

Progress in polyoxypropylation of alcohols

Postęp w polioksypropylenowaniu alkoholi

Please cite as: *Przem. Chem.* 2013, **92**, 235.

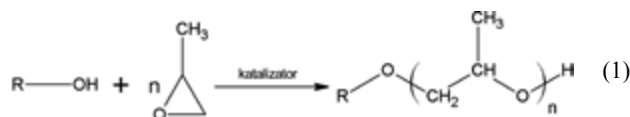
A review, with 35 refs. of alk. and double metal cyanide catalysts of ring-opening addn. of oxirans to OH groups. Structure and activity of the cyanide catalysts were discussed.

Powszechnie znane, alkaliczne katalizatory stosowane do polioksypropylenowania cechuje ograniczony zakres aktywności z uwagi na występujące zjawisko nieodwracalnej terminacji łańcuchów polieterowych. Z danych, głównie patentowych wynika, że katalizatory typu dimetalocyjanekowego (DMC) wykazują zdolność redukcji lub eliminacji wymienionego niekorzystnego zgrupowania ugrupowań hydroksylowych. O znaczeniu przemysłowym i zastosowaniu katalizatorów DMC decyduje wysoka i nieosiągalna innymi metodami jakość otrzymywanych poliadduktów, stosowanych jako półprodukty do dalszego przerobu. Technologia produkcji katalizatorów dimetalocyjanekowych jest unikalna i innowacyjna oraz dotyczy rynku produktów wytwarzanych w skali globalnej w ilości kilkunastu milionów ton rocznie.

Polietero to oligomeryczne lub wielkocząsteczkowe produkty polimeryzacji cyklicznych tlenków, przebiegającej w wyniku otwarcia pierścienia oksiranowego. Do polieterów należą też polieterole, czyli kopolimery o końcowych grupach hydroksylowych, otrzymywane w reakcji poliaddycji oksiranów do substancji inicjujących, zwanych starterami i zawierających reaktywne atomy wodoru.

W charakterze starterów najczęściej są stosowane cząsteczki alkoholi o względnie małej masie molowej (propanol, glikol etylenowy lub propylenowy). Poliaddycji z udziałem startera poddaje się zwykle tlenek etylenu (oksiran, 1,2-epoksyetan) lub tlenek propylenu (metylooksiran, 1,2-epoksypropan). Proces otrzymywania polieteroli zwany jest też polioksyalkilenowaniem.

Schemat ogólny reakcji, na przykładzie poliaddycji metylooksiranu z użyciem alkoholu jako startera, zwanej polioksypropylenowaniem, przedstawia równanie reakcji (1), gdzie R=H lub grupa alkilowa.



W reakcji polioksyalkilenowania, w tym polioksypropylenowania alkoholi powstają związki pośrednie tworzące szeroki asortyment komponentów do produkcji poliuretanów, elastomerów, środków powierzchniowo czynnych i klejów. Wielkość rynku omawianych produktów można szacować na kilkanaście tysięcy ton w Polsce oraz kilkanaście mln ton w skali światowej¹⁾. Do rynków o najwyższym wroście produkcji w tym zakresie (nawet do 25% rocznie) należą regiony Wschodniej Azji, Centralnej i Wschodniej Europy, Afryki i Bliskiego Wschodu oraz Środkowej i Południowej Ameryki.

Pierścień oksiranowy ulega stosunkowo łatwo rozerwaniu jednak reakcja ta wymaga stosowania katalizatora. Znane od dawna katalizatory otwarcia pierścienia epoksydowego to związki alkaliczne, najczęściej wprowadzane do środowiska reakcji w postaci wodorotlenków metali alkalicznych (NaOH, KOH). Te konwencjonalne technologie syntezy są stosowane w przemyśle od wielu lat. Istotnym ich ograniczeniem jest powstawanie mieszaniny polieteroli małowartościowych, o średniej masie molowej nieprzekraczającej wartości 2000 g/mol i znacznej jej dyspersji. Dodatkowo, w przypadku metylooksiranu z powodu jego niesymetrycznej budowy, może on wbudowywać się do rosnących łańcuchów polioksypropylenowych na



Mgr Jarosław JANIK w roku 2010 ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Jest doktorantem Środowiskowego Studium Doktoranckiego Uniwersytetu Opolskiego i Politechniki Wrocławskiej. W 2010 r. podjął pracę w przedsiębiorstwie innowacyjno-wdrożeniowym MEXEO w Kędzierzynie-Koźlu. Jest asystentem w laboratorium badawczo-rozwojowym. Specjalność – technologia chemiczna.

* Autor do korespondencji:

MEXEO Wiesław Hreczuch ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle, tel.: (77) 487-38-10, fax.: (77) 487-38-10, e-mail: janik@mexeo.pl

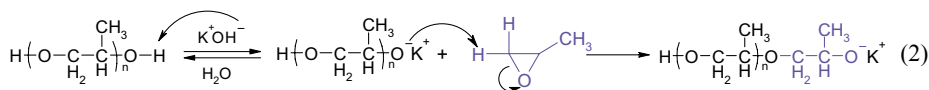


Dr inż. Wiesław HRECZUCH w roku 1985 ukończył studia na Wydziale Technologii Żywności na Akademii Rolniczej w Poznaniu a w 1993 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. W latach 1988–2002 pracował w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia” w Kędzierzynie-Koźlu, w tym na stanowisku kierownika zakładu. Od 2002 r. prowadzi niezależną działalność gospodarczą jako właściciel przedsiębiorstwa innowacyjno-wdrożeniowego MEXEO w Kędzierzynie-Koźlu. Specjalność – synteza, oceny i przemysłowe zastosowania surfaktantów.

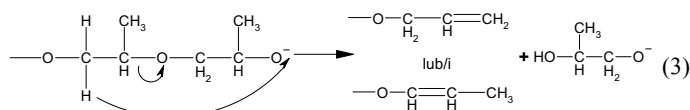
różne sposoby, wynikające z usytuowania fragmentów asymetrycznej jednostki monomerycznej względem poprzedzającego i następującego fragmentu łańcucha (zjawisko regioregularności), co zilustrowano na rys. 1. Budowa i właściwości otrzymywanych polieteroli zależą więc w znacznym stopniu od typu reagentów i warunków syntezy, w tym także od właściwości stosowanych katalizatorów.

Katalizatory zasadowe

W obecności tradycyjnych katalizatorów alkalicznych mechanizm oksypropylenowania zaliczany jest do kategorii podstawienia nukleofilowego typu S_N2 , zachodzącego zgodnie z równaniem (2)²⁾:

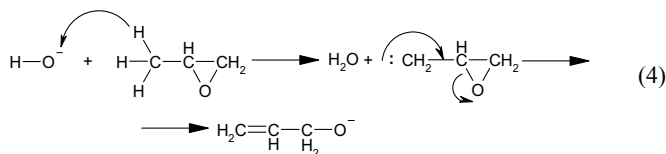


Powszechnie obserwowaną cechą katalizatorów zasadowych jest niekontrolowany przebieg procesów ubocznych. Prowadzą one do wzrostu dyspersji homologów a w wyniku przebiegu konkurencyjnych reakcji ubocznych przegrupowania metyloksiranu i anionów polioksyalkoholanowych powstają również pochodne z ugrupowaniem allilowym. Występowanie konkurencyjnego przegrupowania anionu alkoholowego do ugrupowania allilowego zgodnie z równaniem (3) prowadzi do terminacji wzrostu łańcucha polimerowego.



Wiadomo, że te reakcje oddziaływania ugrupowań hydroksylowych, uniemożliwiające dalszą propagację łańcucha polieterowego nasilają się w miarę wzrostu stopnia poliaddycji, co ogranicza uzyskanie pożądanego stopnia polimeryzacji i w efekcie polimeru o dużej średniej masie molowej.

Równolegle metyloksiran może ulegać przemianom do alkoholu allilowego podlegającego również dalszemu oksypropylenowaniu według równania (4)³⁾.



W efekcie generowanych jest wiele reakcji ubocznych odzwierciedlanych liczbą hydroksylową produktu znacznie zawyżoną w stosunku do teoretycznie oczekiwanej. Stanowi to istotną wadę w dalszych procesach przetwórstwa chemicznego ze względu na redukcję liczby centrów aktywnych dostępnych dla dalszych przemian chemicznych jak i niekorzystne właściwości fizykochemiczne produktu.

Ponadto, jony wodorotlenowe pochodzące od katalizatorów alkalicznych (KOH, NaOH) jako silne nukleofile o stosunkowo małych rozmiarach cząsteczek, zatrzymują katalizatory cyjankowe stosowane w dalszych procesach przetwórstwa otrzymywanych polioli do tworzyw poliuretanowych. Dlatego pozostałości katalizatorów alkalicznych wymagają dodatkowych operacji oczyszczania z uwagi na ich niepożądaną obecność w otrzymywanych poliadduktach.

Katalizatory dimetylocyjankowe DMC

Znaczący postęp w technologii polioksypropylenowania stanowiło zastosowanie katalizatorów dimetylocyjankowych DMC (*double metal cyanide*). Pierwsze doniesienia literaturowe dotyczące katalizatorów typu DMC pochodzą z lat sześćdziesiątych XX w., kiedy zastosowano je do polimeryzacji tlenku propylenu przez firmę *General Tire and Rubber Company*⁴⁻⁶⁾. Jednakże początkowo aktywność nowego typu katalizatorów, a stąd opłacalność procesu były niezadowalające. Ponadto, otrzymywane wielkocząsteczkowe poliaddukty charakteryzowały się nadal relatywnie małą selektywnością. Kolejne lata, to widoczny wzrost zainteresowania katalizatorami typu DMC, o czym świadczy powiększająca się liczba patentów traktujących o sposobach ich otrzymywania, charakterystyce i zastosowaniu⁷⁻¹⁰⁾. W efekcie opracowano udoskonalone katalizatory o podwyższonej aktywności a otrzymywane polieteropoliiole wykazywały zdecydowaną poprawę selektywności. Należy tu podkreślić, że informacje dotyczące tej nowej grupy katalizatorów pochodzą głównie z literatury patentowej⁷⁻¹⁶⁾ a nieliczne dane, publikowane głównie przez badaczy z Chin, pochodzą z początku obecnego wieku^{11, 17-21)}. W latach dziewięćdziesiątych XX w. do wiodących firm w omawianym zakresie należały ARCO, Shell i Asahi Glass, zaś obecnie głównym światowym producentem katalizatorów typu DMC jest niemiecki koncern Bayer Material Science oraz nieliczni producenci z Chin. W Polsce tematyką katalizatorów DMC zajmuje się firma MEXEO z Kędzierzyna-Koźla we współpracy z Uniwersytetem Opolskim.

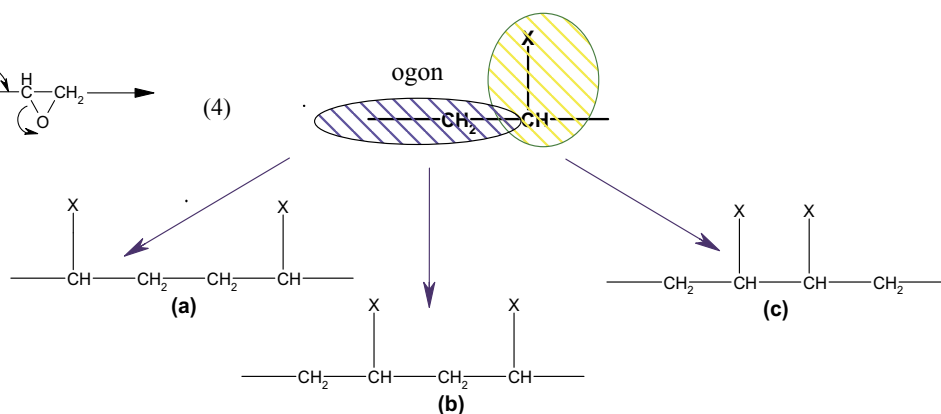


Fig. 1. Types of asymmetric monomer connections: (a) tail-tail, (b) head-tail, (c) head-head

Rys. 1. Typy połączenia monomerów asymetrycznych: (a) ogon-ogon, (b) głowa-ogon, (c) głowa-głowa



Dr inż. Arkadiusz CHRUSCIEL w roku 1989 ukończył studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej a w 1994 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemicznym Politechniki Poznańskiej. Obecnie pracuje w HENKEL Polska Sp. z o.o. w Raciborzu na stanowisku Menedżera Produkcji oraz pełni funkcję Doradcy d/s Rozwoju firmy MEXEO w Kędzierzynie-Koźlu. Specjalność – technologia chemiczna, termodynamika procesowa.



Prof. dr hab. inż. Krystyna CZAJA w roku 1970 ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej. Stopnie naukowe uzyskała na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej: doktora (1977 r.) oraz doktora habilitowanego nauk chemicznych (1992 r.). Tytuł naukowy profesora nauk chemicznych otrzymała w roku 2002. Pracuje na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego na stanowisku profesora zwyczajnego, jest kierownikiem Katedry Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów a w kadencji 2008-2012 pełniła funkcję rektora Uniwersytetu Opolskiego. Specjalność – chemia i technologia polimerów.

Omawianą grupę katalizatorów stanowią kompleksowe sole składające się z kationu jednego metalu przejściowego oraz anionu kompleksowego zbudowanego z drugiego atomu metalu przejściowego skoordynowanego z anionami kompleksotwórczymi CN⁻. Stąd również wywodzi się przyjęta w literaturze nazwa zwyczajowa tych katalizatorów. Wysoka aktywność tych katalizatorów pozwala na znaczne zmniejszenie ich stężenia w warunkach syntezy, a w konsekwencji umożliwia pominięcie w procesie technologicznym etapu usuwania pozostałości katalizatora z produktu. Postać fizyczną i strukturę molekularną katalizatorów typu DMC przedstawiono na rys. 2.

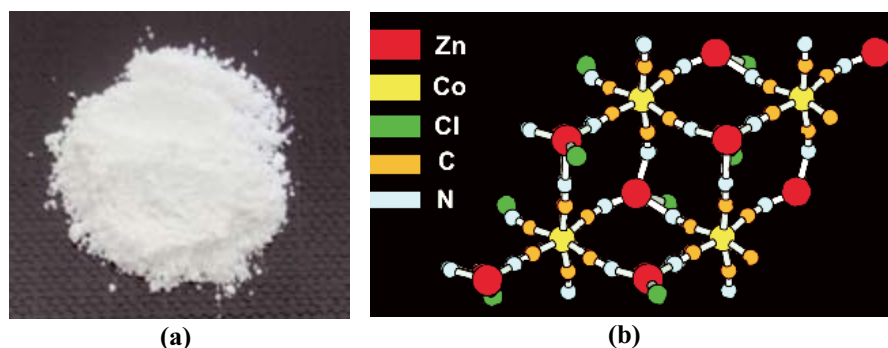
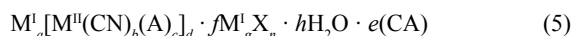


Fig. 2. Exemplary physical form (a) and molecular structure (b)²² of DMC type catalyst

Rys. 2. Przykładowa postać fizyczna (a) i molekularna (b)²² katalizatora typu DMC

Ogólny sposób otrzymywania katalizatorów z grupy DMC polega na reakcji soli wybranego metalu z cyjankową pochodną innego metalu, w obecności elektrodonorowego, organicznego liganda kompleksującego. Reakcję przeprowadza się w roztworze wodnym. Wzór sumaryczny katalizatorów DMC można przedstawić następująco (5):



w którym M^I oznacza Zn⁺², Fe⁺², Fe⁺³, Co⁺², Ni⁺², Mo⁺⁴, Mo⁺⁶, Al⁺³, V⁺⁴, V⁺⁵, Sr⁺², W⁺⁴, W⁺⁶, Mn⁺², Cr⁺³ a M^{II} = Fe⁺², Fe⁺³, Co⁺³, V⁺⁴, V⁺⁵, Mn⁺³, Cr⁺² Cr⁺³ (przy czym M^I i M^{II} różnią się od siebie), A jest anionem, korzystnie wybranym z grupy obejmującej: halogenki, wodorotlenki, siarczany, węglany, cyjanki, tiocyjaniany, izocyjaniany, cyjaniany, karboksylany, szczawiany, azotany, nitrozył i fosforany, X to anion z grupy zawierającej: halogenki, wodorotlenki, siarczany, węglany, cyjanki, tiocyjaniany, izocyjaniany, cyjaniany, karboksylany, szczawiany i azotany, CA jest rozpuszczalnym w wodzie ligandem kompleksującym z grupy: alkoholi, aldehydów, ketonów, eterów, polieterów, estrów, poliesterów, poliwęglanów, ureidów, amidów, nityryli i siarczoków, a, b, d, g i n są liczbami całkowitymi większymi niż zero, c, f, e i h są liczbami całkowitymi większymi lub równymi zero, przy czym zarówno a, b, c, d jak również g i n są odpowiednio dobrane, tak aby zapewnić neutralność związku typu dimetalocyjankowego.

Ogólnie biorąc, katalizatory DMC otrzymuje się w wyniku reakcji soli metalu o wzorze ogólnym M^I_gX_n z solami cyjanku metalu M^{III}_a[M^{II}(CN)_b]_d, gdzie M^{III} należy do grupy metali alkalicznych lub ziem alkalicznych, natomiast pozostałe symbole zostały zdefiniowane



Mgr inż. Henryk WOJDYŁA w roku 1990 ukończył studia na Wydziale Chemii i Technologii Chemicznej na Politechnice Łódzkiej. W latach 1990—1991 pracował w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi. Od 1992 r. pracuje w PCC „Rokita” SA w Brzegu Dolnym w Dziale Badań i Rozwoju. Specjalność – technologia polimerów.

powyżej^{7, 23–29}). Niezależnie od odpowiedniego doboru rodzajów soli i liganda kompleksującego, preparatyka katalizatorów DMC jest bardzo złożona, z wieloma czynnikami krytycznymi, decydującymi o uzyskiwanej aktywności katalitycznej, przebiegu kinetycznym reakcji jak i jakości uzyskiwanych poliadduktów.

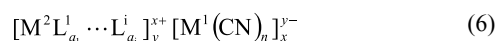
Proponowany w literaturze i niepotwierdzony mechanizm działania heterogenicznych koordynacyjnych katalizatorów DMC w procesie poliaddycji metylooksiranu przedstawiono na rys. 3. W etapie inicjowania (reakcje 1–4) ugrupowania CN–Zn–Cl (lub HOR⁺, OH₂⁺) zostają zastąpione cząsteczkami inicjatora (ROH) i monomeru (metylooksiran), tworząc centra aktywne CN–Zn–O(H)R⁺ i/lub CN–Zn–MO (MO to metylooksiran). W reakcji (3) następuje przeniesienie protonu z Zn–O(H)R⁺ (lub HOR⁺, OH₂⁺) na Zn–MO, powodując α-otwarcie pierścienia epoksydowego. Moment ten uważany jest za kluczowy i decydujący o szybkości procesu propagacji łańcucha. Warto zauważyć, że inicjator w pewnym stopniu działa hamująco na szybkość polimeryzacji, która zachodzi wolniej ze wzrostem stężenia użytego inicjatora. Wynikiem tego może być utrudnienie w koordynowaniu metylooksiranu do Zn²⁺. Ponadto, inicjatory o silnych zdolnościach koordynacyjnych (grupy mające niewiążące pary elektronowe o stosunkowo małych rozmiarach cząsteczek np. aminy, mocznik) lub związki zasadowe (NaOH, KOH) mogą nieodwracalnie wiązać się z centrami aktywnymi katalizatora, co w konsekwencji inhibuje

przeniesienie protonu. Wpływa to na wydłużenie okresu indukcji potrzebnego do zapoczątkowania polimeryzacji (reakcje 1 i 2). Przeniesienie protonu (reakcje 3 i 4) powoduje aktywację metylooksiranu, ułatwiając atak sąsiadującym grupom alkoholowym RO-. Etap propagacji łańcucha (reakcja 5) polega na wymianie metylooksiranu z anionem Cl⁻ (lub R'OH, H₂O) i koordynowaniu do kationu Zn²⁺. Propagacja zachodzi aż do wyczerpania metylooksiranu lub terminacji łańcucha i koordynacji kationu Zn²⁺ do nowej cząsteczki R'OH (reakcja 6) co skutkuje „oderwaniem” rosnącego łańcucha od centrum aktywnego katalizatora. Powstały produkt polioksypropylenowania wykazuje ataktyczną strukturę i jest zakończony drugorzędową grupą hydroksylową, a zatem może pełnić funkcję startera w kolejnym etapie polioksypropylenowania²⁵). W praktyce zarówno preparacja jak i zastosowanie katalizatorów dimetalocyjankowych są to procesy bardzo złożone i kosztowne, jednak niekwestionowane zalety katalizatorów typu DMC wyznaczają zapewne dalszy kierunek rozwoju w technologii polioksyalkilenowania.

Krytyczna analiza stanu wiedzy dotyczącej katalizatorów DMC

Znacznym przełomem w rozwoju katalizatorów DMC było odkrycie silnego wpływu struktury krystalicznej katalizatora jak również składu chemicznego kompleksu, w szczególności rodzaju zastosowanych ligandów, na jego aktywność^{14, 30–34}). Wykazano istotny wpływ obecności dodatkowych ligandów heteroorganicznych (alkohole, etery) na wzrost aktywności katalizatorów DMC. Jednocześnie odkryto, iż aktywność katalizatorów DMC rośnie w sposób znaczący ze wzrostem zawartości fazy amorficznej w masie katalizatora, wykazując równocześnie, iż katalizatory zawierające prawie 100% fazy krystalicznej mają nieznaczną aktywność. Nie znaleziono jednak ścisłego, potwierdzonego eksperymentalnie uzasadnienia powyższej prawidłowości.

Zgodnie z obecnym stanem wiedzy dotyczącym składu katalizatora DMC oraz stosunków ilościowych pierwiastków, opisane powyżej substancje katalityczne, stanowią niestechiometryczne, złożone sole kompleksowe metali przejściowych o wzorze ogólnym (6):



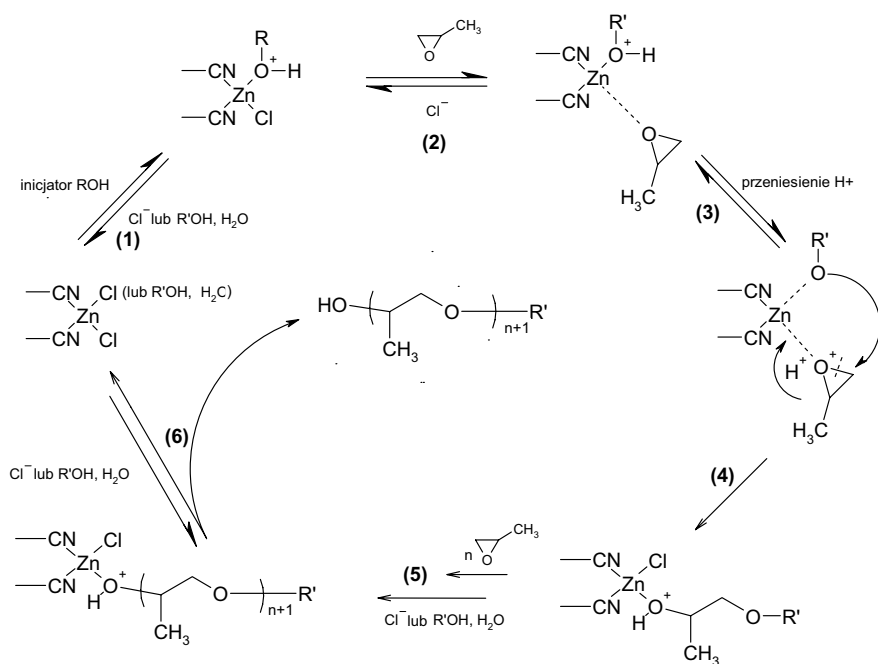


Fig. 3. Proposed mechanism of DMC catalyst activity in polypropoxylation process²⁵⁾

Rys. 3. Proponowany mechanizm działania heterogenicznego, koordynacyjnego katalizatora DMC w procesie polioksypropylenowania²⁵⁾

w którym L oznacza ligandy takie jak OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄²⁻, H₂O oraz koligandy organiczne z grupy alkoholi alifatycznych, eterów, polieterów i ketonów, natomiast liczby x, y, a₁...a_n, nie są związane zależnościami stechiometrycznymi, a jedynie zasadą elektroobojętności. Wartości tych liczb ustalane są zwykle poprzez empiryczną optymalizację właściwości katalizatora.

Jakkolwiek przedstawiony opis ogólny omawianej klasy związków sugeruje ich strukturę jonową, istota wiązań między arbitralnie określonymi obszarami przestrzeni „kationów” i „anionów” złożonej soli DMC nie jest jednoznacznie zdefiniowana i może wykazywać w znacznym stopniu charakter kowalencyjny. Zarówno szczegóły dotyczące złożonej struktury kompleksu DMC jak i zagadnienie właściwości katalitycznych DMC w aspekcie oddziaływań chemicznych odpowiedzialnych za występowanie efektu katalitycznego nie są wyczerpująco opisane w literaturze. Wiedza na temat fizykochemicznej istoty działania katalitycznej substancji z grupy DMC, sformułowana jest w postaci niepotwierdzonych eksperymentalnie hipotez oraz przypuszczeń i propozycji nieugruntowanych materiałem eksperymentalnym, opartych na ogólnej wiedzy z obszaru fizykochemii ciała stałego i katalizy koordynacyjnej. Nieliczne, niesystematyczne próby powiązania własności katalitycznych katalizatorów DMC z ich właściwościami strukturalnymi ograniczają się jedynie do badań z wykorzystaniem technik XRD i IR. Wykorzystywane są one głównie w celu potwierdzenia tożsamości produktu preparacji katalizatora DMC nie zaś konstruowania wniosków na temat strukturalnych uwarunkowań aktywności katalitycznej DMC, dlatego nie wnoszą istotnego wkładu w rozwój wiedzy w tej dziedzinie. Jakkolwiek budowa elementów strukturalnych złożonej soli (jonu M(CN)_xⁿ⁻) jest znana z opisów monograficznych³⁵⁾, znajomość strukturalnych determinantów aktywności katalitycznej złożonej soli zawierającej wiele różnych ligandów oraz wynikających z tego typów wiązań jak i struktury przestrzennej jest uboga, natomiast zainteresowanie badawcze przejawiane głównie w literaturze patentowej, związane jest głównie z aspektem użytkowym i komercyjnym.

Inną cechą heterogenicznych katalizatorów koordynacyjnych z grupy DMC, interesującą z punktu widzenia mechanizmu ich działania, jest ich wysoka czułość na wpływ typowych dla katalizatorów koordynacyjnych trucizn katalitycznych, których działanie wzmacnia się w przypadku DMC, z uwagi na stosunkowo mały udział katalizatora względem startera (rzędu ppm). Liczne badania własne autorów potwierdziły bardzo wysoką czułość katalizatorów DMC na obecność nawet niewielkich ilości zanie-

czyszczeń o charakterze silnych zasad Lewisa, takich jak jony OH⁻, aminy, małowcząsteczkowe związki heteroorganiczne, zmienną znacznym spadkiem aktywności katalizatora w obecności tych substancji. Wysoka czułość katalizatorów DMC na obecność związków mających ugrupowania silnie elektrodonorowe, może być także powodem trudności w bezpośrednim oksypropylenowaniu starterów o małej masie molowej (< 200 g/mol), zatrzymujących katalizator na skutek wytworzenia trwałych połączeń koordynacyjnych pomiędzy heteroatomami cząsteczek startera i centrami aktywnymi katalizatora DMC. Chociaż niektóre doniesienia sugerują możliwość ominięcia powyższego problemu poprzez protonowanie substratu wyjściowego silnym kwasem^{8, 13)}, to przeprowadzone badania wskazują nadal na niestabilność właściwości katalitycznych tych układów.

Podsumowując należy stwierdzić, że choć zasadniczy sposób otrzymywania katalizatorów DMC został opisany już w drugiej połowie XX w., nadal jednak pozostaje otwartych wiele fundamentalnych pytań i zagadnień dotyczących struktury złożonej, dimetalocyjankowej soli kompleksowej jak i jej związku z przebiegiem etapu otwarcia pierścienia epoksydowego oraz propagacji łańcucha polioksypropylenowego.

Praca była współfinansowana ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach projektu „Wiedza i praktyka 2 – klucz do sukcesu w biznesie” POKL.08.02.01-16-016/11.

Praca dofinansowana w ramach programu wsparcia nauki i przedsiębiorstw w zakresie realizacji innowacyjnych przedsięwzięć INNOTECH II, w latach 2012–2015, projekt ID 181982.

Otrzymano: 11-04-2012

LITERATURA

1. Bayer MaterialScience, 13th Annual Green Chemistry & Engineering Conference, University of Maryland, College Park, 23-25 czerwca 2009 r.
2. M. Schick, *Nonionic Surfactants*, Marcel Dekker, New York 1967.
3. F.E. Bailey, J.V. Koleske, *Alkylene oxides and their polymers*, Surfactant Science Series, t. 35, 1991.
4. Pat. USA 3 278 459 (1966).
5. Pat. USA 3 278 457 (1966).
6. Pat. USA 3 404 109 (1968).
7. Pat. USA 5 712 216 (1998).
8. Pat. USA 6 077 978 (2000).
9. Pat. USA 2009/0203875 (2009).
10. Pat. Europejski WO2005/005360 (2004).
11. Il Kim, Jun-Tae Ahn, Sang-Hyun Lee, Chang-Sik Ha, Dae-Won Park, *Catal. Today* 2004, **93** – **95**, 511.
12. Pat. USA 2010/234647 (2010).
13. Pat. EP 1 577 334 (2005).
14. Pat. USA 6 204 357 (2001).
15. Pat. USA 6 291 388 (2001).
16. Pat. USA 7 008 900 (2006).
17. Yi-Jun Huang, Guo-Rong Qi, Yu-Hua Wang, *J. Polym. Sci.* 2002, **A40**, 1142.
18. Su Chen, Ping Zhang, Li Chen, *Prog. Org. Coat.* 2004, **50**, 269.
19. Yi Jun Huang, Guo Rong Qi, Lin Shen Chen, *Appl. Catal., A* 2003, **240**, 263.
20. Hanxia Liu, Xikui Wang, Yao Gu, Weilin Guo, *Molecules* 2003, **8**, 67.
21. Sanghyum Lee, Seung Tae Baek, K. Anas, Chang-Sik Ha, Dae-Won Park, Jang Woo Lee, Il Kim, *Polymer* 2007, **48**, 4361.
22. J.C. Wojdel, S.T. Bromley, F.I. Jacobus, C. Jansen, *J. Mol. Model.* 2007, **13**, 751.
23. Pat. Europejski WO01/80994 (2000).
24. Pat. Europejski WO01/39883 (1999).
25. Xing-Hong Zhang, Zheng-Jiang Hua, Shang Chen, Fei Liu, Xue-Ku Sun, Guo-Rong Qi, *Appl. Catal., A* 2007, **325**, 91.
26. Ji Hwan Yoon, In Kyu Lee, Hye Yoon Choi, Eun Ji Choi, Ju Ho Yoon, Sang Eun Shim, Il Kim, *Green Chem.* 2011, **13**, 63.
27. Yi-Jun Huang, Xing-Hong Zhang, Zheng-Jiang Hua, Shi-Liang Chen, Guo-Rong Qi, *Macromol. Chem. Phys.* 2010, **211**, 1229.
28. Pat. USA 3 829 505 (1974).
29. Pat. USA 3 941 849 (1976).
30. Pat. USA 4 472 560 (1984).
31. Pat. USA 5 158 922 (1992).
32. Pat. USA 5 545 601 (1996).
33. Pat. USA 6 835 687 (2003).
34. Pat. USA 20050101477 (2005).
35. A.F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Oxford University Press 1984 r.