyetherový produkt s nízkou nenасыceností a úzkou polydisperzitou  
10 který v podstatě neobsahuje frakce s výjimečně vysokou molekulovou  
hmotností.

### Dosavadní stav techniky

Polyoxyalkylenpolyethery jsou dobře známé komerčně využívané  
15 sloučeniny, které mají řadu použití. Např. blokové, náhodné a blokové  
náhodné polyoxyalkylenové kopolymery se široce používají jako  
neiontové povrchově aktivní látky. Konkrétně v blokových povrchově  
aktivních látkách poskytují velké polyoxyalkylenové bloky hydrofobní  
skupinu, zatímco polyethylenové bloky poskytují skupinu hydrofilní.  
20 Povrchově aktivní látky jsou obecně mono- nebo difunkční a v mnoha  
případech není skutečná funkčnost pro vlastnosti povrchově aktivní  
látky důležitá.

Největší použití však nalézají polyoxyalkylenpolyethery při  
výrobě polymerů. Elastomerní kopolyestery je možno vyrábět reakcí  
25 dikarboxylové kyseliny s diolem s nízkou molekulovou hmotností, jako  
je ethylenglykol nebo 1,4-butandiol a diolem s vysokou molekulovou  
hmotností, jako např. s polyoxypropylenglykolem 1000 Da až 4000 Da.  
Daleko více se polyoxyalkylenpolyethery používají při výrobě

polyurethanů. V těchto aplikacích je funkčnost důležitá pro prodlužování řetězce a vytváření molekulové hmotnosti a v případě funkčností větších než 2 pro zesílení. U většiny aplikací polyurethanů obsahují všechny nebo podstatná část polyetherů polyoxypropylenové bloky.

Při výrobě polyoxypropylenových polymerů, ať už pro výrobu hydrofobních částí povrchově aktivních látek nebo polyolů pro výrobu polyurethanů, je molekula startéru s oxyalkylovatelnými atomy vodíku oxypropylována propylenoxidem v přítomnosti vhodného katalyzátoru. V minulosti se veškeré polyoxyalkylenové polyethery vyráběly s použitím jednoduchých a laciných bazických katalyzátorů, jako jsou hydroxidy nebo alkoxidy sodné a draselné. V průběhu oxypropylace jsou vystaveny propylenoxid a určité další vyšší alkylenoxidy kompetitivnímu vnitřnímu přeuspořádání, které vytváří nenasycené alkoholy. Např. propylenoxid se přeuspořádává během oxypropylace na allylalkohol. Mechanismus tohoto přeuspořádání se diskutuje v práci Ceresa, red., Block and Graft Polymerization, díl 2, John Wiley & Sons, str. 17 - 21. Nenasycenost se měří podle normy ASTM D-2849-69, „Testing of Urethane Foam Polyol Raw Materials.“

Ať už se přeuspořádání děje jakýmkoli mechanismem, trvalé vytváření nenasycených monohydroxylových funkčních skupin má dalekosáhlé důsledky při výrobě polyolů, přičemž většina z nich je nežádoucí. Za prvé, jak vzrůstá množství monofunkčních skupin, funkčnost produktů vyrobených ze startérových molekul, které mají funkčnosti dvě nebo vyšší, trvale klesá. Např. v polyoxypropylenpolyolu a ekvivalentní hmotností kolem 2000 Da se může obsah monofunkčních skupin blížit k 30 až 40 molárních procent. Diol s molekulovou hmotností 4000 Da může mít tedy skutečnou funkčnost pouze 1,6 až 1,7 namísto teoretické nebo „nominální“ funkčnosti dvě. Triol s podobnou ekvivalentní hmotností může mít skutečnou funkčnost 2,0 nebo nižší. Je třeba uvést, že ekvivalentní hmotnosti a molekulové hmotnosti vyjádřené v Da

(Daltony) jsou číselné průměrné ekvivalentní a molekulové hmotnosti, pokud není uvedeno jinak.

Navíc ke změně funkčnosti mění v průměru bazicky katalyzované oxypropylace výše zmíněné přeuspořádání také významně distribuci molekulových hmotností. Průběžná tvorba allylalkoholu a jeho trvalá oxypropylace vede k přítomnosti molekul s výjimečně nízkou molekulovou hmotností včetně samotného allylalkoholu, stejně jako oligomerních a polymerních oxypropylačních produktů, které mají pouze jednu oxypropylenovou skupinu až více než 30 až 40 nebo více oxypropylenových skupin. Toto spojité spektrum oxyalkylovaných monolů způsobuje, že polyolový produkt má širokou distribuci molekulových hmotností a vysokou polydisperzitu,  $M_w/M_n$ . Široká distribuce molekulových hmotností má významný vliv jak při použití jako povrchově aktivních látek, tak i při syntéze polyurethanů a jiných polymerů.

Navíc k popisovaným jevům snížené funkčnosti a rozšířené distribuci molekulových hmotností může také přítomnost ethylenově nenasycené skupiny samotné ovlivňovat vlastnosti a zpracování. Např. nenasycenost u polyolů se uvádí jako jeden faktor při spálení a odbarvování, ke kterému často dochází při výrobě polyurethanové pěny ve formě pásů; u polyurethanových nebo polyesterových elastomerů mohou ethylenově nenasycené skupiny postupně zesíťovat, přičemž dochází ke změně vlastností elastomerů.

Bylo prováděno mnoho pokusů o dosažení nižší nenasycenosti. Např. použití bazických katalyzátorů při teplotách podstatně nižších než normální teploty při oxyalkylaci umožňuje syntézu polyolů s nízkou nenasyceností. Reakční doba se však potom počítá na dny nebo dokonce týdny a tyto postupy tedy nejsou průmyslového využití. Velké úsilí bylo věnováno objevování nových katalyzátorů, které jsou schopny poskytovat polyoly s nízkou nenasyceností za rozumnou dobu reakce. Použití hydroxidů rubidia a cesia bylo navrhováno v US

patentu No. 3,393,243. Katalyzátory však jsou drahé a zlepšení pouze mírné. Podobným způsobem byly jako katalyzátory navrhovány oxidy a hydroxidy barya a stroncia, jak se popisuje v US patentech No. 5,010,187 a 5,114,619. Oba katalyzátory jsou však toxické a proto je  
5 nutné v podstatě úplné odstranění katalyzátoru z polyetherového produktu. Stejně jako je tomu u vyšších alkalických kovů, dosažené zlepšení je pouze mírné. Bylo také popsáno použití karboxylátů kovů alkalických zemin, např. naftenátu vápenatého, popř. spolu s pomocnými katalyzátory na bázi terciárních aminů, např. v US patentu  
10 No. 4,282,387, ale zlepšení v míře nenasycenosti je omezené; typické hodnoty nenasycenosti se pohybují od 0,02 do 0,04 meq/g. Navíc se podstatně nezvýší reakční rychlost.

Pro bazicky katalyzovanou oxyalkylaci byly navrhovány kontinuální postupy, ale pouze pro dosažení zvýšeného výkonu. Tyto  
15 způsoby nemění míru nenasycenosti. Např. zavádění molekuly startéru a bazického katalyzátoru na jednom konci trubkového reaktoru s větším množstvím vstupů pro přidávání alkylenoxidu podél reaktoru dovoluje kontinuální výrobu polyolu. Doba oxyalkylace a teplota se však obecně neodlišují od vsádkových způsobů, a proto musí být doba průchodu dlouhá, vyžadující pro poskytnutí jak dlouhé doby reakce,  
20 tak i vysokého výkonu buď reaktor o střední délce, velkém průměru a nízké rychlosti, nebo reaktor o malém průměru, vysoké rychlosti, ale velmi vysoké délce. V důsledku dlouhé doby reakce a použití běžných teplot oxyalkylace se míra nenasycenosti těchto polyolů podstatně  
25 neliší od míry nenasycenosti polyolů připravených vsádkovým způsobem a nepředpokládá se, že by mohly být tyto způsoby použity komerčně.

V 60. letech byla vyvinuta nová třída katalyzátorů, označovaných jako katalyzátory na bázi podvojných komplexních kovových kyanidů.  
30 Tyto katalyzátory prokázaly vysokou účinnost u několika polymerizačních reakcí a ukázalo se, že umožňují přípravu polyolů s velmi nízkou nenasyceností (obecně 0,018 až 0,020 meq/g

nenasycenosti) při rozumných dobách reakce. Avšak vysoká cena těchto katalyzátorů spojená s nutností odstraňování zbytků katalyzátorů z produktu, která se ukázala jako časově náročná a nákladná, zabránila komerčnímu využití ve větším měřítku.

5 Na konci 70. let a na počátku 80. let došlo k novému návratu ke katalyzátorům na bázi komplexních podvojných kyanidů kovů (katalyzátory DMC). Zlepšení katalytických vlastností vedlo k dalšímu snížení nenasyčenosti až do rozmezí 0,015 meq/g až 0,018 meq/g. Navíc zvýšená katalytická účinnost a vývoj nových způsobů pro  
10 odstraňování zbytků katalyzátorů umožnilo v krátké době komerční využití.

Nedávno vyvinula firma ARCO Chemical Company výrazně zlepšené katalyzátory DMC, schopné připravit polyoxypropylenpolyoly s dříve nedosažitelnou nízkou mírou nenasyčenosti v rozmezí 0,004 až  
15 0,007 meq/g, a které rovněž nabízejí dramatické zvýšení rychlosti reakce stejně jako ekonomické odstraňování katalyzátoru, často jednoduchou filtrací. Katalytická aktivita je tak vysoká, že je nyní možné používat výjimečně malé množství katalyzátoru, takže obsah zbytkových přechodových kovů v polyolovém produktu je pod běžně  
20 specifikovanými maximálními hladinami, takže dokonce ani není nutné katalyzátor odstraňovat. Polyoly vyrobené s pomocí těchto katalyzátorů byly nedávno uvedené do obchodu firmou ARCO Chemical Company.

Katalyzátory DMC jsou jedinečné v mnoha ohledech. Např.  
25 katalyzátory DMC vyžadovaly indukční periodu před tím, než se katalyzátor stane aktivním. Katalyzátory se mísí se startérem a odstraní se stopy vody a vzduchu. Aktivace katalyzátoru se potvrdí po prvním zavedení alkylenoxidu výrazným poklesem tlaku. Po aktivaci probíhá rychle polymerizace tak, jak se přidává další alkylenoxid.  
30 Předaktivované směsi katalyzátor/startér je možno skladovat pro pozdější použití za předpokladu, že se vyloučí přítomnost vlhkosti,

kyslíku apod. Molekuly startéru s nízkou molekulovou hmotností mají sklon k delším indukčním periodám a v některých případech se nemusí katalyzátor molekulami startéru s nízkou molekulovou hmotností, jako je voda, ethylenglykol, propylenglykol apod. aktivovat, nebo dojde k dočasné aktivaci následované deaktivací.

Pokud jsou katalyzátory DMC již aktivovány, je známo, že jsou při použití s molekulami startéru s velmi nízkou molekulovou hmotností neúčinné. Např. propylenglykol a voda často oxyalkylují velmi zvolna a někdy dojde k deaktivaci katalyzátoru. Z toho důvodu se obecně používají molekuly startéru s vyšší molekulovou hmotností, např. molekuly s molekulovou hmotností v rozmezí 300 Da až 2000 Da. Oligomerní nebo polymerní molekuly startéru s nízkou molekulovou hmotností, např. s ekvivalentní hmotností v rozmezí 150 Da až 1000 Da je možno připravit tradiční bazickou katalýzou. Avšak bazické katalyzátory musí být z těchto startérů velmi důkladně odstraněny, protože i stopy silných bazí deaktivují katalyzátory DMC.

Nutnost používat molekuly startéru s vyšší molekulovou hmotností omezuje komerční použitelnost katalýzy DMC při výrobě polyoxyalkylenpolyetherů. Molekuly startéru musí být nejen připraveny jiným způsobem, obecně vyžadují odstranění katalyzátoru, ale nepříznivě je ovlivněn i „poměr výstavby“ (build ratio). Např. použití startéru s ekvivalentní hmotností 650 Da pro výrobu produktu s ekvivalentní hmotností 2000 Da představuje poměr výstavby přibližně 3. Jedna třetina celkové kapacity reaktoru je použita výlučně pro nezbytné množství startéru. Naopak u bazicky katalyzované oxypropylace jsou běžné poměry výstavby vyšší než 20, např. oxypropylace propylenglykolu za vytvoření polyoxypropylenglykolu s molekulovou hmotností 1500 Da. Glykol s molekulovou hmotností 4000 Da vyrobený ze stejného startéru by představoval poměr výstavby přibližně 53. Maximální účinnost procesu a tím minimální náklady se dosahují pouze při vysokých poměrech výstavby. Schopnosti přípravy aktivovaných směsí katalyzátor DMC/startér bylo

využíváno ve východoněmeckém patentu No. 203,735, který používal těchto směsí jako vstupní surovinu pro kontinuální způsob výroby polyetheru. Při tomto způsobu se zavádí aktivovaná směs katalyzátor/startér ze vyrovnávacího tanku do vstupu kontinuálního trubkového reaktoru. Alkylenoxid se přivádí velkým počtem vstupů podél reaktoru. Katalyzátor musí být aktivován přítomností alkylenoxidu v přítomnosti startéru a při způsobu se spotřebuje velké množství směsi katalyzátor/startér. Poměr výstavby je nízký a nedochází k významnému zlepšení vlastností polyolu. V patentu se uvádí, že produkty jsou spíše zakalené a pro komerční praxi nebude patrně možno kontinuálního způsobu výroby polyolu s katalýzou DMC použít.

Ačkoliv funkčnosti blížíci se jmenovitým, užší rozdělení molekulových hmotností a vyšší molekulové hmotností, umožněné použitím katalyzátoru DMC měly umožnit výrobu polymerů, zvláště polyurethanů, s lepšími vlastnostmi, nesplnily tyto polyoly očekávání. Náhrada běžných polyolů polyoly katalyzovanými DMC často vedla spíše ke zhoršení než ke zlepšení vlastností polymerů. V některých systémech, např. pružných polyurethanových pěnách, dochází často k úplnému kolapsu pěny. I když důvody pro anomální chování polyolů připravených s katalyzátory DMC nejsou zcela známy, nedávno bylo překvapivě zjištěno, že tyto polyoly obsahují velmi malé množství frakce s velmi vysokou molekulovou hmotností, převyšující 100 000 Da. Předpokládá se, že v systémech polyurethanových pěn mají tyto frakce s vysokou molekulovou hmotností povrchově aktivní vlastnosti, které destabilizují vznikající pěnu a vedou k jejímu kolapsu. U elastomerů a jiných systémů může tato vysokomolekulární složka interferovat s fází tuhých složek a s uspořádáním tuhých úseků, které je odpovědné za pevnost a moduly.

Bylo by třeba připravit polyoxyalkylenethery s výjimečně nízkou nenasyceností, funkčností blížíci se jmenovité a nízkou polydisperzitou kontinuálním způsobem. Bylo by také třeba připravit



polyoxyalkylenpolyethery s ultranízkou nenasyceností kontinuálním způsobem bez vytváření významných množství frakcí s extrémně vysokou molekulovou hmotností. Dále by bylo žádoucí připravit polykoxyalkylenpolyethery s použitím katalyzátorů DMC při zachování vysokých poměru výstavby. Dále by bylo ještě třeba připravit velká množství polyetherového produktu s použitím malých množství aktivovaných směsí DMC katalyzátor/startér. Ještě dále by bylo třeba připravit polyoxyalkylenpolyethery bez použití aktivovaných směsí startéru a vyhnout se oddělené přípravě oligomerních startérů bazickou katalýzou.

### **Podstata vynálezu**

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že polyoxyalkylenpolyethery s ultranízkým stupněm nenasycenosti, s nízkou polydisperzitou a podstatně sníženým obsahem frakce s vysokou molekulovou hmotností mohou být vyrobeny kontinuálním způsobem s použitím jak kontinuální oxyalkylace, tak i kontinuálního přidávání startéru. Polyetherové produkty jsou výjimečně vhodné pro použití jako povrchově aktivní látky a v systémech tvorby polymerů, zvláště polyurethanů. V typickém způsobu podle předkládaného vynálezu začíná syntéza polyolu zavedením směsi katalyzátor/startér do kontinuálního reaktoru, zahájením oxyalkylace a jakmile je oxyalkylace v běhu, kontinuálním přidáváním katalyzátoru, startéru a alkylenoxidu za kontinuálního odstraňování polyolového produktu. Bylo rovněž překvapivě zjištěno, že způsob podle předkládaného vynálezu může být použit pro výrobu velkých množství polyetherového produktu při použití malých množství aktivovaných směsí katalyzátor DMC/startér nebo vůbec bez použití aktivovaného startéru.

Následující diskuse bude snadněji pochopitelná s odkazem nejprve na obr. 1a, který ilustruje nejzákladnější koncept

předkládaného vynálezu, a na obr. 1b, který ilustruje dosavadní stav techniky, jak je reprezentovaný východoněmeckým patentem No. 203,735.

V obr. 1b podle dosavadního stavu techniky se používalo  
 5 zavádění aktivované směsi katalyzátor/startér do kontinuálního reaktoru 3 v místě 1. Startérem je dipropylenglykol a „živá“ směs startéru se připravuje aktivací katalyzátoru DMC propylenoxidem s poměrem směsi propylenoxid/katalyzátor/dipropylenglykol 500 : 12,3 : 800. Počáteční koncentrace katalyzátoru ve směsi katalyzátor/startér  
 10 je tedy přibližně 15 000 ppm. Alkylenoxid se přidává v místech 5 podél reaktoru a polyolový produkt, např. polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností např. 2200 Da vystupuje z reaktoru v místě 7. Poměr výstavby vztaženo na molekulovou hmotnost molekuly startéru je 16, ale pro každých 1000 kg produktu je nutných 100 kg směsi  
 15 katalyzátor/startér a proto „praktický“ poměr výstavby je bližší 10 v důsledku velkého množství potřebného aktivovaného startéru. Obsah zbytku katalyzátoru v produktu je velmi vysoký, přibližně 1500 ppm.

V obr. 1a se přivádí směr katalyzátor DMC/startér v místě 1 podobně jako při způsobu podle dosavadního stavu techniky. Navíc k  
 20 přidávání alkylenoxidu v bodech 5 podél reaktoru se však kontinuálně zavádí v bodech 5a nízkomolekulární startér, např. propylenglykol (molekulová hmotnost 76 Da). Propylenglykol je možno zavádět ve směsi s alkylenoxidem. Pro výrobu 1000 kg polyolového produktu s molekulovou hmotností 2000 Da je možno použít 20 kg směsi  
 25 katalyzátor/startér, např. aktivovanou nebo neaktivovanou směs obsahující 1250 ppm katalyzátoru a 400 Da polyoxypropylenglykol, tedy jedna pětina množství ve srovnání s dosavadním stavem techniky. V průběhu reakce se přidává 34 kg dalšího „kontinuálně přidávaného“ propylenglykolu. Teoretický poměr výstavby, vztaženo na  
 30 molekulovou hmotnost startéru, je 26, avšak „praktický“ poměr výstavby po získání 1000 kg produktu je 18,5, což je podstatně výše než při způsobech podle dosavadního stavu techniky; hotový polyolový

produkt má obsah katalyzátoru 25 ppm a množství podílu s vysokou molekulovou hmotností je podstatně omezeno. „Praktický“ poměr výstavby by mohl být mnohem vyšší, jestliže by bylo použito směsi katalyzátor/startér obsahující vyšší koncentraci katalyzátoru, jako je  
5 směs používaná ve východoněmeckém patentu No. 203,735, což je jistě možné. Jestliže byly tedy nyní popsány základní principy vynálezu, nyní bude následovat jeho podrobnější popis.

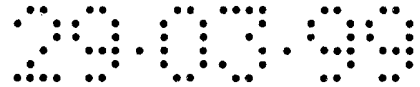
Katalyzátory používanými při výrobě polyoxyalkylenpolyetherů jsou katalyzátory s diferenciální katalytickou aktivitou, s výhodou  
10 katalyzátory na bázi komplexních podvojných kovových kyanidů, jako jsou katalyzátory popsané v US patentech No. 3,427,334, 3,941,849, 4,477,589 a 5,158,922. Nejvýhodnější jsou vysoce aktivní katalyzátory na bázi podvojných komplexních kovových kyanidů, vyrobené podle US patentů No. 5,470,813 a 5,482,908 a související US patentové  
15 přihlášky No. 08/435,116, které jsou všechny zařazeny odkazem.

Termínem „diferenciální katalytická aktivita“ je míněn katalyzátor, který má výrazně vyšší okamžitou rychlost adiční polymerizace alkylenuoxidu vůči molekulám startéru s nízkou molekulovou hmotností nebo molekulám polyoxyalkylovaného  
20 oligomerního startéru než vůči polyoxyalkylenomonolům a polyolům s vysokou molekulovou hmotností. Jedním z příkladů diferenciálních katalyzátorů jsou katalyzátory DMC. Jednoduché bazické katalyzátory, jako hydroxidy a alkoxidy sodné a draselné nejsou diferenciální katalyzátory. Pro určení, zda je konkrétní katalyzátor diferenciálním  
25 katalyzátorem podle výše uvedené definice, je možno stanovit diferenciální katalytickou účinnost jednoduchým vsádkovým způsobem přípravy polyoxypropylenpolyolu se střední až vysokou molekulovou hmotností. Jestliže se polyol s cílovou molekulovou hmotností používá ve směsi s katalyzátorem v množství přibližně 10 až 35 molárních  
30 procent z celkového množství produktu v mol a pro syntézu zbytku produktu se použije molekula startéru s nízkou molekulovou hmotností, tedy v podstatě monomerní, a polydisperzita produktu je

menší než přibližně 1,5, potom je katalyzátor „diferenciálním katalyzátorem“ s „diferenciální katalytickou aktivitou“ nebo „diferenciální oxyalkylační aktivitou“, jak jsou zde tyto a podobné termíny definovány.

5           Například při výrobě polyoxypropylendiolu s molekulovou hmotností 4000 Da s použitím komplexu hexakyanokobaltitan/-kobaltnatan . t-butanol jako katalyzátoru v množství 25 ppm vztaženo na hmotnost polyolového produktu se vloží aktivovaná směs katalyzátoru a polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností 4000 Da v  
10 množství 150 g do reaktoru a kontinuálně se přidává v průběhu 5 hodin při 130 °C propylenoxid obsahující 1,8 % hmotnostních propylenglykolu. Diol s molekulovou hmotností 4000 Da ve směsi aktivovaný katalyzátor/startér tvoří přibližně 20 molárních procent hotového produktu, přičemž zbývajících 80 % pochází z oxypropylace  
15 přidaného propylenglykolu. Produktem je polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností přibližně 4000 Da a hydroxylovým číslem 29 mg KOH/g polyolu, nenasyceností 0,0049 meq/g polyolu, hmotnostní průměrnou molekulovou hmotností  $M_w$  4600 Da, číselnou průměrnou molekulovou hmotností  $M_n$  3930 Da a z toho plynoucí polydisperzitou  
20 1,17. Bez ohledu na skutečnost, že plných 20 molárních procent produktu bylo dodáno s cílovou molekulovou hmotností, polydisperzita produktu byla velmi nízká, což ukazuje na úzkou distribuci molekulových hmotností. Pro dosažení tohoto výsledku byly přednostně oxyalkylovány molekuly s nízkou molekulovou hmotností.  
25 Použitý katalyzátor se vyznačuje diferenciální oxyalkylační aktivitou.

Jestliže je diferenciálním katalyzátorem katalyzátor DMC, katalyzátor může nebo nemusí být před použitím v uvedeném způsobu aktivován. Pokud je potřeba aktivace, zahrnuje mísení katalyzátoru se startérovou molekulou s požadovaným počtem oxyalkylovatelných  
30 atomů vodíku a přidání alkylenuoxidu, s výhodou propylenoxidu nebo jiného vyššího alkylenuoxidu pod tlakem a monitorování tlaku v reaktoru. Reaktor může být výhodně udržován při teplotě od 100 do



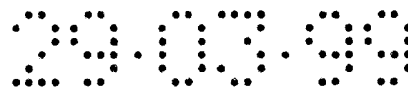
120 °C. Znatelný pokles tlaku ukazuje na to, že byl katalyzátor aktivován. Stejný alkylenoxid jaký se použije při kontinuální výrobě polyetheru může být použit pro přípravu aktivovaného katalyzátoru nebo může být použit odlišný alkylenoxid. S vyššími alkylenoxidy s nízkým tlakem par může být použit těkavý alkylenoxid jako ethylenoxid, oxethan, 1,2-butylenoxid, 2,3-butylenoxid, nebo izobutylenoxid namísto nebo spolu s vyšším alkylenoxidem pro umožnění monitorování tlaku. Je možno alternativně použít jiných způsobů měření koncentrace alkylenoxidu (GC, GC/MS, HPLC atd.).  
Aktivace je indikována výrazným snížením koncentrace volného alkylenoxidu.

Zvláště výhodným rysem předkládaného vynálezu je schopnost používat „čerstvých“ katalyzátorů DMC bez aktivace. Aktivace katalyzátoru DMC, jak se popisuje v předcházejícím odstavci, představuje nejen další nároky na pozornost obsluhy a tím zvýšení nákladů na výrobu, ale také na tlakovou reakční nádobu, což také zvyšuje kapitálové náklady. „Čerstvý“ katalyzátor se zde definuje jako čerstvě připravený, neaktivovaný katalyzátor DMC, tj. neaktivovaný katalyzátor DMC v pevné formě nebo ve formě kaše ve startéru s nízkou molekulovou hmotností, polyoxyalkylovaném startéru s nízkou molekulovou hmotností, nebo v kapalině, která není startér. S výhodou budou veškeré nebo podstatné části kapalné fáze čerstvé směsi katalyzátoru obsahovat stejný startér s nízkou molekulovou hmotností použitý pro kontinuální přidávání startéru, polyoxyalkylovaný nízkomolekulární startér, buď jako meziprodukt s molekulovou hmotností menší než je požadovaná cílová molekulová hmotnost, nebo jako „zbytkový“ (heel) odebíraný produkt, kde je odkloněna část samotného polyolového produktu a smíšena s katalyzátorem. Schopnost uvedeného způsobu používat čerstvého neaktivovaného katalyzátoru DMC umožňuje výrazné zlepšení ekonomiky komerční produkce polyoxyalkylenpolyolů a je jedním z výhodných provedení předkládaného vynálezu.

Množství katalyzátoru obsaženého ve směsi katalyzátor/startér se volí z hlediska parametrů způsobu a konečné koncentrace katalyzátoru v polyetherovém produktu. Koncentrace katalyzátoru v produktu je obecně u současných katalyzátorů DMC mezi 1 ppm a 500 ppm, výhodněji mezi 5 ppm a 150 ppm a nejméně výhodněji mezi 10 ppm a 50 ppm. Bez ohledu na typ použitého katalyzátoru je žádoucí co nejnižší koncentrace katalyzátoru potřebná pro dostatečnou rychlost reakce.

Startérem použitým pro výrobu směsi katalyzátor DMC/startér je s výhodou oligomerní startér, nejméně výhodněji oxyalkylovaný oligomer na bázi stejného startéru s nízkou molekulovou hmotností, který se bude kontinuálně přidávat v průběhu kontinuálního procesu. Jestliže se např. má kontinuálně do reaktoru přidávat propylenglykol, vhodným oligomerním startérem pro použití při výrobě aktivované směsi katalyzátor/startér bude polyoxypropylenglykol s molekulovou hmotností 300 Da až 1000 Da. Stejný oligomerní startér bude vhodný, jestliže kontinuálně přidávanými startéry bude dipropylenglykol nebo voda. Pokud má být kontinuálně přidávaným startérem glycerol, s výhodou se použije oxypropylovaného glycerolového polyolu s molekulovou hmotností 400 Da až 1500 Da. Jedním ze znaků předkládaného způsobu je však schopnost využívat zcela monomerní startéry, jako je ethylenglykol, propylenglykol apod. Startér použitý pro výrobu směsi katalyzátor/startér může být tedy stejný jako kontinuálně přidávaný startér.

Kontinuálně přidávaným startérem může být voda; ethylenglykol; diethylenglykol; triethylenglykol; propylenglykol; dipropylenglykol; tripropylenglykol; 1,2-, 1,3- a 1,4-butylenglykoly; neopentylglykol; glycerol; trimethylolpropan; triethylolpropan; pentaerythritol; alfa-methylglukosid; hydroxymethyl-, hydroxyethyl- a hydroxypropylglukosidy; sorbitol, manitol; sacharóza; tetrakis [2-hydroxyethyl- a 2-hydroxypropyl]ethylendiaminy; a jiné běžně používané startéry. Vhodné jsou také monofunkční startéry jako



methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, n-butanol, 2-butanol, 2-ethylhexanol apod. stejně jako fenol, katechol, 4,4'-dihydroxybifenyl, 4,4'-dihydroxydifenylmethan atd. Mezi další vhodné startéry patří látky popsané v US patentech No. 3,900,518; 3,941,849; a 4,472,860, které jsou zde zařazeny odkazem.

Kontinuálně přidávaným startérem může být v podstatě jakýkoli polyoxyalkylenový polymer nebo kopolymer nebo vhodný iniciátor pro jejich výrobu, který má molekulovou hmotnost menší než je požadovaná molekulová hmotnost produktu. Molekulová hmotnost kontinuálně přidávaného startéru může tedy kolísat mezi 18 Da (voda) a 45 000 Da (vysokomolekulární polyoxyalkylenový polyol). Mnohem výhodnější je používat kontinuálně přidávané startéry s molekulovou hmotností nižší než 1000 Da, s výhodou nižší než 500 Da a nejlépe nižší než 300 Da.

Jakmile byla připravena popřípadě aktivovaná směs katalyzátor/startér, vede se obecně do skladovacího nebo „vyrovnávacího“ zásobníku pro pozdější použití. Aktivovaná směs katalyzátor/startér může být tedy připravena vsádkovým způsobem a dopravena do vyrovnávacího tanku (vyrovnávací komory) a je možné a vhodné připravit a skladovat více než jednu šarži. Obecně je rychlost výroby směsi katalyzátor/startér upravena tak, aby byly zachovány dodávky směsi katalyzátor/startér po veškerou potřebnou dobu. Nejvýhodněji obsahuje vyrovnávací tank takové množství směsi katalyzátor/startér, které je podstatně větší než objem reaktoru pro aktivaci katalyzátoru, jestliže je tento reaktor použit, které se např. získá smísením několika jednotlivých šarží a tím se dosáhne minimalizace variace aktivity katalyzátoru mezi šaržemi. Je třeba upozornit, že katalyzátor nemusí být před použitím aktivován. Aktivace není nezbytně nutná a vysoce výhodná je pouze u již použitých směsí katalyzátoru dispergovaného ve startéru, recyklovaného oligomerního polyolů nebo (cílového) polyolu s vysokou molekulovou hmotností nebo u kapaliny, která není startérem pro zavedení do reaktoru.

Jsou také vhodné další způsoby aktivace katalyzátoru. Aktivovaný katalyzátor je možno například připravit použitím stupňových aktivačních reaktorů s katalyzátorem, startérem a alkylenoxidem vstupujícími do prvního reaktoru a s kontinuálním odstraněním směsi, například ve formě přepadu, a zaváděním do druhého reaktoru. Výstup z druhého reaktoru může být použit jako vstup do třetího reaktoru atd. Použití trubkového reaktoru pro aktivaci katalyzátoru je také možné. Je však výhodné použít jeden nebo více vsádkových reaktorů spolu s větším vyrovnávacím tankem. Při použití tohoto způsobu může být jednoznačně ověřena aktivace katalyzátoru.

Molekula startéru, která má být použita při aktivaci katalyzátoru, může být molekulou stejnou nebo různou od startéru, který se používá při kontinuální výrobě polyolu. Obecně se používají molekuly startéru s vyšší molekulovou hmotností, například s ekvivalentní hmotností v rozmezí 150 Da až 1000 Da. Výhodným rysem předkládaného vynálezu je však to, že v důsledku schopnosti připravovat předaktivované směsi katalyzátor/startér vsádkovým způsobem před skladováním v vyrovnávacím tanku je možno použít startérů, které obecně vyžadují dlouhé aktivační periody. Mohou být například použity ethylenglykol, propylenglykol a s výhodou di- a tripropylenglykoly. Posledně uvedená látka může být také použita bez aktivace katalyzátoru, jak bylo uvedeno dříve. Termín „startér“ jak se zde používá označuje jak startér kontinuálně přidávaný k procesu, tak i část aktivovaného katalyzátoru/startéru, který má vlastnosti startéru. Termín „startér“ by však neměl být zaměňován se směsí katalyzátor/startér.

Dalším rysem předkládaného vynálezu, jak bude podrobně uvedeno dále, je skutečnost, že část polyetherového produktu nebo s výhodou část polyetherového produktu jako meziprojektu může být recyklována zpět do reaktoru pro aktivaci katalyzátoru a použita pro aktivaci katalyzátoru. Tak například při výrobě polyoxypropylendiolu 4000 Da může být pro přípravu aktivovaného katalyzátoru použit





diol 4000 Da, nebo může být diol smísen s čerstvým katalyzátorem pro přípravu neaktivované směsi katalyzátor/startér. Jak uvidíme, poměr výstavby se ve větší míře nezhoršuje při použití startérů s takto vysokou molekulovou hmotností, což je v protikladu se způsoby podle dosavadního stavu techniky, kde molekulová hmotnost startéru poměr výstavby přímo ovlivňuje. S výhodou se při výrobě diolu 4000 Da meziprodukt, diol 500 - 1000 Da, odstraňuje a použije pro výrobu dalšího aktivovaného katalyzátoru/startéru. Může však být také použit startér s nízkou molekulovou hmotností.

Alkylenoxidy použitelné v předkládaném způsobu zahrnují bez omezení ethylenoxid, propylenoxid, oxethan, 1,2- a 2,3-butylenoxid, izobutylenoxid, epichlorhydrin, cyklohexenoxid, styrenoxid a vyšší alkylenoxidy jako jsou  $C_{5-30\alpha}$ -alkylenoxidy. Obecně je nežádoucí používat ethylenoxid samostatně, ale výhodně je možno použít směsi propylenoxidu a ethylenoxidu s vyšším obsahem ethylenoxidu, například až do přibližně 85 molárních procent. Výhodný je propylenoxid nebo směsi propylenoxidu s ethylenoxidem nebo jiným alkylenoxidem. Stejně mohou být použity jiné polymerizovatelné monomery, například anhydridy nebo jiné monomery, jak se popisuje v US patentech No. 3,404,109, 5,145,883 a 3,538,043, které jsou zařazeny odkazem.

Předkládaný způsob je jedinečný v tom, že je nejen kontinuální, ale zahrnuje také kontinuální přidávání startéru. Kontinuální přidávání startéru se provádí souběžně s pokračováním polyoxyalkylace prvního startéru a nemělo by být zaměňováno se zaváděním samotného startéru na vstupu reaktoru.

Například ve způsobech podle dosavadního stavu techniky, jak se popisuje ve východoněmeckém patentu No. 203,735, se zavádí „startér“ na vstupu jako aktivovaná směs katalyzátor/startér. Tento startér se rychle oxyalkyluje na produkty s vyšší molekulovou hmotností a tak v krátké době po zavedení poklesne koncentrace

startéru s nízkou molekulovou hmotností na nulu, protože přirůstá molekulová hmotnost v důsledku kontinuálního přidávání alkylenuoxidu. Protože neexistuje žádná trvalá přítomnost malých koncentrací startéru s nízkou molekulovou hmotností nebo jeho oxyalkylovaných oligomerů s nízkou molekulovou hmotností, nejen že se zhoršuje poměr výstavby v důsledku úplného přidání startéru na vstupu reaktoru, ale produkt bude mít podle očekávání i podíl s vysokou molekulovou hmotností. Tato frakce s vysokou molekulovou hmotností může být odpovědná za zakalený vzhled těchto polyolů.

Způsob jak se popisuje ve východoněmeckém patentu No. 203,705 může být tedy popsán jako způsob s „pístovým tokem“. Při tomto způsobu protékají nastříknuté reaktanty jako v podstatě souvislý „píst“ reaktorem. Způsob podle předkládaného vynálezu není způsob s pístovým tokem, protože přidávání kontinuálně přidávaného startéru se provádí takovým způsobem, že ve všech stupních kromě případného koncového „dokončovacího“ stupně je přítomen startér s nízkou molekulovou hmotností v koncentraci, která je daleko vyšší, než by se dalo očekávat, jestliže by se veškerý startér přidal na vstupu do kontinuálního reaktoru s pístovým tokem.

Naopak přidávání startéru v předkládaném vynálezu je kontinuální v tom smyslu, že po podstatnou část celkové oxyalkylace se udržuje koncentrace nízkomolekulárního startéru a/nebo jeho nízkomolekulárních oxyalkylovaných oligomerů. Například v tubulárním reaktoru je možno přidávat startér odděleně ve více místech podél reaktoru nebo je možno rozpustit startér v alkylenuoxidu a zavádět ho v průběhu délky reaktoru. V CSTR se startér s výhodou přidává do alkylenuoxidu a může být přidáván v různých místech uvnitř reaktoru. Startér s nízkou molekulovou hmotností nemusí být ani přítomen ve směsi katalyzátor/startér, která může být použita jako startér s podstatně vyšší molekulovou hmotností. Ať už se přidává jakýmkoli způsobem, nízkomolekulární startér by měl být přítomen během podstatné části oxyalkylace, s výhodou přibližně 50 % oxyalkylace

a výhodněji přibližně 70 % oxyalkylace nebo více. Nejvýhodněji se koncentrace startéru s nízkou molekulovou hmotností udržuje po tu část oxyalkylace, která je účinná pro snížení podílu s vysokou molekulovou hmotností v polyolovém produktu ve srovnání se  
5 vsádkovým způsobem, kde je veškerý startér přidán najednou.

Je velmi neočekávané a překvapující, že je možno zvyšovat množství kontinuálně přidávaného startéru až na velmi vysoké úrovni bez nepřiměřeného rozšíření distribuce molekulové hmotnosti. Kontinuálně přidávaný startér může tvořit více než 90 ekvivalentních  
10 procent celkového startéru. Ve výhodných provedeních může dosáhnout množství kontinuálně přidávaného startéru 98 až více než 99 %. Přes kontinuální přidávání startéru je polydisperzita obecně nižší než 1,7 a nejčastěji nižší než 1,3 až 1,4. Snadno je možno získat polydisperzity v rozmezí 1,05 až 1,20.

Bylo také překvapivě zjištěno, že kontinuální přidávání startéru do reaktoru v množstvích účinných pro udržení přítomnosti malého množství frakce s nízkou molekulovou hmotností podstatně sníží nebo vyloučí podíl s vysokou molekulovou hmotností diskutovaný výše. Dosud se však neví čím je to způsobeno. Předpokládá se, že přes  
15 pomalost katalyzátoru DMC při pokusu o aktivaci malých molekul, například propylenglykolu, glycerolu, dipropylenglykolu apod. a zvláště vody, která může způsobit deaktivaci katalyzátoru, katalyzátory DMC, jsou-li již aktivovány, preferenčně oxyalkylují molekuly s nízkou molekulovou hmotností, tzn. jsou diferenciatními polyoxyalkylačními  
20 katalyzátory jak bylo uvedeno dříve.

Kontinuální přidávání startéru není použitelné při použití tradičních bazických katalyzátorů z několika důvodů. Za prvé u bazicky katalyzované oxyalkylace nedochází k vytváření podílu s vysokou molekulovou hmotností jak je tomu u oxyalkylace katalyzované DMC;  
25 při bazicky katalyzované oxyalkylaci jsou problematické spíše podíly s nízkou molekulovou hmotností. Za druhé probíhá bazicky

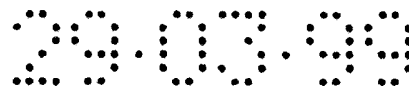
katalyzované oxyalkylace v podstatě stejnou rychlostí u velkých i u malých molekul, nemůže dojít k preferenční oxyalkylaci frakce s nízkou molekulovou hmotností a tím i k ovlivnění podílu s vysokou molekulovou hmotností. Při kontinuálním přidávání startéru v případě  
5 bazických katalyzátorů se však získá širší a nepříjemné rozdělení molekulových hmotností. Bez ohledu na škodlivé účinky na polydisperzitu se používá v US patentu No. 5,114,619 způsob zahrnující přidávání vody do systému katalyzovaného oxidem nebo hydroxidem barnatým nebo strontnatým pro snížení nenasycenosti  
10 polyolu. Potenciální startéry jiné než voda, například nízkomolekulární dioly, trioly a oligomerní polyoxyalkylenglykoly však zjevně nemají žádný vliv. S katalyzátory DMC, zvláště katalyzátory popisovanými v US patentech No. 5.470,813 a 5,482,908 však není nenasycenost problém. Polyolové produkty mají již výjimečně nízkou nenasycenost,  
15 tj. 0,004 až 0,007 meq/g a tím není motivace přidávat startér kontinuálně pro další snížení nenasycenosti. Navíc se také zdá, že kontinuální přidávání vody nesnižuje při použití katalyzátorů DMC nenasycenost.

V předkládaném způsobu je žádoucí zachovat malou  
20 koncentraci startéru přítomného v reakční směsi po celou dobu, i když bez přítomnosti startéru může být provedeno konečné „vyvaření“ pro umožnění ukončení reakce alkylenuoxidu. Bylo překvapivě zjištěno, že kontinuální přidávání i pouze 1 - 2 ekvivalentních procent startéru vzhledem k celkové hmotnosti produktu je účinné pro podstatné  
25 snížení podílu s vysokou molekulovou hmotností běžného u polyetherů katalyzovaných DMC. V méně výhodném provedení se přidává kontinuálně přidávaný startér v průběhu počáteční části celkové oxyalkylace. Přes kontinuální přidávání tohoto velmi významného, a ve většině případů hlavního množství nízkomolekulárního startéru, však  
30 není distribuce molekulových hmotností významně rozšířena a je možno snadno získat produkty s velmi nízkou polydisperzitou.

Možnost používat startér s nízkou molekulovou hmotností je určitou výhodou proti používání oligomerních startérů připravených předcházející oxyalkylací. Konkrétně dojde k podstatnému zvýšení poměru výstavby. Navíc dojde ke snížení nákladů odstraněním odděleného oxyalkylačního postupu následovaného odstraněním katalyzátoru z takto připraveného oligomerního startéru. Nebyl navrhován žádný kontinuální způsob katalyzovaný DMC používající kontinuální přidávání startéru. US patent No. 3,404,109 popisovat vsádkový způsob katalyzovaný DMC, kde do reaktoru bylo přidáno celé množství alkylenoxidu a v několika dávkách byla přidána voda. Vsádkové a kontinuální způsoby jsou však zcela rozdílné a nemohou být srovnávány. Žádné odkazy nepopisují způsob, při kterém se kontinuálně přivádějí katalyzátor, startér a alkylenoxid při zachování malé ale konečné koncentrace startéru s kontinuálním odebráním produktu.

Kontinuální způsob začíná vytvořením podmínek oxyalkylace v kontinuálním reaktoru. Větou „vytvoření první části směsi katalyzátor DMC/první startér v kontinuálním reaktoru účinné pro iniciaci polyoxyalkylace uvedeného prvního startéru po zavedení alkylenoxidu do kontinuálního reaktoru“ se pouze míní, že v určitém čase jsou vytvořeny podmínky oxyalkylace. Například počáteční vytvoření podmínek oxyalkylace nemusí být opakováno. Po vytvoření podmínek oxyalkylace je třeba zachovat pouze přidávání alkylenoxidu, kontinuální přidávání startéru a dalšího katalyzátoru a s ohledem na tento způsob provozu by měly být interpretovány i patentové nároky. Zcela evidentně pokud nejsou vytvořeny podmínky oxyalkylace, oxyalkylace nemůže probíhat.

Navíc termín „startér“ jak se používá ve výrazu „DMC katalyzátor/první startér“ označuje oxyalkylovatelnou molekulu s jakoukoliv molekulovou hmotností. Tato oxyalkylovatelná molekula může být molekula startéru s nízkou molekulovou hmotností nižší přibližně 300 Da, například propylenglykol, dipropylenglykol, glycerol,



glycerol oxypropylovaný třemi moly propylenoxidu atd. nebo může jít o molekulu s mnohem vyšší molekulovou hmotností, např. produkt s požadovanou molekulovou hmotností.

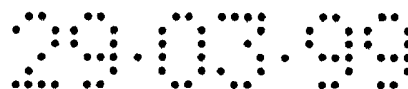
Předkládaný způsob bude dále popsán s odkazem na obr. 2, který schematicky ilustruje jedno provedení předkládaného vynálezu. Kontinuální reaktor 21 je tlakový reaktor vytvořený z běžného materiálu, tj. sklem vyložený nebo nerezový reaktor. Je vhodný například kontinuální míchaný komorový reaktor (CSTR). Katalyzátor se aktivuje ve vsádkovém aktivačním reaktoru 23, jak se podrobněji popisuje v dalších částech specifikace, zvláště v příkladech, a převádí se do vyrovnávacího tanku na aktivovaný katalyzátor/startér 25. Ze vyrovnávacího tanku 25 se zavádí potrubím 27 odměřené množství směsi katalyzátor/startér do reaktoru, přičemž alkylenoxid spolu s dalším startérem se vede do reaktoru potrubím 29. Proud alkylenoxid/startér může být například propylenoxid s obsahem 1,6 % hmotnostních propylenglykolu nebo 0,5 % hmotnostních vody. Mohou být také použity směsi startérů, například vody, propylenglykolu, glycerolu, sorbitolu apod. Všechn tento kontinuálně přidávaný startér může být přidáván ve směsi s alkylenoxidem, nebo může být startér dávkován do reaktoru v odděleném proudu. Jestliže se používá jednoho nebo více startérů a jeden není dostatečně rozpustný v alkylenoxidu, může být rozpuštěn v dalším startéru nebo v inertním rozpouštědle jako je toluen a přiváděn odděleně do reaktoru. Je možno použít poměrně velkých podílů kontinuálně přidávaného startéru rozpuštěného v rozpouštědle nebo alkylenoxidu. Je například možno použít propylenoxidu s obsahem 7 až 8 % hmotnostních glycerolu nebo více.

Z reaktoru odchází vyrobený polyol potrubím 31 do filtru 33 a odtud potrubím 35 do vyrovnávacíku na produkt 37. V některých případech při použití relativně malých množství vysoce aktivních katalyzátorů nemusí být krok filtrace nutný, nebo stačí rychlá hrubá filtrace. Proud produktu z reaktoru v potrubí 31 může být před filtrací



odkloněn do druhého reaktoru. Druhý reaktor může být použit pro úplné „vyvaření“ alkylenoxidu nebo může být použit pro zakončení produktu odlišným alkylenoxidem nebo směsí alkylenoxidů. Jestliže se má v druhém reaktoru uskutečnit významné množství oxyalkylačních reakcí katalyzovaných DMC, je výhodné do tohoto reaktoru přivádět také startér pro odstranění možnosti tvorby vedlejších produktů s velmi vysokou molekulovou hmotností. Pro nastartování může být reaktor na počátku naplněn základem z předcházející šarže, inertním rozpouštědlem nebo hotovým polyolem. Jestliže se použije inertní rozpouštědlo, je s výhodou z produktu vytěsněno (stripped).

Kontinuální způsob ilustrovaný na obr. 2 má výhodu jednoduchosti a určité míry pružnosti. Jestliže se však mají vyrábět blokové nebo blokové/náhodné polyethery, musí být použito alespoň dvou reaktorů. Způsob má tu nevýhodu, že velké tlakové reaktory jsou nákladné a vyžadují tedy značné investice. Výhodné provedení předkládaného vynálezu je ilustrováno na obr. 3a. V obr. 3a je trubkový reaktor 41 složen z nereaktivních kovových trubek 43 vzájemně spojených spojkami umožňujícími přidávání a mísení 45. Zvětšené schéma jednoho typu tohoto zařízení 45 je ukázáno na obr. 3b. V obr. 3b znamená 47 vstupní hrdlo z předcházející reaktorové trubice, zatímco 49 je vstup směsi alkylenoxid/startér. Položka 49a na obrázku ukazuje případný vstup pro přidávání jiné směsi alkylenoxid/startér nebo samotného startéru. 51 označuje lamely statického mixéru a 53 je výstup do další sekce trubkového reaktoru. Statické mísiče jsou dobře známé a měly by poskytnout přiměřené mísení, pokud je rychlost kapaliny relativně vysoká. Jestliže je mísení nedostatečné, část statického mixéru zařízení 45 může být nahrazena nebo doplněna mechanickým míchadlem, například vrtulového typu nebo typu rotor/stator. Je možno použít jakéhokoliv mísícího zařízení nebo jejich kombinace, které poskytne účinné mísení proudu polyolu a alkylenoxidu vstupujících do zařízení 45.



Je samozřejmě možné rozdělit zařízení 45 na funkční složky a tyto složky vložit do reakční cesty individuálně. Například přidávání směsi alkylenoxid/startér může být provedeno jednoduše stěnami reaktorové trubice a statické nebo jiné mísiče mohou být rozmístěny v potřebných intervalech. Jestliže je rychlost kapaliny dostatečně vysoká pro vytvoření turbulentního toku, zařízení pro mísení nejsou nutná. Alternativně mohou být vnitřní stěny trubkového reaktoru zdrsněny, opatřeny lamelami, zářkami apod. pro dosažení potřebného mísení.

Trubkové reaktory 43 mohou být chlazeny vzduchem, nebo jsou s výhodou obklopeny chladicím pláštěm. Jeden takový chladicí plášť je ukázán jako 55, se vstupem chladicí kapaliny 55a a výstupem 55b. Výhodou použití trubkových reaktorů je zvýšení chladicí kapacity. Naopak reaktorové nádoby je obtížné účinně chladit při vytváření většího množství reakčního tepla. Použití katalyzátorů DMC jako jsou katalyzátory popisované v US patentech No. 5,470,813 a 5,482,908 bylo omezeno nemožností dostatečného chlazení reaktoru pro dosažení maximálního možného průtoku. Trubkový reaktor může být také umístěn ve větší chladicí nádobě s vodou nebo jinou kapalinou přenášející teplo. Může být například použita voda pod tlakem. Vytvářené teplo je možno použít pro výrobu páry pro použitá v dalších procesech nebo pro výrobu energie.

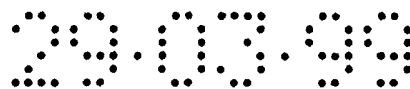
V obr. 3a je první aktivovaná směs katalyzátor/startér připravena v aktivačním reaktoru 57, převedena do vyrovnávacího tanku 59 potrubím 61 a nakonec je vedena potrubím 63 do prvního zařízení pro spojení a mísení 45. V tomto mísiči se aktivovaný katalyzátor/startér smísí s alkylenoxidem obsahujícím další startér přiváděným potrubím 65 nebo rozdělovačem 67. Rozdělovač 67 dodává také alkylenoxid/startér do zbývajících mísičů 45 nebo jiných míst podél trubkového reaktoru jak bylo diskutováno výše.





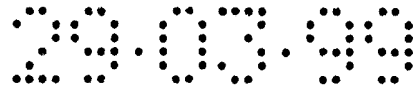
Aktivovaná směs katalyzátor/startér může být doplněna cyklováním proudu odebíraného z místa produktu se střední molekulovou hmotností do reaktoru pro aktivaci katalyzátoru 57 přes ventil 44 a potrubí 46, čímž je možno se vyhnout oddělené syntéze oligomerního startéru aktivací katalyzátoru. Do aktivačního reaktoru vstupuje čerstvý katalyzátor DMC vstupem 58 a alkylenoxid pro aktivaci potrubím 60. V nejuvhodnějším provedení se katalyzátor neaktivuje a aktivační reaktor 57 je možno nahradit jednoduchým mísicím zásobníkem, opatřeným vstupem vhodným pro zavádění suchého katalyzátoru nebo katalyzátoru ve formě kaše, ale bez vstupu alkylenoxidu. Alternativně je možno vynechat aktivační reaktor zcela a odebraný meziprodukt směřovat přímo do vyrovnávacího tanku 59, do kterého také vede vstup čerstvého katalyzátoru. Ačkoliv potrubí 46 a ventil 44 jsou na obrázku zobrazeny ve střední poloze trubkového reaktoru, produkt může být také odebírán z konce reaktoru nebo ze zásobníku produktu 37. Odběr může být kontinuální nebo přerušovaný.

Po smísení aktivovaného katalyzátoru/startéru a alkylenoxidu/startéru v první části trubkového reaktoru dojde rychle k oxyalkylaci, která spotřebovává alkylenoxid a vytváří molekulovou hmotnost polyolu. Startér zaváděný s alkylenoxidem je rovněž oxyalkylován ale s vyšší rychlostí, takže po dobu průchodu celkové délky reaktoru je polydisperzita překvapivě nízká. Další směs alkylenoxid/startér vstupuje větším množstvím vstupních míst podél reaktoru a rychle se spotřebovává. Další nástřiky směsi alkylenoxid/startér mohou používat stejného nebo různého alkylenoxidu (alkylenoxidů) a/startéru (startérů). I když do posledního úseku reaktoru může být zaváděna směs alkylenoxid/startér, může být žádoucí přivádět pouze alkylenoxid, aby byla zajištěna minimalizace obsahu produktů s nízkou molekulovou hmotností. Záměnou alkylenoxidu na vstupech podél reaktoru mohou být připraveny blokové a blokové/náhodné polyetherpolyoly.



Je třeba připomenout, že v předkládaném způsobu v důsledku dodávání startéru s nízkou molekulovou hmotností kontinuálním způsobem se ve skutečnosti pro výrobu polyolů využívá samotného startéru s nízkou molekulovou hmotností spíše než velkých množství oligomerních startérů. Pokud se zkouší používat startéry s nízkou molekulovou hmotností jako je voda, propylenglykol, glycerol apod. s katalyzátory DMC jako takovými, výsledky jsou extrémně špatné, přičemž nejlepší výsledky jsou charakterizovány velmi dlouhou indukční periodou následovanou spíše pomalou reakcí v prvních stupních a pro nejhorší výsledky je charakteristická deaktivace katalyzátoru. Podle očekávání jsou špatné také vlastnosti produktu. Naopak předkládaný vynález umožňuje běžné používání těchto startérů s nízkou molekulovou hmotností dokonce pro první nastartování. Výsledkem je snížení nákladů na výrobu a zvýšení kvality produktu.

Termín „kontinuální“ jak se zde používá může být definován jako způsob přidávání příslušného katalyzátoru nebo reakční složky takovým způsobem, aby byla v podstatě trvale zachována účinná koncentrace katalyzátoru nebo reakčního činidla. Například vstup katalyzátoru může být čistě kontinuální nebo může probíhat v dávkách s relativně malými mezerami. Podobně kontinuální přidávání startéru může být čistě kontinuální nebo může jít o jednotlivé přídavky. Předkládanému způsobu nebude na závadu přidávat katalyzátor nebo reakční složku po jednotlivých dávkách takovým způsobem, že koncentrace přidaných látek poklesne na nějakou dobu v podstatě na nulu před dalším přídavkem. Je však výhodné, když je koncentrace katalyzátoru udržována v podstatě na stejné úrovni po většinu průběhu kontinuální reakce, a že po většinu procesu je přítomen nízkomolekulární startér. Postupné přidávání katalyzátoru a/nebo reakční složky, které podstatně neovlivňuje povahu produktu, je stále přidávání „kontinuální“ tak jak se tento termín používá. Je například možné vytvořit recyklační smyčku, kde je část reakční směsi vedena



zpět do předcházejícího místa procesu a tím vyhladit diskontinuity vzniklé postupnými přídávky.

Pravděpodobně největším přínosem způsobu podle předkládaného vynálezu může být postup ilustrovaný na obr. 4. Na obr. 4 může být reaktor 71 CSTR, trubkový reaktor nebo jiný kontinuuální reaktor se vstupem 73, do kterého proudí aktivovaný katalyzátor/startér ze vyrovnávacího tanku 75, a ze kterého proudí polyolový produkt výstupem 77 do vyrovnávacího tanku polyolu 79. Vstupy reaktoru 81 přivádějí do reaktoru alkyleneoxid a startér. V bodě 83 je potrubí pro odebírání, jehož průtok se řídí ventilem 85. V tomto případě je místo odběru umístěno poblíž středu cesty reaktorem, ale je možné umístit bod odběru blíže vstupu 73, výstupu 77 nebo dokonce odebírat polyol ze vyrovnávacího tanku 79. Odběrové vedení dodává polyol do nádoby pro aktivaci katalyzátoru/startéru 87. Nádoba 87 je také opatřena vstupy nebo přívody 89 pro alkyleneoxid a 91 pro katalyzátor DMC. Výstupní vedení 93 spojuje nádobu pro aktivaci katalyzátoru/startéru se vyrovnávacím tankem na aktivovaný katalyzátor/startér. Jak bylo popsáno v provedení podle obr. 3a, nádoba pro aktivaci katalyzátoru může být vynechána, jestliže se použije neaktivovaného katalyzátoru.

Při provozu se reaktor na počátku naplní předem připraveným polyolem nebo inertním rozpouštědlem, nebo může být v některých případech nastartován „nasucho“. Aktivovaný katalyzátor/startér, například oxypropylenovaný glycerolový polyol s molekulovou hmotností 900 Da smísený s katalyzátorem DMC a aktivovaný propylenoxidem jak bude popsáno dále, proudí ze vyrovnávacího tanku 75 do reaktoru 71. Reaktor se zahřívá na vhodnou oxyalkylační teplotu v rozmezí 40 °C až 180 °C, s výhodou například 70 °C až 140 °C a do vstupů reaktoru 81 se přivádí směsný proud glycerolu s obsahem propylenoxidu. Jak aktivovaný katalyzátor/startér, propylenoxid a další startér proudí reaktorem, polyoxyalkylace zvyšuje molekulovou hmotnost startérových molekul za vytvoření

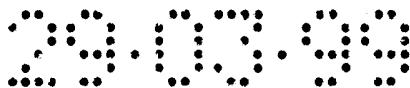


polyoxypropylentriolu, který opouští reaktor a přivádí se do skladovacího tanku polyolu 79. Poslední vstup do reaktoru 81a může také obsahovat startér, ale s výhodou je tvořen propylenoxidem, směsí propylenoxidu a dalšího alkylenoxidu, například ethylenoxidu, nebo  
5 směsí vyššího alkylenoxidu jiného než propylenoxid a další alkylenoxid.

Odběrové místo 83 je s výhodou umístěno přibližně v jedné třetině až jedné polovině délky reaktoru nebo v jiném místě, takže z reaktoru se odebírá „odebíraný polyol“ se střední molekulovou  
10 hmotností. Například pro triolový produkt s molekulovou hmotností 6000 Da může mít meziprodukt „odebíraný polyol“ molekulovou hmotnost mezi 900 Da a 2000 Da. Meziprodukt „odebíraný polyol“ se přivádí do aktivačního reaktoru katalyzátoru/startéru 87 za přidávání čerstvého katalyzátoru a alkylenoxidu, dokud je katalyzátor aktivován.  
15 Aktivovaná směs katalyzátor/startér potom proudí do vyrovnávacího tanku 75 pro pozdější přidávání do vstupu reaktoru 73.

Odběr však může být také na výstupu z reaktoru, čímž je recyklován „odebíraný polyol“, jehož molekulová hmotnost je v podstatě stejná jako molekulová hmotnost hotového produktu, nebo  
20 může být poblíž vstupu, čímž se odebírá meziprodukt s velmi nízkou molekulovou hmotností. Překvapivě je možno tento způsob provozovat bez použití jakéhokoliv oligomerního nebo výšemolekulárního startéru. Pro recyklování mohou být přidávány monomerní molekuly nízkomolekulárního startéru, například stejné molekuly, jaké se  
25 používají pro kontinuálně přidávaný startér. Odběr může být také přerušovaný, tj. „po dávkách“, při kterém se odvádí pouze dostatečné množství polyolu pro přípravu další šarže aktivovaného katalyzátoru.

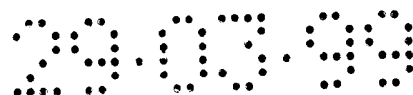
První aktivovaný katalyzátor/startér může s výhodou využívat „předsyntetizované“ molekuly startéru se střední molekulovou  
30 hmotností, například oxypropylovaný glycerol katalyzovaný hydroxidem draselným jako startér, ze kterého byly pečlivě odstraněny stopy



bazického katalyzátoru. Jakmile však proces začne, vytváří své vlastní molekuly startéru se střední molekulovou hmotností oxyalkylací glycerolu přiváděného společně s alkylenoxidem. V průběhu času se tedy poměr výstavby procesu přibližuje poměru molekulové hmotnosti produktu k molekulové hmotnosti nízkomolekulárního startéru, i když je pro aktivaci katalyzátoru žádoucí startér se střední až vysokou molekulovou hmotností. Například při výrobě glycerolem iniciovaného triolu s molekulovou hmotností 6000 Da je maximální teoretický poměr výstavby  $M_{\text{polyol}}/M_{\text{glycerol}}$ , neboli  $6000 \text{ Da}/92 \text{ Da} = 65,2$ .

Jestliže se vychází z aktivované směsi 900 Da startér/katalyzátor u vsádkového způsobu, poměr výstavby bude  $6000 \text{ Da}/900 \text{ Da} = 6,67$ . Jestliže předpokládáme u kontinuálního způsobu podle vynálezu použití 100 kg směsi katalyzátor/startér v průběhu první hodiny, ve které se použité množství úplně nahradí nově vytvořeným startérem odvozeným ze samotného produktu a jestliže předpokládáme vytvoření 1200 kg polyolu, poměr výstavby je v tomto časovém období přibližně 12. Avšak během dalších devíti hodin se nepřidává žádný nový startér 900 Da, protože si proces nyní dodává svůj vlastní startér. Při výstupu polyolu 1200 kg/hod se bude kontinuálně přivádět spolu s alkylenoxidem 18,4 kg glycerolu. Po dvou hodinách práce bude tedy celkové množství startéru přibližně 118 kg a celkové množství vytvořeného polyolu 2400 kg a poměr výstavby tedy 20,3. Po 10 hod bude celkové množství spotřebovaného startéru zhruba  $100 \text{ kg} + 9 \times 18,4 \text{ kg} = 265 \text{ kg}$  a výstup polyolu bude 1200 kg a poměr výstavby bude tedy 45,2. Po 24 hod kontinuálního provozu bude již poměr výstavby 53,1, což je 81 % teoretického. Po třech dnech provozu bude poměr výstavby 60,6, tj. 93 % teorie s celkovým množstvím vytvořeného polyolu 86 400 kg při spotřebě pouze 100 kg prvního startéru s molekulovou hmotností 900 Da a 1325 kg glycerolu.

Pro kontinuální způsob oxyalkylace katalyzované DMC může být definován „kontinuální poměr výstavby“ jako poměr „skutečného poměru výstavby“ a „teoretického poměru výstavby“. „Teoretický



poměr výstavby“ je poměr číselné průměrné molekulové hmotnosti polyolového produktu k molekulové hmotnosti „idealizovaného startéru“. „Idealizovaný startér“ je zbytek, který by zůstal po oddělení všech oxyalkylenových skupin od molekul produktu, čímž zbývají molekuly, které již neobsahují žádné oxyalkylenové skupiny. Předpokládejme například polyol struktury:



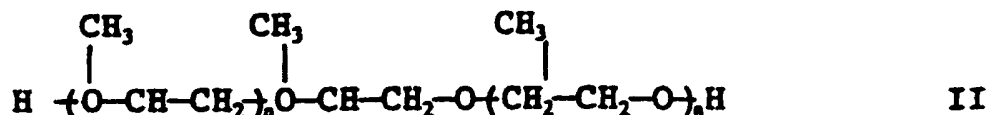
10

kde (A-O) znamená oxyalkylenovou skupinu, která může být stejná nebo různá, a n znamená celé číslo větší než 1, kde n může být stejné nebo různé. Jestliže n je v průměru 40 a (A-O) znamená oxypropylenovou skupinu, potom je polyolem polyoxypropylentriol s molekulovou hmotností přibližně 6000 Da. Odstranění všech skupin (A-O) by přineslo „idealizovaný startér“ glycerol. Stejný polyol by mohl být připraven oxyalkylací glycerolu nebo další oxyalkylací dříve oxyalkylovaného glycerolového oligomeru. Oba způsoby výroby uvedeného polyolu by poskytly stejný „idealizovaný startér“ spíše než startér obsažený ve směsi aktivovaný katalyzátor/startér, kterou může být pro naposledy uvedený případ glycerolem iniciovaný triol s molekulovou hmotností 900 Da.

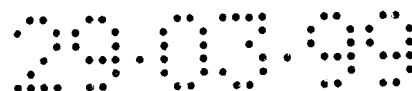
15

20

Podobně polyol struktury



s molekulovou hmotností 4000 Da by měl jako svůj „idealizovaný startér“ propylenglykol bez ohledu na to, zda je skutečný startér přítomný v aktivované směsi katalyzátor/startér použité při syntéze



propylenglykol, dipropylenglykol, tripropylenglykol nebo polyoxypropylenglykol 1000 Da.

Teoretický poměr výstavby pro triol 6000 Da s obecnou strukturou I je tedy 65,2, zatímco triol s molekulovou hmotností 10 000 Da se stejnou obecnou strukturou bude mít teoretický poměr výstavby 108,7. Pro diol 2000 Da s obecnou strukturou II bude teoretický poměr výstavby 26,3, zatímco diol s molekulovou hmotností 10 000 Da se stejnou obecnou strukturou bude mít teoretický poměr výstavby 131,6.

„Skutečný poměr výstavby“ se stanoví vydělením hmotnosti vyrobeného polyolového produktu součtem hmotností oligomerního startéru přidaného v první směsi aktivovaný katalyzátor/startér, tj. hmotnosti vstupu startéru v protikladu k startéru vytvořenému při procesu a hmotnosti monomerního startéru dodaného v průběhu procesu. Jestliže se například na počátku dodá 100 kg aktivované směsi katalyzátor/startér a v průběhu produkce se přidá 1000 kg monomerního startéru, například glycerolu, součet hmotností startéru je 1100 kg. Jestliže se vyrobí při procesu 66 000 kg polyoxyalkylentriolu s molekulovou hmotností 6000 Da, skutečný poměr výstavby bude 66 000 kg : 1100 kg neboli 60. „Kontinuální poměr výstavby“, poměr skutečného poměru výstavby (60) k teoretickému poměru výstavby (65,2 pro glycerolový idealizovaný startér, 6000 Da triol) bude 0,92. Výhodné jsou kontinuální poměry výstavby větší než 0,70, výhodněji větší než 0,80, ještě výhodněji větší než 0,90 a nejvýhodněji v rozmezí 0,95 až <1,00. Kontinuální poměry výstavby těchto hodnot nebyly dříve dosahovány v žádném kontinuálním polyoxyalkylačním procesu katalyzovaném DMC.

V méně výhodném provedení předkládaného vynálezu se přidává kontinuálně přidávaný startér v pouze jednom nebo malém počtu vstupních míst v podstatě během počáteční části celkové doby zdržení v reaktoru. Například v trubkovém reaktoru, kde se do vstupu

dodává aktivovaný katalyzátor/startér a podél délky reaktoru se přidává alkylenoxid, může jeden nebo malý počet míst pro přidávání startéru umístěných podél první třetiny nebo první poloviny reaktoru, přivádět veškerý startér, s výhodou smísený s alkylenoxidem.

5 V takovém případě může obsahovat polyolový produkt určité množství produktu s velmi vysokou molekulovou hmotností, protože v posledních dvou třetinách nebo jedné polovině doby zdržení v reaktoru se nepřivádí žádný nový startér. Množství frakce s vysokou molekulovou hmotností však bude ve srovnání s postupem bez

10 přidávání startéru podstatně sníženo a způsob bude také vykazovat mnohem vyšší poměr výstavby než způsob, při kterém se veškerý startér dodává jako složka aktivované směsi katalyzátor/startér.

#### **Přehled obrázků na výkresech**

15 Obr. 1a je schematické znázornění jednoho z provedení předkládaného vynálezu.

Obr. 1b je provedení kontinuálního způsobu oxyalkylace podle dosavadního stavu techniky.

20 Obr. 2 ukazuje jedno z provedení kontinuálního způsobu podle předkládaného vynálezu.

Obr. 3a ukazuje další provedení kontinuálního způsobu podle předkládaného vynálezu.

Obr. 3b ilustruje mísicí zařízení/propojovací část použitelné při způsobu podle obr. 3a a

25 Obr. 4 ukazuje další provedení kontinuálního způsobu podle předkládaného vynálezu.



Po obecném popisu vynálezu bude vynález pro lepší porozumění ilustrován na konkrétních příkladech, které však nemají být omezující, pokud není uvedeno jinak.

5 **Příklady provedení vynálezu**

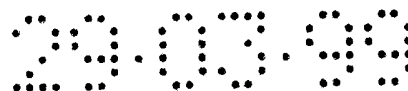
Příklad 1

Aktivace katalyzátoru/startéru

Do 1 l míchaného reaktoru se vloží polyoxypropylentriol (molekulová hmotnost 700 Da), startér (70 g) a katalyzátor na bázi  
10 komplexního podvojného kyanidu kovu (0,057 g, obsah 100 ppm v hotovém polyolu). Směs se míchá a zahřívá na 105 °C a odhání ve vakuu pro odstranění stop vody z triolového startéru. Tlak v reaktoru se nastaví na vakuum přibližně 101,6 kPa (30 in. Hg) a najednou se přidá propylenoxid (10 - 11 g). Znatelný pokles tlaku reaktoru ukazuje,  
15 že katalyzátor byl aktivován.

Aktivovaná směs katalyzátor/startér se použije jako taková nebo se převede do vyrovnávacího tanku, s výhodou vlastním propojovacím potrubím pro zabránění kontaminaci. Ve vyrovnávacím tanku se udržuje atmosféra dusíku nebo inertního plynu pro zabránění  
20 kontaminaci a/nebo deaktivaci katalyzátoru. Vhodnými katalyzátory jsou sloučeniny popsány v US patentech No. 5,470,813 a 5,482,908.

Pokud není uvedeno jinak, termín „startér“ používaný v nárocích zahrnuje použití většího množství rozdílných startérů. Termín „kombinované startéry“ zahrnuje „první“ startér dodaný jako složka na  
25 počátku vytvořené aktivované směsi katalyzátor/startér, později přidávaný aktivovaný katalyzátor/„další“ startér, který může být stejný nebo jiný než aktivovaný katalyzátor/„první“ startér; a „kontinuálně přidávaný“ startér, tj. součet všech molekul startéru, ať už jsou z jakéhokoliv zdroje. Očekává se, že po nastartování bude množství  
30 „prvního“ startéru, přítomného jako složka aktivované směsi



katalyzátor/první startér rychle klesat a v celkovém startéru pro většinu kontinuálních průběhu nebude přítomen. Pod termíny „kontinuálně“, „kontinuální přidávání“ apod. se rozumí způsob přidávání, který vede ke v podstatě kontinuální přítomnosti uvažovaných druhů molekul.

5 Přidávání může být čistě kontinuální nebo může být prováděno v jednotlivých oddělených dávkách, kterými se dosáhne v podstatě stejného výsledku. Termínem „kontinuální reaktor“ se míní jakákoliv konfigurace reaktoru, která používá kontinuálního odebrání produktu, jak se běžně rozumí v technologii reaktorů.

10 V následujících příkladech byl modifikován jednolitrový nerezový autokláv pro kontinuální provoz jako kontinuální míchaný komorový reaktor (CSTR) pro syntézu polyolů s použitím diferenciálního polyoxyalkylačního katalyzátoru. Byly použity dva oddělené vstupy do reaktoru, jeden pro monomer (alkylenoxid) a jeden pro směs

15 katalyzátor/startér, každý opatřený vlastním čerpadlem a vstupem do reaktoru. Reakční teplo exotermní polyoxyalkylace se odvádí vnitřním chladicím hadem. Pro udržování konstantní doby zdržení se používá detekce hladiny spojená s čerpadlem. Výstup reaktoru se čerpá do druhé nádoby, kde se před analýzou vyvaří veškerý zbytkový

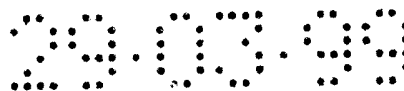
20 monomer. Pomocí tohoto reaktorového systému byla provedena řada kontinuálních procesů, jak bude popsáno dále.

### Příklad 2

Pro výrobu polyoxypropylendiolu 4000 Da se použije výše

25 popsané zařízení. Tank, ze kterého se přivádí monomer se naplní propylenoxidem obsahujícím 0,6 % hmotnostních propylenglykolu. Vstupní proud katalyzátoru se skládá ze 180 ppm katalyzátoru DMC dispergovaného v polyoxypropylendiolu s molekulovou hmotností 1000 Da vyrobeného předem v polovsádkovém reaktoru s použitím

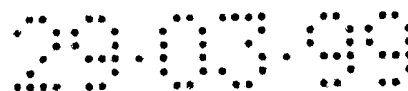
30 katalyzátoru DMC. Do reaktoru CSTR se nejprve vloží přibližně 10 % celkové směsi diol 1000 Da/katalyzátor a zahřeje se na 130 °C. Do



reaktoru se přidá první dávka propylenoxidu pro ověření aktivity katalyzátoru. Po potvrzení, že katalyzátor je aktivní, se spustí čerpadla pro přívod monomeru a katalyzátoru, monomer a katalyzátor se začnou přivádět do CSTR a zapojí se řízení hladiny. Rychlosti přidávání se nastaví tak, aby byla v reaktoru zachována doba zdržení 100 min. Poměr startéru (propylenglykol + diol 1000 Da) k monomeru (propylenoxid) se nastaví na produkci polyoxypropylendiolu s molekulovou hmotností 4000 Da. Po vyrovnání systému v trvání 9 dob zdržení při teplotě 130 °C se vyrobí diol 4000 Da s následujícími vlastnostmi: hydroxylové číslo = 28, viskozita = 0,98 Pas, polydisperzita = 1,12 a nenasycenost = 0,0046 meq/g.

### Příklad 3

S použitím stejného systému reaktoru a stejných podmínek (teplota, doba zdržení) popsaných v příkladu 2 se syntetizuje další polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností 4000 Da bez předchozí aktivace katalyzátoru. Diol 1000 Da katalyzovaný DMC z předcházejícího příkladu je nahrazen polyoxypropylendiolem 1000 Da syntetizovaným s použitím běžné katalýzy KOH. Před zavedením do reaktoru se odstraní stopy katalyzátoru KOH běžnými metodami čištění polyolů, aby se zabránilo otravě katalyzátoru DMC. K tomuto polyoxypropylendiolu 1000 Da se přidá 180 ppm čerstvého, tj. neaktivovaného katalyzátoru DMC ve formě kaše. Uvedou se do provozu vstupy do reaktoru bez jakéhokoliv aktivačního postupu a systém se ponechá vyrovnat 5 dob zdržení. Získaný polyoxypropylendiol s molekulovou hmotností 4000 Da má následující vlastnosti: hydroxylové číslo = 27,2, viskozita = 1,011 Pas, polydisperzita = 1,12 a nenasycenost = 0,0052 meq/g. Tento příklad ilustruje, že způsob podle předkládaného vynálezu může pracovat bez aktivace katalyzátoru.



#### Příklad 4

S použitím stejného systému reaktoru a podmínek popsaných v příkladu 2 se nahradí polyoxypropylendiol 1000 Da polyoxypropylendiolem 4000 Da z příkladu 3. Do diolu 4000 Da se  
5 vmíchá neaktivovaný katalyzátor DMC (180 ppm) a poměr propylenoxidu ke startéru (propylenglykol) se nastaví pro kompenzaci skutečnosti, že diol 1000 Da byl nahrazen diolem 4000 Da. Systém pracuje při 130 °C a doba zdržení se pohybuje od 50 min do 315 min. Ve všech případech se vyprodukuje diol s jmenovitou molekulovou  
10 hmotností 4000 Da s následujícími vlastnostmi: hydroxylové číslo = 28, viskozita = 0,95 až 0,98 Pas, polydisperzita = 1,12 a nenasycenost = 0,0065 meq/g. Tento příklad ilustruje, že produkt kontinuálního procesu může být použit pro zavedení kaše katalyzátoru bez jakéhokoliv podstatného vlivu na molekulovou hmotnost nebo  
15 polydisperzitu produktu. Použití vytvořeného polyolu tímto způsobem je možno nazvat jako „způsob se základem“.

#### Příklad 5

S použitím systému reaktoru a podmínek popsaných v příkladu 2  
20 a kaše polyoxypropylendiol 4000 Da/katalyzátor DMC popsané v příkladu 4 pracuje systém s dobou zdržení 100 min a teplotou od 110 °C do 150 °C. Ve všech případech se produkuje diol s jmenovitou molekulovou hmotností 4000 Da s hydroxylovým číslem = 28, viskozitou = 0,95 až 0,98 Pas, polydisperzitou = 1,12 a nenasycenosti  
25 = 0,005 až 0,008 meq/g. Tento příklad ilustruje, že při kontinuálním způsobu podle předkládaného vynálezu je možno použít relativně širokého rozmezí teplot.

### Příklad 6

S použitím systému reaktoru a podmínek (teplota, doba zdržení) popsaných v příkladu 2 nahradí polyoxypropylendiol 1000 Da použitý v příkladu 2 polyoxypropylentriol 3000 Da syntetizovaný s použitím katalyzátoru DMC. Navíc se použije namísto aktivovaného katalyzátoru kaše vytvořená ze 180 ppm čerstvého katalyzátoru DMC a triolu 3000 Da. Propylenglykolový startér z příkladu 2 se nahradí glycerolem. Poměr propylenoxid:startér (glycerol) se nastaví pro výrobu polyoxypropylovaného, glycerolem iniciovaného triolu s molekulovou hmotností 3000 Da. Vstupní čerpadla se uvedou do provozu jako v předcházejících případech bez použití jakékoliv aktivace katalyzátoru a systém se ponechá vyrovnat po 13 dob zdržení. Získaný triol se jmenovitou molekulovou hmotností 3000 Da má následující vlastnosti: hydroxylové číslo = 55, viskozita = 0,650 Pas, polydisperzita = 1,14 a nenasycenost = 0,0043 meq/g.

### Příklad 7

S použitím systému reaktoru a podmínek (teplota, doba zdržení) popsaných v příkladu 6 se vytvoří kaše katalyzátoru DMC v polyoxypropylentriolu s molekulovou hmotností 3000 Da a místo nástřiku propylenoxidu jako monomeru se použije nástřík směsi složené z 88 % hmotnostních propylenoxidu a 12 % hmotnostních ethylenoxidu. Poměr monomer/glycerol se opět nastaví na výrobu triolu s molekulovou hmotností 3000 Da a přívod se zahájí bez jakékoliv aktivace katalyzátoru. Získaný polyoxypropylen/polyoxyethylenový kopolymerní triol s molekulovou hmotností 3000 Da má následující vlastnosti: hydroxylové číslo = 55, viskozita = 0,600 až 0,630 Pas, polydisperzita = 1,15 a nenasycenost = 0,0061 meq/g.

Po tomto podrobném popisu vynálezu bude odborníkovi s obvyklou zkušeností v oboru zřejmé, že je možno provést mnoho

změn a modifikací, aniž by došlo k odchýlení od povahy nebo rozsahu popsaného vynálezu.

5

**Zastupuje:**

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kontinuální způsob výroby polyoxyalkylenpolyetherového produktu, při kterém se v kontinuálním reaktoru vytvoří počáteční část směsi katalyzátor DMC/první startér schopné iniciovat polyoxyalkylaci prvního startéru po zavedení alkyleneoxidu, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e
- 5
- a) do reaktoru se kontinuálně přivádí jeden nebo více alkyleneoxidů;
- 10
- a') do vstupu reaktoru se kontinuálně přivádí směs katalyzátor DMC/startér tak, že se zachová katalytická účinnost;
- a") do reaktoru se navíc ke startéru zaváděnému do vstupu reaktoru přivádí kontinuálně jeden startér nebo více startérů,
- 15
- které mohou být stejné nebo různé od uvedeného startéru;
- b) spojené startéry se polyoxyalkylují kontinuálním prováděním alespoň kroků a), a') a a"), dokud se nezíská polyoxyalkylenpolyetherový produkt s požadovanou číselnou průměrnou molekulovou hmotností; a
- 20
- c) z reaktoru se kontinuálně odvádí polyoxyalkylenpolyethero-  
vý produkt.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e směsí katalyzátor DMC/první startér je aktivovaná směs katalyzátor DMC/první startér vyrobená vzájemným mísením pevného katalyzátoru DMC, molekuly startéru s ekvivalentní hmotností od přibližně 76 Da do přibližně 4000 Da za vytvoření směsi katalyzátor/startér a uvedením směsi katalyzátor/startér
- 25

do styku s jedním nebo více alkylenoxidy po dostatečnou dobu pro přípravu aktivované směsi katalyzátor/startér.

- 5 3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e veškerý nebo část uvedeného katalyzátoru DMC nebyla před přivedením do uvedeného reaktoru aktivována.
  
- 10 4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e se čerstvý katalyzátor DMC mísí s částí uvedeného polyoxyalkylenpolyetherového produktu s požadovanou molekulovou hmotností a/nebo s polyoxyalkylenpolyetherovým meziproduktem s molekulovou hmotností menší než je požadovaná molekulová hmotnost za vytvoření směsi katalyzátoru DMC, a uvedená směs katalyzátoru DMC se  
15 zavádí do uvedeného reaktoru, aniž by se katalyzátor DMC před zavedením do reaktoru nejprve aktivoval.
  
- 20 5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e uvedená směs katalyzátor/první startér a/nebo směs další katalyzátor/další startér se skladuje v jednom nebo více vyrovnávacích tancích a kontinuálně se odměřuje z uvedených vyrovnávacích tanků do vstupu uvedeného kontinuálního reaktoru.
  
- 25 6. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e se část polyoxyalkylenpolyetheru vyrobeného polyoxyalkylací uvedených kombinovaných startérů z kontinuálního reaktoru odebírá a používá se pro výrobu další směsi další katalyzátor/další startér, kde uvedená směs další



katalyzátor/další startér se zavádí do vstupu uvedeného kontinuálního reaktoru.

- 5 7. Způsob podle nároku 6, vyznačující se tím, že uvedená další směs další katalyzátor/další startér se nejprve zavádí do vyrovnávacího tanku, připojeného na vstup uvedeného kontinuálního reaktoru.
- 10 8. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedený alkýlenoxid nebo alkýlenoxidy se mísí s uvedeným kontinuálně přidávaným startérem za vytvoření směsi alkýlenoxid/startér před zavedením do uvedeného reaktoru.
- 15 9. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že v místě před odvedením uvedeného polyoxy-alkýlenpolyetherového produktu se do uvedeného reaktoru zavádí alkýlenoxid b) bez přídavku dalšího kontinuálně přidávaného startéru.
- 20 10. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedeným reaktorem je reaktor typu CSTR, tj. kontinuální míchaný komorový reaktor.
- 25 11. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedeným reaktorem je trubkový reaktor.
12. Způsob podle nároku 11, vyznačující se tím, že uvedený trubkový reaktor obsahuje propojený, za sebou

zařazený sled trubkových prvků, které mají podél své délky umístěno větší množství přidávacích vstupů vhodných pro zavádění alkylenoxidu a/nebo startéru do uvedeného reaktoru a větší množství mísících zařízení.

5

13. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e jedno nebo více uvedených mísících zařízení obsahuje  
statický mixer nebo mixery.

10

14. Kontinuální způsob výroby polyoxyalkylenpolyetherového  
produktu polyoxyalkylací katalyzovanou DMC,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e zahrnuje:

a) zavedení směsi katalyzátor DMC/startér do reaktoru;

b) kontinuální zavádění alkylenoxidu do uvedeného reaktoru;

15

c) kontinuální zavádění kontinuálně přidávaného startéru do  
uvedeného reaktoru, kde uvedený startér obsažený v uvedené  
směsi katalyzátor DMC/startér a uvedený kontinuálně  
přidávaný startér mohou být stejné nebo různé;

20

d) kontinuální odvádění polyoxyalkylenpolyetherového  
produktu s číselnou průměrnou molekulovou hmotností N  
Daltonů, kde N je od přibližně 500 do přibližně 50 000; kde  
kontinuální poměr výstavby uvedeného kontinuálního způsobu  
je větší než 0,70.

25

15. Způsob podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e uvedený kontinuální poměr výstavby je větší než 0,80.

16. Způsob podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e uvedený kontinuální poměr výstavby je větší než 0,90.

17. Způsob podle nároku 14, vyznačující se tím, že dále zahrnuje:
- e) odebírání polyoxyalkylenpolyetheru s číselnou průměrnou molekulovou hmotností  $N$  nebo menší z uvedeného reaktoru;
  - 5 f) mísení uvedeného odebraného polyoxyalkylenpolyetheru s čerstvým katalyzátorem DMC pro přípravu směsi katalyzátor DMC/odebraný polyoxyalkylenpolyether; a
  - g) použití uvedené směsi katalyzátor DMC/odebraný polyoxyalkylenpolyether jako alespoň části uvedené směsi
  - 10 katalyzátor DMC/startér zavedené do uvedeného reaktoru v kroku a).
18. Způsob podle nároku 17, vyznačující se tím, že uvedená směs katalyzátor DMC/odebraný polyoxyalkylenpolyether se aktivuje uvedením do styku s
- 15 alkylenoxidem pro přípravu směsi aktivovaný katalyzátor DMC/odebraný polyoxyalkylenpolyether.
19. Způsob podle nároku 18, vyznačující se tím, že uvedený odebraný polyoxyalkylenpolyether má číselnou
- 20 průměrnou molekulovou hmotnost větší než 100 Da a menší než  $2N/3$ .
20. Způsob podle nároku 18, vyznačující se tím, že  $N$  je větší než 1500 a že uvedený odebraný
- 25 polyoxyalkylenpolyether má číselnou průměrnou molekulovou hmotnost větší než přibližně 300 Da a menší než přibližně  $N/2$ .

21. Způsob podle nároku 14, vyznačující se tím, že po uvedeném kontinuálním zavádění alkylenoxidu b) a uvedeném kontinuálním zavádění startéru c) a před uvedeným kontinuálním odváděním d) se do uvedeného reaktoru zavádí alkylenoxid a ponechá se reagovat po dostatečně dlouhou dobu pro dosažení v podstatě úplného odstranění nízkomolekulárních polyoxyalkylenpolyetherových frakcí uvedeného polyoxyalkylenpolyetherového produktu.
22. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že v průběhu alespoň prvních 70 % průměrné doby zdržení polyoxyalkylenpolyetheru a alkylenoxidu v uvedeném reaktoru je v reaktoru přítomna nízkomolekulární frakce s číselnou průměrnou molekulovou hmotností mezi přibližně 18 a přibližně 500 Da.
23. Způsob podle nároku 14, vyznačující se tím, že po alespoň 70 % průměrného průchodu uvedeným reaktorem obsahuje obsah reaktoru přibližně 1 ekvivalentní procento nebo více nízkomolekulární frakce složené z molekul startéru a oxyalkylovaných molekul startéru s molekulovou hmotností menší než přibližně N/3.
24. Kontinuální způsob výroby polyoxyalkylenpolyetherů katalyzovaný DMC, vyznačující se tím, že zahrnuje:
- a) zavedení pro katalýzu polyoxyalkylace účinného množství alespoň jednoho katalyzátoru DMC do kontinuálního reaktoru;
  - b) kontinuální zavádění jednoho nebo více alkylenoxidů do uvedeného reaktoru;



- c) kontinuální zavádění dalšího katalyzátoru DMC do uvedeného reaktoru;
- d) kontinuální zavádění jedné nebo více kontinuálně přidávaných molekul startéru do uvedeného reaktoru, kde uvedené kontinuálně přidávané molekuly startéru mají průměrnou molekulovou hmotnost od přibližně 18 Da do 45 000 Da takovým způsobem, že koncentrace molekul kontinuálně přidávaného startéru se udržuje po podstatnou část průměrné doby zdržení v uvedeném reaktoru;
- e) kontinuální odvádění polyoxyalkylenpolyetherového produktu s ekvivalentní hmotností větší než 1000 Da.
25. Způsob podle nároku 24, v y z n a č u j í c í s e t í m , že kontinuálně přidávaný startér se přivádí ve směsi s uvedeným jedním nebo více alkylenoxidem nebo alkylenoxidy.
26. Způsob podle nároku 24, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená koncentrace uvedeného kontinuálně přidávaného startéru je v průběhu uvedené podstatné části uvedené průměrné doby zdržení v průměru vyšší než 0,5 ekvivalentních procent.
27. Způsob podle nároku 24, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený katalyzátor DMC se přivádí do uvedeného reaktoru ve směsi s kapalinou zvolenou ze skupiny molekula startéru, která je stejná jako uvedený kontinuálně přidávaný startér, molekula oxyalkylovaného kontinuálně přidávaného startéru, molekula startéru, která je různá od kontinuálně přidávaného startéru, neoxyalkylovatelná kapalina a jejich směsi.

28. Způsob podle nároku 24, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e molekulová hmotnost uvedených kontinuálně přidávaných  
molekul startéru je od 18 Da do přibližně 300 Da.

5

29. Kontinuální způsob výroby polyoxyalkylenového polymeru nebo  
kopolymeru s požadovanou cílovou průměrnou molekulovou  
hmotností, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e zahrnuje  
vytvoření oxyalkylačních podmínek v kontinuálním reaktoru  
obsahujícím katalyzátor DMC; kontinuální přidávání  
alkylenoxidu; kontinuální přidávání dalšího katalyzátoru DMC v  
dostatečném množství pro udržení oxyalkylačních podmínek;  
kontinuální přidávání kontinuálně přidávaného startéru s  
molekulovou hmotností menší než uvedená cílová průměrná  
molekulová hmotnost tak, že koncentrace uvedeného  
kontinuálně přidávaného startéru a/nebo koncentrace  
oxyalkylovaného kontinuálně přidávaného startéru s  
molekulovou hmotností menší než uvedená požadovaná cílová  
průměrná molekulová hmotnost se udržuje v průběhu  
podstatné části uvedené oxyalkylace; a kontinuální odvádění  
polyoxyalkylenového produktu s uvedenou požadovanou  
cílovou průměrnou molekulovou hmotností.

10

15

20

30. Kontinuální způsob výroby polyoxyalkylenpolyetherového  
produktu s použitím kontinuálního přidávání startéru,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e zahrnuje:

25

a) vytvoření první části směsi diferenciální oxyalkylační  
katalyzátor/první startér v kontinuálním reaktoru schopné  
zahájení polyoxyalkylace uvedeného prvního startéru po  
zavedení alkylenoxidu do uvedeného kontinuálního reaktoru;

30

- b) kontinuální zavádění jednoho nebo více alkylenoxidů do uvedeného reaktoru;
- c) kontinuální zavádění jednoho nebo více kontinuálně přidávaných startérů, které mohou být stejné nebo různé od uvedeného prvního startéru, do uvedeného kontinuálního reaktoru;
- d) kontinuální zavádění směsi další diferenciální oxyalkylační katalyzátor/další startér do uvedeného reaktoru tak, že je zachována katalytická účinnost;
- e) polyoxyalkylace kombinovaných startérů kontinuálním prováděním alespoň uvedených kroků b) až d) až do získání polyoxyalkylenpolyetherového produktu s požadovanou číselnou průměrnou molekulovou hmotností; a
- f) kontinuální odvádění uvedeného polyoxyalkylenpolyetherového produktu z uvedeného kontinuálního reaktoru.

Zastupuje:

29.03.99

Fig.1a.

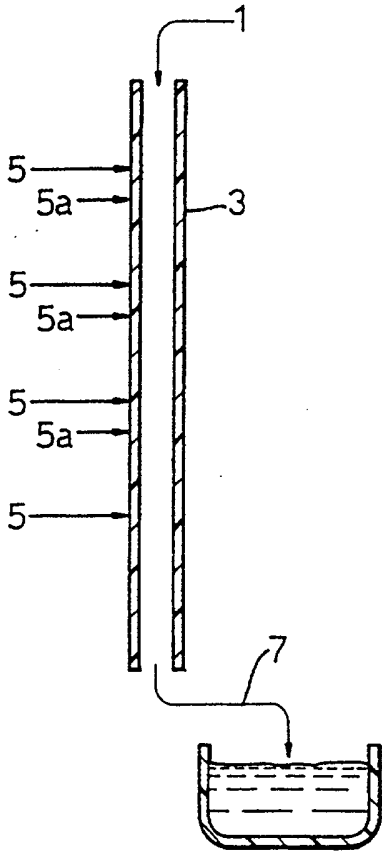


Fig.1b.  
(PRIOR ART)

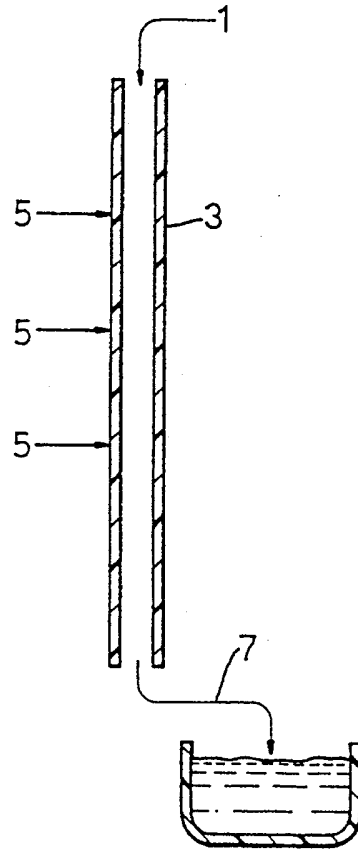
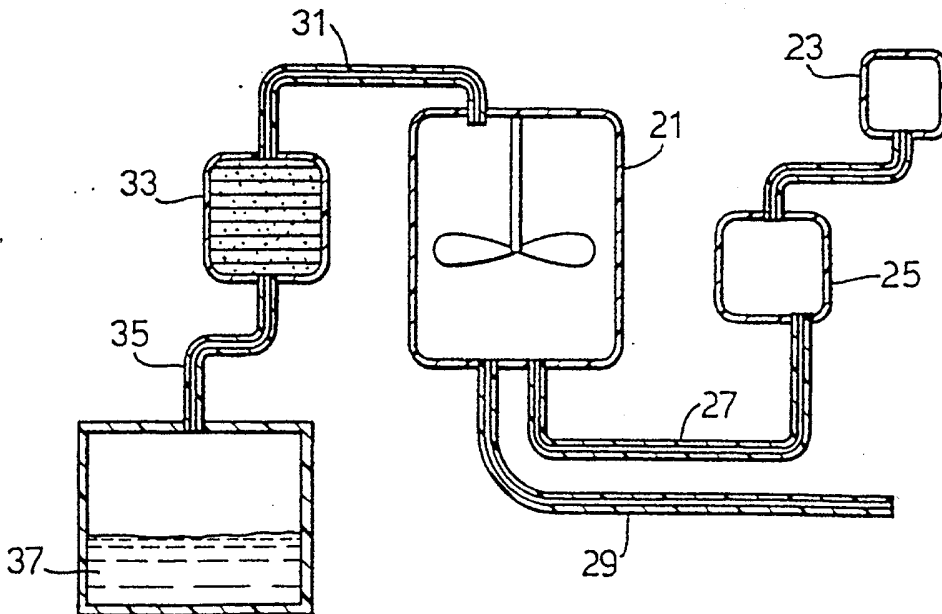


Fig.2.

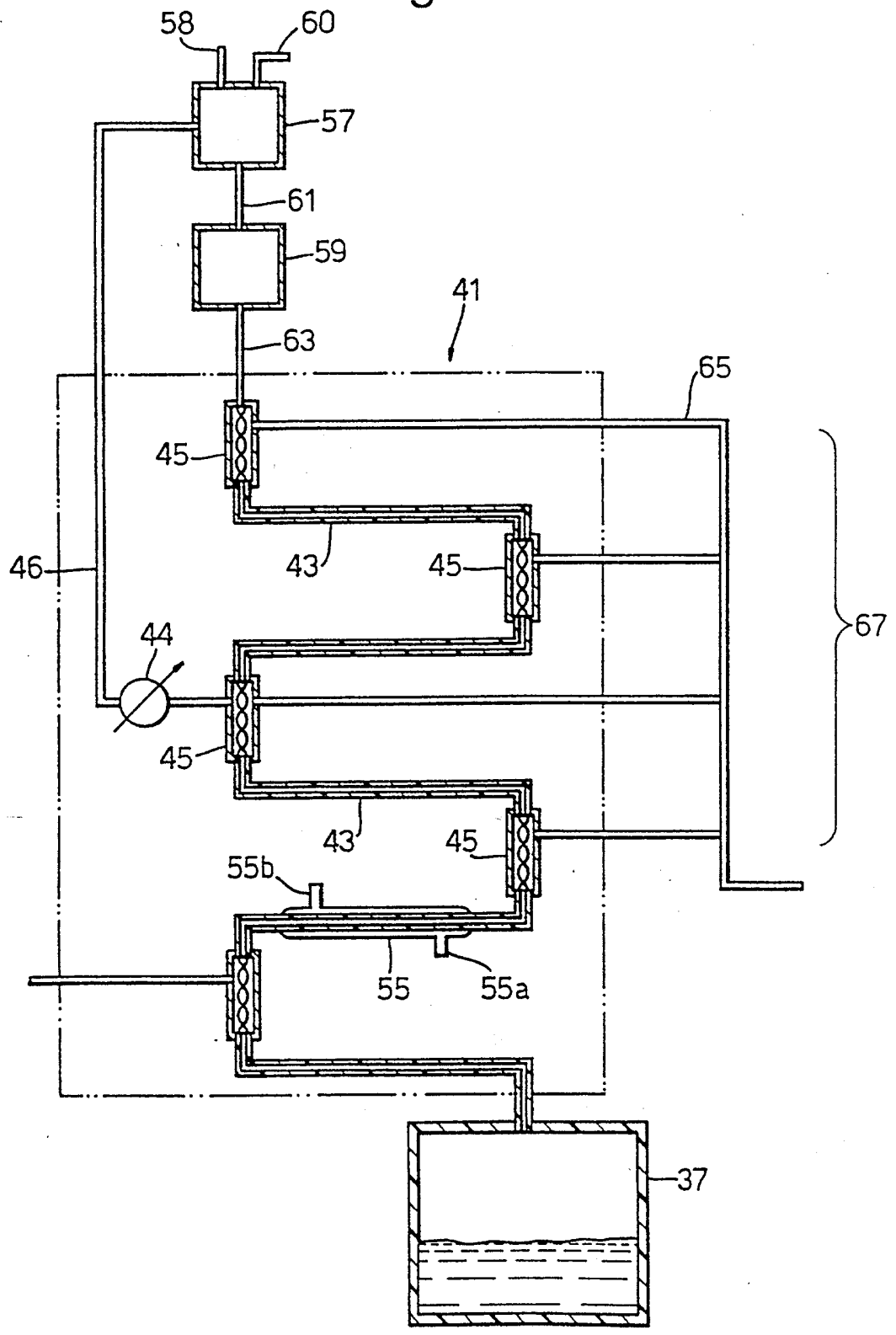


Kocher



2003.00

Fig.3a.



Kochrom

2000

Fig.3b.

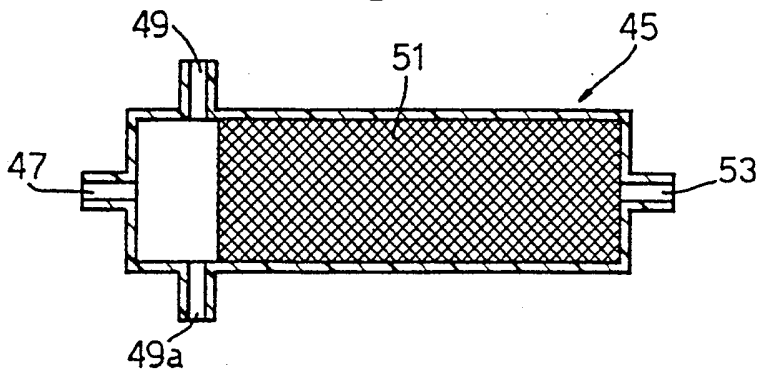
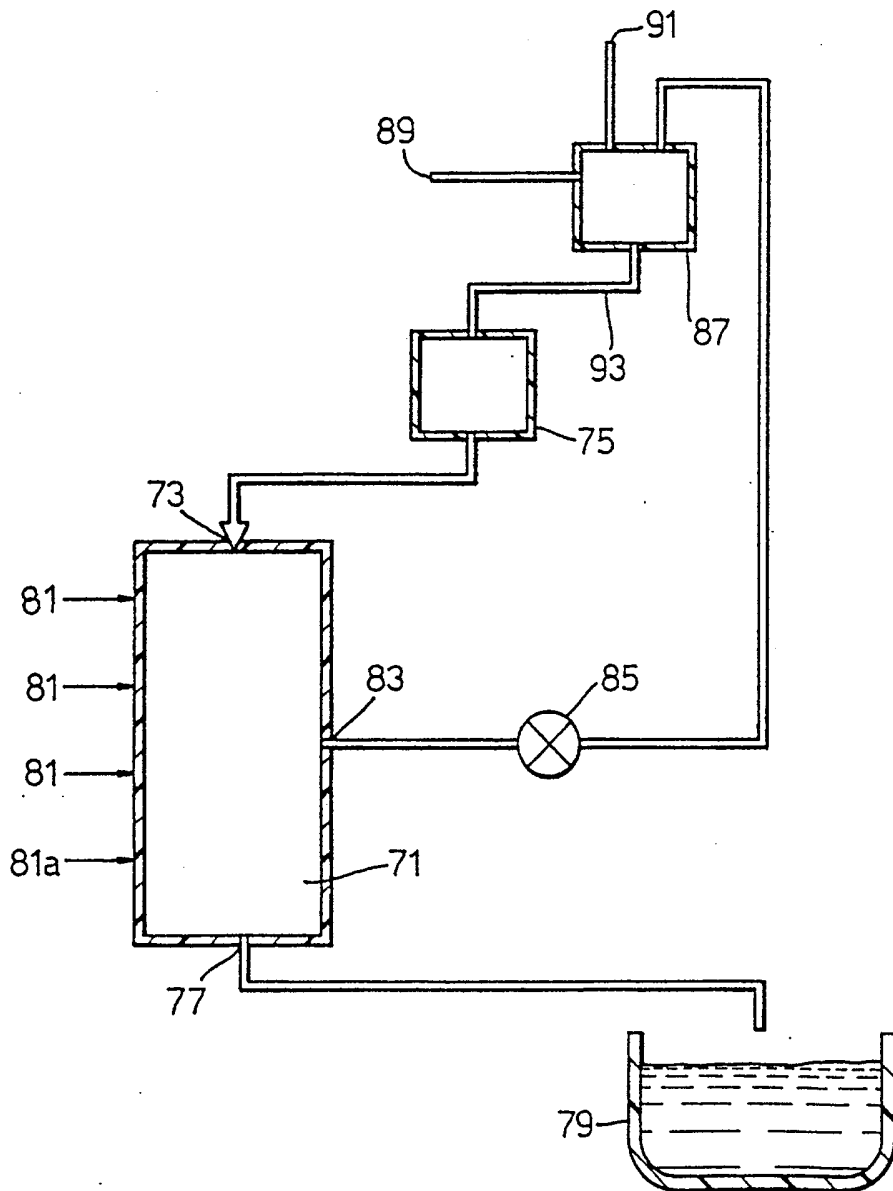


Fig.4.



Kordron