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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Dezember 2000 (14.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/74844 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: B01J 27/26, C08G 65/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04572

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Mai 2000 (19.05.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09/323,810 2. Juni 1999 (02.06.1999) US

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **GROSCH, Georg, Heinrich** [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). **HARRE, Kathrin** [DE/DE]; Silcherstrasse 4, D-01109 Dresden (DE). **ERBES, Jörg** [DE/DE]; Jollystrasse 33, D-76137 Karlsruhe (DE). **LORENZ, Reinhard** [DE/DE]; Freisenbrock 61, D-48366 Laer (DE). **BAUER, Stephan** [DE/DE]; Heinrich-Witte-Strasse 40, D-49179 Ostercappeln (DE). **OSTROWSKI, Thomas** [DE/DE]; Waldenburgerstrasse 162, D-44581 Castrop-Rauxel (DE). **BAUM, Eva** [DE/DE]; Ruhlander Strasse 123, D-01987 Schwarzheide (DE). **JUNGE, Dieter** [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 38, D-67227 Frankenthal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *Mit internationalem Recherchenbericht.*

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MULTI-METAL CYANIDE CATALYSTS

(54) Bezeichnung: MULTIMETALLCYANID-KATALYSATOREN

(57) **Abstract:** The invention relates to multi-metal cyanide compounds of the general formula (I). In said formula: M^1 represents at least one metal ion, selected from the group containing Zn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{3+}, Mo^{4+}, Mo^{6+}, Al^{3+}, V^{5+}, Sr^{2+}, W^{4+}, W^{6+}, Cu^{2+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, V^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}; M^2 represents at least one metal ion, selected from the group containing Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Rh^{3+}, Ru^{2+}, Ru^{3+}, V^{4+}, V^{5+}, Co^{2+}, Ir^{3+} and Cr^{2+} and M^2 is different from M^1; X represents at least one anion, selected from the group containing halide, hydroxide, sulphate, carbonate, cyanide, thiocyanate, isocyanate, carboxylate, in particular, formiate, acetate, propionate, oxalate, nitrate; A represents at least one anion, selected from the group containing halide, hydroxide, sulphate, carbonate, cyanate, thiocyanate, isocyanate, carboxylate or nitrate, in particular, cyanide; a, b, c and d are whole or fractional numbers which are selected in such a way, that the electroneutrality of the cyanide compound is guaranteed, whereby a, b and d are greater than zero and c is greater than or equal to zero; e is a whole or fractional number greater than zero and h is a whole or fractional number greater than or equal to zero; and f and g are whole or fractional numbers which are selected in such a way that the electroneutrality of $M^1_fX_g$ is guaranteed.

(57) **Zusammenfassung:** Betrifft Multimetallcyanidverbindungen der Formel (I): $M^1_a[M^2(CN)_bA_c]_d * e\ M^1_fX_g * h\ H_2O$, wobei M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus Zn?2+?, Fe^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{3+}, Mo^{4+}, Mo^{6+}, Al^{3+}, V^{5+}, Sr^{2+}, W^{4+}, W^{6+}, Cu^{2+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, V^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}; M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Rh^{3+}, Ru^{2+}, Ru^{3+}, V^{4+}, V^{5+}, Co^{2+}, Ir^{3+} und Cr^{2+}, und M^2 verschieden von M^1 ist; X mindestens ein Anion, ausgewählt aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat, insbesondere Formiat, Acetat, Propionat, Oxalat, Nitrat; A mindestens ein Anion, ausgewählt Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat oder Nitrat, insbesondere Cyanid bedeutet; und a, b, c und d ganze oder gebrochene Zahlen sind, die so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Cyanidverbindung gewährleistet ist, wobei a, b und d größer null und c größer oder gleich null ist, sowie f und g ganze oder gebrochene Zahlen sind, die so ausgewählt sind, daß die Elektoneutralität von $M^1_fX_g$ gewährleistet ist.

WO 00/74844 A1

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

MULTIMETALLCYANID-KATALYSATOREN

Beschreibung

Die Erfindung betrifft hochaktive Multimetallcyanidverbindungen, deren Herstellung und deren Verwendung.

Polyetheralkohole werden in großen Mengen zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen. Als Katalysatoren werden zumeist basische Metallhydroxide oder Salze verwendet, wobei das Kaliumhydroxid die größte praktische Bedeutung hat.

Bei der Synthese von Polyetheralkoholen mit langen Ketten, wie sie besonders zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt werden, kommt es bei fortschreitendem Kettenwachstum zu Nebenreaktionen, die zu Störungen im Kettenaufbau führen. Diese Nebenprodukte werden als ungesättigte Bestandteile bezeichnet und führen zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften der resultierenden Polyurethane. Es hat daher in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, Polyetheralkohole mit einem niedrigen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen bereitzustellen. Hierzu werden insbesondere die eingesetzten Alkoxylierungskatalysatoren gezielt verändert. So wird in EP-A-268 922 vorgeschlagen, Cäsiumhydroxid als Katalysator für die Herstellung von Polyetheralkoholen einzusetzen. Damit kann zwar der Gehalt an ungesättigten Anteilen gesenkt werden, Cäsiumhydroxid ist jedoch teuer und problematisch zu entsorgen.

Weiterhin ist die Verwendung von Multimetallcyanidkomplex-Verbindungen, zumeist Zinkhexacyanometallaten, zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit niedrigen Gehalten an ungesättigten Bestandteilen bekannt. Es gibt eine große Zahl von Dokumenten, in denen die Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung von Multimetallcyanidverbindungen als Katalysator beschrieben wird, beispielsweise in DD-A-203 735 und DD-A-203 734 die Herstellung von Polyetherolen unter Verwendung von Zinkhexacyanocobaltat.

Auch die Herstellung der Zinkhexacyanometallate ist bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung dieser Katalysatoren, indem Lösungen von Metallsalzen, wie Zinkchlorid, mit Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallcyanometallaten, wie Kaliumhexacyanocobaltat, umgesetzt werden. Zur entstehenden Fällungssuspension wird in der Regel sofort nach dem Fällungsvorgang eine wasser-

mischbare, Heteroatome enthaltende Komponente als Ligand zugegeben. Diese Komponente kann auch bereits in einer oder in beiden Eduktlösungen vorhanden sein. Diese wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente kann beispielsweise ein Ether, Polyether, Alkohol, Keton oder eine Mischung davon sein. Derartige Verfahren sind beispielsweise in US 3,278,457, US 3,278,458, US 3,278,459, US 3,427,256, US 3,427,334, US 3,404,109, US 3,829,505, US 3,941,849, EP 283,148, EP 385,619, EP 654,302, EP 659,798, EP 665,254, EP 743,093, EP 755,716, US 4,843,054, US 4,877,906, US 5,158,922, US 5,426,081, US 5,470,813, US 5,482,908, US 5,498,583, US 5,523,386, US 5,525,565, US 5,545,601, JP 7,308,583, JP 6,248,068, JP 4,351,632 und US-A-5,545,601 beschrieben.

Die in US 3,427,334 und 3,278,459 beschriebenen Doppelmetallcyanide weisen ein kubisches Kristallsystem auf. Gemäß der Lehre dieser Patente sind derartige Verbindungen ohne Liganden als Katalysatoren für die Anlagerung von Alkylenoxiden inaktiv.

In DD-A-148 957 wird die Herstellung von Zinkhexacyanoiridat und dessen Verwendung als Katalysator bei der Polyetheralkoholherstellung beschrieben. Dabei wird als ein Ausgangsstoff Hexacyanoiridiumsäure verwendet. Diese Säure wird als Feststoff isoliert und in dieser Form eingesetzt.

In EP 862,947 wird die Herstellung von anderen Doppelmetallcyanidkomplexen beschrieben, wobei Hexacyanocobaltsäure bzw. deren wäßrige Lösungen als Edukt verwendet werden. Die gemäß der Lehre von EP 862,947 erzeugten Doppelmetallcyanide weisen eine hohe Reaktivität für die ringöffnende Polymerisation von Alkylenoxiden auf.

Multimetallcyanidkatalysatoren weisen zwar hohe Polymerisationsraten auf, jedoch hat es nicht an Versuchen gefehlt, die katalytische Aktivität der Multimetallcyanidverbindungen weiter zu steigern. Ein Schwerpunkt der Arbeiten auf diesem Gebiet konzentriert sich dabei auf Multimetallcyanidverbindungen, die amorph sind. Die Herstellung solcher Multimetallcyanidverbindungen ist unter anderem in EP 654,302 offenbart. Es konnte aber gezeigt werden, daß sich die Aktivität dieser Katalysatoren durch die Inkorporierung von Polymeren weiter steigern läßt. So beschreibt EP 700,949 Doppelmetallcyanidkomplexe mit gesteigerter Reaktivität, die zwischen 5 und 80 Gewichtsprozent bezogen auf den Katalysator an Polyethern, mit einer Molmasse größer 500 Dalton enthalten. In WO 97/40,086 werden Doppelmetallcyanid-Katalysatoren mit gesteigerter Reaktivität beschrieben, die zwischen 5 und 80 Gew.-% an Polyethern mit Molmassen kleiner 500 Dalton ent-

halten. WO 98/16310 beschreibt Doppelmetallcyanide, die zwischen 2 und 80 Gew.-% an funktionalisierten Polymeren, wobei Polyether ausdrücklich ausgenommen sind, enthalten. Alle in den genannten Dokumenten beschriebenen Katalysatoren sind amorph. In allen drei Dokumenten wird dargelegt, daß ohne die Mitverwendung von Liganden keine Katalysatoren mit ausreichender Aktivität erhalten werden können.

Kristalline Multimetallcyanidverbindungen spielen im Stand der Technik eine wesentlich geringere Rolle. Neben der erwähnten EP 862,947 sind in EP 755,716 aktive kristalline Multimetallcyanidverbindungen beschrieben, die weniger als 0,2 Mol Metallsalz bezogen auf das Mol Multimetallcyanid besitzen.

Allen im Stand der Technik beschriebenen Multimetallcyanidverbindungen ist gemein, daß sie in Gegenwart eines organischen, Heteroatome enthaltenden Stoffes, welcher in der Literatur als organischer Ligand oder organischer Komplexbildner bezeichnet wird, hergestellt oder nachträglich mit diesem behandelt wurden. Ohne diesen organischen Komplexbildner ist gemäß dem bekannten Stand der Technik die katalytische Aktivität der Multimetallcyanidverbindung nicht ausreichend.

Aufgabe der Erfindung war es, auf einfache Weise Multimetallcyanidverbindungen mit hoher katalytischer Aktivität herzustellen, die als Katalysatoren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch ringöffnende Polymerisation von Alkylenoxiden eingesetzt werden können.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß es möglich ist, katalytisch aktive Multimetallcyanidverbindungen herzustellen, indem auf den Einsatz von Liganden verzichtet wird.

Gegenstand der Erfindung sind Multimetallcyanidverbindungen der allgemeinen Formel (I)

$$M^1_a[M^2(CN)_bA_c]_d * e\ M^1_fX_g * h\ H_2O \qquad (I),$$

wobei

M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{3+}, Mo^{4+}, Mo^{6+}, Al^{3+}, V^{5+}, Sr^{2+}, W^{4+}, W^{6+}, Cu^{2+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, V^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} und Mischungen daraus,

M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Rh^{3+}, Ru^{2+}, Ru^{3+}, V^{4+}, V^{5+}, Co^{2+}, Ir^{3+} und Cr^{2+} bedeutet und M^2 verschieden von M^1 ist,

X mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat, insbesondere Formiat, Acetat, Propionat, Oxalat, Nitrat,

A mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat oder Nitrat, insbesondere Cyanid bedeutet, wobei A gleich oder verschieden X sein kann, bedeuten

und a, b, c und d ganze oder gebrochene Zahlen sind, die so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Cyanidverbindung gewährleistet ist, wobei a, b und d größer null und c größer oder gleich null ist,

f und g ganze oder gebrochene Zahlen sind, die so ausgewählt sind, daß die Elektronegativität von $M^1{}_fX_g$ gewährleistet ist,

e eine ganze oder gebrochene Zahl größer null ist, sowie

h eine ganze oder gebrochene Zahl größer oder gleich null ist.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Multimetallcyanidverbindungen der allgemeinen Formel (I)

$$M^1{}_a[M^2(CN)_bA_c]_d * e\ M^1{}_fX_g * h\ H_2O \qquad (I),$$

umfassend die Schritte

a) Hinzufügen einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes der allgemeinen Formel $M^1{}_m(X)_n$, wobei M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{3+}, Mo^{4+}, Mo^{6+}, Al^{3+}, V^{5+}, Sr^{2+}, W^{4+}, W^{6+}, Cu^{2+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, V^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} und Mischungen daraus,

X mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat, insbesondere Formiat,

Acetat, Propionat, Oxalat, Nitrat bedeuten und m und n ganze Zahlen sind, die den Wertigkeiten von M^1 und X genügen,

zu einer wäßrigen Lösung einer Cyanometallat–Verbindung der allgemeinen Formel $H_aM^2(CN)_b(A)_c$, wobei M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Rh^{3+}, Ru^{2+}, Ru^{3+}, V^{4+}, V^{5+}, Co^{2+}, Ir^{3+} und Cr^{2+} bedeutet und M^2 verschieden von M^1 ist,

H Wasserstoff oder ein Metallion, üblicherweise ein Alkalimetall–, Erdalkalimetall– oder ein Ammoniumion bedeutet,

A mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat oder Nitrat, insbesondere Cyanid bedeutet, wobei A gleich oder verschieden X sein kann, und a und b ganze Zahlen größer null und c eine ganze Zahl größer oder gleich null sind, die so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Cyanidverbindung gewährleistet ist,

b) gegebenenfalls Abtrennen der Multimetallcyanidverbindung aus der Suspension.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es vorteilhaft, als Cyanometallat–Verbindung die Säure zu verwenden, da es hierbei nicht zu einem Zwangsanfall eines Salzes als Nebenprodukt kommt. Ferner führt die Verwendung von Cyanometallatsäuren im erfindungsgemäßen Verfahren zu aktiveren Katalysatoren als die Verwendung von Cyanometallatsalzen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbaren Cyanometallat–Wasserstoffsäuren sind in wäßriger Lösung stabil und gut handhabbar. Ihre Herstellung kann beispielsweise, wie in W. Klemm, W. Brandt, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 308, 179 (1961) beschrieben, ausgehend vom Alkalicyanometallat über das Silbercyanometallat zur Cyanometallat–Wasserstoffsäure erfolgen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, ein Alkali– oder Erdalkalicyanometallat mittels eines sauren Ionenaustauschers in eine Cyanometallat–Wasserstoffsäure umzuwandeln, wie beispielsweise in F. Hein, H. Lilie, Z. Anorg. Allg. Chem. 270, 45 (1952), oder A. Ludi, H.U. Güdel, V. Dvorak, Helv. Chim. Acta 50, 2035 (1967) beschrieben. Weitere Möglichkeiten zur Synthese der Cyanometallat–Wasserstoffsäuren finden sich beispielsweise in "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", G. Bauer (Herausgeber), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981. Für eine

technische Herstellung dieser Verbindungen, wie sie für das erfindungsgemäße Verfahren erforderlich ist, ist die Synthese über Ionenaustauscher der vorteilhafteste Weg. Die Cyanometallat-Wasserstoffsäure-Lösungen können nach der Synthese sofort weiterverarbeitet werden, es ist jedoch auch möglich, sie über einen längeren Zeitraum zu lagern. Eine solche Lagerung sollte unter Lichtausschluß erfolgen, um eine Zersetzung der Säure auszuschließen.

Der Anteil der Säure in der Lösung sollte größer 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an Cyanometallat-Komplexen, vorzugsweise größer 90 Gew.-%, insbesondere größer 95 Gew.-%, sein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine wäßrige Lösung einer Cyanometallat-Wasserstoffsäure oder eines Cyanometallat-Salzes mit der wäßrigen Lösung eines Metallsalzes der allgemeinen Formel $M^1_m(X)_n$, wobei die Symbole die oben erläuterte Bedeutung haben, vereinigt. Bevorzugt eingesetzt werden Metallcarboxylate, insbesondere Metallformiate, -acetate oder -propionate. Hierbei wird mit einem stöchiometrischen Überschuß des Metallsalzes gearbeitet. Vorzugsweise wird mit einem molaren Verhältnis des Metallions zur Cyanometallat-Komponente von 1,1 bis 7,0, bevorzugt 1,2 bis 5,0 und besonders bevorzugt von 1,3 bis 3,0 gearbeitet. Es ist vorteilhaft, die Metallsalzlösung vorzulegen und die Cyanometallat-Lösung zuzusetzen, es kann jedoch auch umgekehrt verfahren werden. Während und nach der Vereinigung der Eduktlösungen ist eine gute Durchmischung, beispielsweise durch Rühren, erforderlich.

Die Temperatur bei der Umsetzung beträgt vorzugsweise 20 bis 95°C, besonders bevorzugt 30 bis 80°C und insbesondere 40 bis 60°C. Die aufgewendete Rührenergie liegt vorzugsweise zwischen 0,05 und 4 W/l, insbesondere zwischen 0,3 und 2 W/l. Die Zugabezeit der Metallsalzlösung zur vorgelegten Cyanometalllatlösung oder umgekehrt beträgt vorzugsweise 5 min bis 5 h, insbesondere 15 min bis 2 h.

Der Gehalt der Cyanometallat-Verbindung in der Lösung beträgt 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 10 Gew.-%, der Gehalt der Metallsalzkomponente in der Lösung beträgt 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Multimetallcyanidverbindungen weisen vorzugsweise eine kristalline Struktur auf und können vorzugsweise Röntgenbeugungsmuster zeigen, wobei diese Röntgenbeugungsmuster, wie sie in DE 197 42 978, Fig. 1 bis 4, dagestellt sind, nicht limitierend für die Erfindung sind.

Unter dem Begriff "kristalline Struktur" wird verstanden, daß im Festkörper nicht nur eine Nahordnung, wie beispielsweise eine Anordnung von z.B. 6 C-Atomen um ein Co-Atom herum, sondern auch eine Fernordnung existiert, d.h. man kann eine immer wiederkehrende Einheit, auch als Einheitszelle bezeichnet, definieren, aus der sich der gesamte Festkörper aufbauen läßt. Ist ein Festkörper kristallin, so äußert sich das unter anderem im Röntgenbeugungsdiagramm. Im Röntgendiffraktogramm sieht man "scharfe" Reflexe, deren Intensität deutlich, d.h. mindestens dreimal, größer ist als der des Untergrundes.

Die Primärpartikel der erfindungsgemäßen Multimetallcyanidverbindungen können einen stäbchenförmigen, plättchenförmigen, würfel- oder auch kugelförmigen Habitus aufweisen.

Unter dem Begriff "Primärpartikel" wird der einzelne Kristallit verstanden, wie er z.B. auf den Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen zu sehen ist. Diese Primärpartikel können sich zu Agglomeraten, den so genannten Sekundärpartikeln, zusammenlagern.

Die erfindungsgemäße Multimetallcyanidverbindungen können ein monoklines, troklines, trigonales, tetragonales, hexagonales oder orthorhombisches Kristallsystem aufweisen.

Die gemäß dem oben beschriebenen Verfahren durch Fällung erzeugten Multimetallcyanidverbindungen können dann durch Filtration oder Zentrifugieren von der Fällsuspension abgetrennt werden.

Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß die Multimetallcyanidverbindungen durch Filtration von der Fällsuspension abgetrennt werden, auf der Filtrationseinrichtung gegebenenfalls mit Wasser gewaschen und dann getrocknet werden werden. Die Trocknung erfolgt bei Temperaturen von 30°C bis 100°C, bevorzugt bei 40°C bis 80°C und Drücken von 0,0001 bar bis 1 bar, bevorzugt 0,001 bar bis 0,5 bar. Die Trocknung kann auch durch Anwendung von Mikrowellen, wie z.B. in einem Mikrowellen beheizten Ofen, erfolgen.

Bei einer weiteren Ausführungsform der Herstellung der erfindungsgemäßen Multimetallcyanidverbindungen wird der Filterkuchen nach dem Abtrennen von der Fällsuspension von

der Filtriereinrichtung genommen, in Wasser suspendiert und dann erneut durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt.

Die so erhaltenen pulverförmigen Multimetallcyanidverbindungen werden vorzugsweise durch effizientes Suspendieren im H-funktionellen Starter so fein wie möglich verteilt, um eine möglichst hohe Aktivität des Multimetallcyanid-Katalysators zu erreichen. Solche Methoden zur effizienten Herstellung einer möglichst fein verteilten Suspension sind unter anderem Rühren unter hohen Scherkräften, wie in Homogenisatoren oder Ultraturrax-Geräten, sowie die Verwendung von Dispergiermaschinen, insbesondere Topf- und Rührwerkskugelmühlen, wie Perlmühlen allgemein und solchen mit kleinen Mahlperlen (mit z.B. 0,3 mm Durchmesser), wie die Doppelzylinderperlmühlen (DCP-Super Flow®) von den Draiswerken GmbH, Mannheim, oder die Zentrifugalwirbelbettmühlen (ZWM) von Netzsch Gerätebau GmbH, Selb. Gegebenenfalls können zur Vordispergierung Dissolver eingesetzt werden. Ferner können in geringen Mengen dem Fachmann bekannte Dispergiermittel, wie z.B. Lecithin, Zn-Oleat, Zn-Stearat eingesetzt werden. Ferner sind alle Methoden geeignet, die es erlauben, Pulver möglichst fein in Flüssigkeiten zu Dispergieren.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, nach der Fällung und Abtrennung der Multimetallcyanidverbindung von der Fällsuspension sowie nach dem Waschen der Multimetallcyanidverbindung, entweder auf der Filtriereinrichtung oder extern mit anschließend erneuter Filtration, auf die Trocknung zu verzichten und statt dessen aus der feuchten Multimetallcyanidbverbindung eine Suspension herzustellen. Die Multimetallcyanidverbindung kann dazu in organischen Flüssigkeiten oder Wasser, bevorzugt in Wasser, suspendiert werden. Suspendiert man die ungetrocknete Multimetallcyanidverbindung in organischen Lösungsmitteln, wie Kohlenwasserstoffen, so sind Suspensionen mit Feststoffgehalten kleiner 20 Gew.-% bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Feststoffgehalte kleiner 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt kleiner 5 Gew.-%.

Verwendet man als organische Lösungsmittel Polyether, so können diese Molmassen von 150 bis 6000 Dalton und Funktionalitäten von 1 bis 8 aufweisen. Bevorzugt werden Polyether mit Molmassen von 150 bis 2000 Dalton und Funktionalitäten von 1 bis 3, insbesondere Molmassen von 150 bis 800 Dalton. Bei der Verwendung von Polyethern sind Suspensionen mit Feststoffgehalten kleiner 20 Gew.-% bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Feststoffgehalte kleiner 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt kleiner 5 Gew.-%.

Bevorzugt verwendet werden als organische Flüssigkeiten Polyole, die selbst als H-funktionelle Starter bei der Herstellung von Polyetherpolyolen fungieren, oder solche organische Flüssigkeiten, die einen Dampfdruck größer 0,01bar bei 110°C besitzen. Suspendiert man die ungetrocknete Multimetallcyanidverbindung in Wasser, so sind Suspensionen mit Feststoffgehalten von kleiner 20 Gew.-% und Pasten mit Feststoffgehalten kleiner 60 Gew.-% bevorzugt. Der Wassergehalt in den Pasten und Suspensionen liegt dann über 20 Gew.-%.

Das Dispergieren der getrockneten oder ungetrockneten Multimetallcyanidverbindung kann bei Temperaturen von 10°C bis 150°C, bevorzugt 50°C bis 120°C, erfolgen,

Bei einer speziellen Ausführungsform wird während der Dispergierung von mindestens einer ungetrockneten Multimetallcyanidverbindung in Polyetheralkohol oder einer ähnlich hochsiedenden Flüssigkeit Vakuum und Temperatur angelegt. Unter Vakuum werden sowohl Drücke kleiner 0,05 mbar als auch die Kombination von Drücken kleiner 0,1 bar zusammen mit Inertgasstripping verstanden. Inertgase können Stickstoff, Argon oder Helium sein.

Die Temperatur liegt dabei im Bereich von 10°C bis 150°C, bevorzugt 30°C bis 120°C.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Multimetallcyanid-Katalysatoren sind kristallin und weisen hohe katalytische Aktivitäten auf. Sie eignen sich hervorragend zur Synthese von Polyetherolen mit Funktionalitäten von 1 bis 8, bevorzugt 1 bis 6 und Molmassen von 500 bis 50000, bevorzugt 800 bis 15000, durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen. Die bei diesem Verfahren angewendeten Katalysatorkonzentrationen sind kleiner 1 Gew.-%, bevorzugt kleiner 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 1000 ppm, insbesondere bevorzugt kleiner 500 ppm, speziell bevorzugt kleiner 100 ppm bezogen auf die Gesamtmasse des Polyetherols. Die Herstellung der Polyetherole kann sowohl kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Synthese kann in Suspensions-, Festbett-, Fließbett oder Schwebebettfahrweise erfolgen. Bei Verwendung von Fest-, Fließ- oder Schwebebett werden die erfindungsgemäßen Multimetallcyanidverbindungen auf feste organische oder anorganische Träger auf-, in diese eingebracht oder zu Vollkontakten verformt. Die verwendeten Temperaturen bei der Polyetherolsynthese liegen zwischen 50°C und 200°C, wobei Temperaturen zwischen 90°C und 150°C bevorzugt werden.

Zur Herstellung der Polyetheralkoholen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren können Verbindungen mit mindestens einer Alyklenoxidgruppe, wie zum Beispiel Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan, 1,2-Methyl-2-methylpropan, 1,2-Epoxybutan, 2,3-Epoxybutan, 1,2-Methyl-3-methylbutan, 1,2-Epoxypentan, 1,2-Methyl-3-methylpentan, 1,2-Epoxyhexan, 1,2-Epoxyheptan, 1,2-Epoxyoctan, 1,2-Epoxynonan, 1,2-Epoxydecan, 1,2-Epoxyundecan, 1,2-Epoxydodecan, Styroloxid, 1,2-Epoxycyclopentan,1,2-Epoxycyclohexan, (2,3-Epoxypropyl)benzol, Vinyloxiran, 3-Phenoxy-1,2-epoxypropan, 2,3-Epoxymethylether, 2,3-Epoxylethylether, 2,3-Epoxylisopropylether, 2,3-Epoxyl-1-propanol, (3,4-Epoxybutyl)stearat, 4,5-Epoxypentylacetat, 2,3-Epoxylpropanmethacrylat, 2,3-Epoxylpropanacrylat, Gylcidylbutyrat, Metylglycidat, Ethyl-2,3-epoxybutanoat, 4-(Trimethylsilyl)butan-1,2-epoxid, 4-(Triethylsilyl)butan-1,2-epoxid, 3-(Perfluoromethyl)propenoxid, 3-(Perfluoroethyl)propenoxid, 3-(Perfluorobutyl)propenoxid, 4-(2,3-Epoxypropy)morpholin, 1-(Oxiran-2-ylmethyl)pyrrolidin-2-on, sowie deren beliebige Mischungen untereinander, eingesetzt werden.
Bevorzugt sind Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan, 1,2-Epoxybutan, Styroloxid, Vinyloxiran und deren beliebige Mischungen untereinander, insbesondere Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan, und Mischungen aus Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren für die Multimetallcyanidverbindungen besitzt Vorteile im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen Herstellungsverfahren. Der Verzicht auf einen organischen Liganden führt zu einer deutlichen Materialeinsparung und damit zu niedrigeren Kosten.
Der Verzicht auf einen organischen Liganden, der in der Regel einen gewissen Dampfdruck besitzt und dessen Handhabung erhöhte Anforderungen an die zu verwendenden Apparate stellt, beispielsweise den Einsatz von Druckkesseln, geschlossenen Apparaturen, gekammerten Filterpressen, Vollschutz der Mitarbeiter beim Umgang mit dem Filterkuchen, Absaugung der Gasatmosphäre, erlaubt die Verwendung deutlich einfacherer und damit billigerer Apparate. Dies wirkt sich ebenfalls auf die Herstellkosten aus.
Weiterhin führt ein Verzicht auf einen organischen Liganden zu einer einfacheren Aufarbeitung der Abwässer aus der Katalysatorherstellung, da auf die Belastung mit organischen Komponenten geringer ist. Auch dies führt zu niedrigeren Herstellkosten.

Durch den einfacheren Umgang mit den für den Herstellungsprozeß der erfindungsgemäßen Multimetallcyanidverbindungen notwendigen Edukten ist ferner eine Verkürzung der Herstellungszeit verbunden, was ebenfalls kostensparend wirkt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysatoren weisen überraschenderweise höhere katalytische Aktivitäten auf, als solche, die unter Verwendung von organischem Liganden hergestellt wurden, wobei sich dieser Effekt bei den mittels Cyanometallatsäuren hergestellten Multimetallcyanidverbindungen am stärksten zeigt.

Die Erfindung soll an nachfolgenden Beispielen näher erläutert werden.

Herstellung der Hexacyanocobaltatsäure

7 l stark saurer Ionenaustauscher, der sich in der Natriumform befand (Amberlite® 252 Na, Fa. Rohm & Haas), wurden in eine Austauschersäule (Länge 1m, Volumen 7,7 l) gefüllt. Der Ionenaustauscher wurde anschließend in die H-Form überführt, indem 10 %ige Salzsäure mit einer Geschwindigkeit von 2 Bettvolumen pro Stunde 9 h lang über die Austauschersäule gefahren wurde, bis der Na-Gehalt im Austrag kleiner 1 ppm betrug. Anschließend wurde der Ionenaustauscher mit Wasser neutral gewaschen.
Der regenerierte Ionenaustauscher wurde nun benutzt, um eine im wesentlichen alkalifreie Hexacyanocobaltatsäure herzustellen. Dazu wurde eine 0,24 molare Lösung von Kaliumhexacyanocobaltat in Wasser mit einer Geschwindigkeit von einem Bettvolumen pro Stunde über den Austauscher gefahren. Nach 2,5 Bettvolumen wurde von der Kaliumhexacyanocobaltat-Lösung auf Wasser gewechselt. Die erhaltenen 2,5 Bettvolumen hatten im Mittel einen Gehalt von Hexacyanocobaltatsäure von 4,5 Gew.-% und Alkaligehalte kleiner 1 ppm.
Die für die weiteren Beispiele verwendeten Hexacyanocobaltatsäure-Lösungen wurden entsprechend mit Wasser verdünnt.

Vergleichsbeispiel 1

200 ml einer wäßrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (4,4 Gew.-% $H_3[Co(CN)_6]$, Kalium-Gehalt <1 ppm) wurden auf 40°C temperiert und anschließend unter Rühren (Blattrührer, U=500 min^{-1}) mit einer Lösung von 17,88 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in 60 g Wasser versetzt. Anschließend wurden zur Suspension 35 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 200 ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wurde bei 50°C 16 h im Vakuum getrocknet.

Der feuchte Filterkuchen hatte einen Co-Gehalt von 3,5 Gew.-% und einen Zn-Gehalt von 8,3 Gew.-%, bezogen auf den Filterkuchen. Dies ergibt gemäß der Co- und Zn-Bilanz ein Verhältnis von $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ zu Zinnacetat von 1:1,14.

Beispiel 1

474,9 g einer wäßrigen Zinkacetat-Lösung (13,38 g Zinkacetat-Dihydrat in 150g Wasser gelöst) wurden auf 50°C temperiert. Unter Rühren (Schraubenrührer, Rührenergieeintrag: 1W/l) wurden anschließend innerhalb von 20 min 553 g einer wäßrigen Hexacyanocobaltatsäure-Lösung (Cobaltgehalt: 9 g/l), bezogen auf die Hexacyanocobaltatsäure-Lösung) zu dosiert. Nach vollständiger Dosierung der Hexacyanocobaltatsäure wurde 5 min bei 50°C weitergerührt. Anschließend wurde die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 40°C gesenkt.
Der gefällte Feststoff wurde über eine Druckfilternutsche von der Flüssigkeit abgetrennt und mit Wasser gewaschen.
Der wasserfeuchte Filterkuchen wurde anschließend in soviel Wasser dispergiert, daß eine 5 gew.-%ige Multimetallcyanidsuspension entstand.

Der feuchte Filterkuchen hatte einen Co-Gehalt von 3,6 Gew.-% und einen Zn-Gehalt von 8,1 Gew.-%, bezogen auf den Filterkuchen. Dies ergibt gemäß der Co- und Zn-Bilanz ein Verhältnis von $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ zu Zinnacetat in der Multimetallcyanidverbindung von 1:1,03.

Vergleichsbeispiel 2

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 200 g Polypropylenglykol in den Rührkessel gegeben und mit 250 ppm Katalysator aus Vergleichsbeispiel 1 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und 1 h bei 108°C im Vakuum behandelt.
Bei 115°C wurden anschließend 1 mol Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet. Im Anschluß wurde das restliche Propylenoxid bis zu einer Gesamtmenge von 800 g zudosiert Die Dosierzeit betrug 1,1 Stunden, das Druckmaximum lag bei 3,9 bar absolut. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Vakuumdestillation und Filtration.
Hydroxylzahl: 52 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 516 mPas;
Zn/Co: 6/2 ppm.

Beispiel 2

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 150 g Polypropylenglykol in den Rührkessel gegeben und mit 80 ppm Katalysator aus Beispiel 1 (bez. auf Feststoffgehalt/Endprodukt) versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und 1,25 h bei 127°C im Vakuum behandelt.
Bei 130°C wurden anschließend 1 mol Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet. Im Anschluß wurde das restliche Propylenoxid bis zu einer Gesamtmenge von 620 g zudosiert. Die Dosierzeit betrug 1,5 Stunden, das Druckmaximum lag bei 3,8 bar absolut. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Vakuumdestillation und Filtration.
Hydroxylzahl 55 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 336 mPas;
Zn/Co-Gehalt: 6/2 ppm.

Patentansprüche

1. Multimetallcyanidverbindung, der allgemeinen Formel (I)

$$M^1_a[M^2(CN)_bA_c]_d * e\ M^1_fX_g * h\ H_2O \qquad (I),$$

wobei

M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{3+}, Mo^{4+}, Mo^{6+}, Al^{3+}, V^{5+}, Sr^{2+}, W^{4+}, W^{6+}, Cu^{2+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, V^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} und Mischungen daraus,

M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Rh^{3+}, Ru^{2+}, Ru^{3+}, V^{4+}, V^{5+}, Co^{2+}, Ir^{3+} und Cr^{2+} bedeutet und M^2 verschieden von M^1 ist,

X mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat, insbesondere Formiat, Acetat, Propionat, Oxalat, Nitrat,

A mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat oder Nitrat, insbesondere Cyanid bedeutet, wobei A gleich oder verschieden X sein kann, bedeuten und

a, b, c und d ganze oder gebrochene Zahlen sind, die so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Cyanidverbindung gewährleistet ist, wobei a, b, d größer null und c größer oder gleich null ist,

e eine ganze oder gebrochene Zahl größer oder gleich null ist,

f und g ganze oder gebrochene Zahlen sind, die so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität von $M^1_fX_g$ gewährleistet ist, sowie

h eine ganze oder gebrochene Zahl größer oder gleich null ist.

2. Multimetallcyanidverbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen kristallinen Aufbau hat.

3. Multimetallcyanidverbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein monoklines, triklines, trigonales, tetragonales, hexagonales oder orthorhombisches Kristallsystem aufweist.

4. Verfahren zur Herstellung von Multimetallcyanidverbindungen der allgemeinen Formel (I), umfassend die Schritte

a) Hinzufügen einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes der allgemeinen Formel $M^1_m(X)_n$, wobei

M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{3+}, Mo^{4+}, Mo^{6+}, Al^{3+}, V^{5+}, Sr^{2+}, W^{4+}, W^{6+}, Cu^{2+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, V^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} und Mischungen daraus,

X mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat, insbesondere Formiat, Acetat, Propionat, Oxalat, Nitrat bedeuten und m und n ganze Zahlen sind, die den Wertigkeiten von M^1 und X genügen,

zu einer wäßrigen Lösung einer Cyanometallat-Verbindung der allgemeinen Formel $H_aM^2(CN)_b(A)_c$, wobei M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Rh^{3+}, Ru^{2+}, Ru^{3+}, V^{4+}, V^{5+}, Co^{2+}, Ir^{3+} und Cr^{2+} bedeutet und M^2 verschieden von M^1 ist,

H Wasserstoff oder ein Metallion, üblicherweise ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder ein Ammoniumion bedeutet,

A mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat oder Nitrat, insbesondere Cyanid bedeutet, wobei A gleich oder verschieden X sein kann, und a und b ganze Zahlen größer null und c eine ganze Zahl größer oder gleich null sind, die so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Cyanidverbindung gewährleistet ist,

b) gegebenenfalls Abtrennen der Multimetallcyanidverbindung aus der Suspension.

5. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch ringöffnende Polymerisation von Alkylenoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator mindestens eine Multimetallcyanidverbindung nach Anspruch 1 eingesetzt wird.

6. Polyetherol mit einer Molmasse von 500 bis 50000 Dalton und einer Funktionalität von 1 bis 8, herstellbar nach Anspruch 5.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 00/04572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J27/26 C08G65/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 427 334 A (BELNER ROBERT J) 11 February 1969 (1969-02-11) cited in the application examples	1-3,5
X	DE 197 42 978 A (BASF AG) 1 April 1999 (1999-04-01) cited in the application examples	1-6
X	EP 0 862 947 A (BASF AG) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application examples	1-6

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 August 2000	11/09/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Schwaller, J-M

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 00/04572

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 755 716 A (ARCO CHEM TECH) 29 January 1997 (1997-01-29) cited in the application page 8, line 23 -page 8, line 28	6

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inte ional Application No
PCT/EP 00/04572

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3427334 A	11-02-1969	DE 1495962 A	03-07-1969
		DE 1667068 A	03-06-1971
		FR 1450401 A	28-11-1966
		GB 1063525 A	
		GB 1063526 A	
		NL 6401342 A	17-08-1964
		US 3278458 A	11-10-1966
DE 19742978 A	01-04-1999	WO 9916775 A	08-04-1999
		EP 1021453 A	26-07-2000
EP 0862947 A	09-09-1998	DE 19709031 A	10-09-1998
		CA 2228651 A	06-09-1998
		JP 10277398 A	20-10-1998
EP 0755716 A	29-01-1997	US 5627122 A	06-05-1997
		AU 702299 B	18-02-1999
		AU 6065296 A	30-01-1997
		BR 9603146 A	05-05-1998
		CA 2179946 A	25-01-1997
		CN 1147423 A	16-04-1997
		HU 9602014 A	30-06-1997
		JP 9031185 A	04-02-1997
		US 5780584 A	14-07-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/04572

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J27/26 C08G65/10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J C08G

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 427 334 A (BELNER ROBERT J) 11. Februar 1969 (1969-02-11) in der Anmeldung erwähnt Beispiele ---	1-3,5
X	DE 197 42 978 A (BASF AG) 1. April 1999 (1999-04-01) in der Anmeldung erwähnt Beispiele ---	1-6
X	EP 0 862 947 A (BASF AG) 9. September 1998 (1998-09-09) in der Anmeldung erwähnt Beispiele --- -/--	1-6

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. August 2000	11/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Schwaller, J-M

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 00/04572

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 755 716 A (ARCO CHEM TECH) 29. Januar 1997 (1997-01-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 8, Zeile 23 -Seite 8, Zeile 28	6

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/04572

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3427334 A	11-02-1969	DE 1495962 A	03-07-1969
		DE 1667068 A	03-06-1971
		FR 1450401 A	28-11-1966
		GB 1063525 A	
		GB 1063526 A	
		NL 6401342 A	17-08-1964
		US 3278458 A	11-10-1966
DE 19742978 A	01-04-1999	WO 9916775 A	08-04-1999
		EP 1021453 A	26-07-2000
EP 0862947 A	09-09-1998	DE 19709031 A	10-09-1998
		CA 2228651 A	06-09-1998
		JP 10277398 A	20-10-1998
EP 0755716 A	29-01-1997	US 5627122 A	06-05-1997
		AU 702299 B	18-02-1999
		AU 6065296 A	30-01-1997
		BR 9603146 A	05-05-1998
		CA 2179946 A	25-01-1997
		CN 1147423 A	16-04-1997
		HU 9602014 A	30-06-1997
		JP 9031185 A	04-02-1997
		US 5780584 A	14-07-1998