

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-139456

(P2005-139456A)

(43) 公開日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 65/10

F I

C08G 65/10

テーマコード (参考)

4J005

審査請求 未請求 請求項の数 41 O L 外国語出願 (全 39 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2004-323391 (P2004-323391) | (71) 出願人 | 503349707 |
| (22) 出願日 | 平成16年11月8日 (2004.11.8) | | バイエル・マテリアルサイエンス・リミテッド・ライアビリティ・カンパニー |
| (31) 優先権主張番号 | 10/703928 | | Bayer Material Science LLC |
| (32) 優先日 | 平成15年11月7日 (2003.11.7) | | アメリカ合衆国15205-9741ペンシルベニア州ピッツバーグ、バイエル・ロード100番 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | (74) 代理人 | 100062144 |
| | | | 弁理士 青山 稔 |
| | | (74) 代理人 | 100083356 |
| | | | 弁理士 柴田 康夫 |
| | | (74) 代理人 | 100104592 |
| | | | 弁理士 森住 憲一 |
| 最終頁に続く | | | |

(54) 【発明の名称】 活性DMC触媒のための配位子としての不飽和第3級アルコール

(57) 【要約】

【課題】 向上した活性を有するが高価ではない、不飽和第3級アルコールを錯化配位子として有する活性複金属シアン化物(DMC)触媒を提供する。

【解決手段】 ヘキサニトロメタラート無含有の複金属シアン化物化合物、1種またはそれ以上の不飽和第3級アルコール、および触媒の量を基準に約0～約80質量%の、約200より大きい数平均分子量を有する官能化ポリマーを含む複金属シアン化物(DMC)触媒。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヘキサニトロメタラート無含有の複金属シアン化物化合物、
1 種またはそれ以上の不飽和第 3 級アルコール、および
触媒の量を基準に約 0 ～ 約 80 質量 % の、約 200 より大きい数平均分子量を有する官
能化ポリマー
を含む複金属シアン化物 (DMC) 触媒。

【請求項 2】

複金属シアン化物化合物が、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛である請求項 1 に記載の触媒
。

10

【請求項 3】

1 種またはそれ以上の不飽和第 3 級アルコールが、式 (I) :

【化 1】



〔式中、

20

R^1 は、不飽和炭素原子が (I) のヒドロキシル含有炭素に結合している、少なくとも 1
つの不飽和部位を持つ 2 ～ 20 個の炭素原子を有する基を表し、その中で炭素および水素
以外の原子が存在することができ、

R^2 は、不飽和炭素が (I) のヒドロキシル含有炭素に結合している、少なくとも 1 つの
不飽和部位を持つ 2 ～ 20 個の炭素原子を有する基、またはヒドロキシル含有炭素 (I)
に結合している不飽和部位を持たない 1 ～ 20 個の炭素原子を有する基を表し、その中で
炭素および水素以外の原子が存在することができ、

R^3 は、不飽和炭素が (I) のヒドロキシル含有炭素に結合している、少なくとも 1 つの
不飽和部位を持つ 2 ～ 20 個の炭素原子を有する基、またはヒドロキシル含有炭素 (I)
に結合している不飽和部位を持たない 1 ～ 20 個の炭素原子を有する基を表し、その中で
炭素および水素以外の原子が存在することができる。〕

30

で示される請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 4】

不飽和第 3 級アルコールが、2-メチル-3-ブテン-2-オール (MBE) である請求項
1 に記載の触媒。

【請求項 5】

不飽和第 3 級アルコールが、2-メチル-3-ブチン-2-オール (MBY) である請求項
1 に記載の触媒。

【請求項 6】

官能化ポリマーが、約 1000 ～ 約 10,000 の数平均分子量を有するポリエーテル
ポリオールである請求項 1 に記載の触媒。

40

【請求項 7】

官能化ポリマーが、約 2000 ～ 約 4000 の数平均分子量を有するポリ(オキシプロ
ピレン)ジオールである請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 8】

約 5 ～ 約 80 質量 % の官能化ポリマーを含有する請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 9】

約 10 ～ 約 70 質量 % の官能化ポリマーを含有する請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 10】

約 15 ～ 約 60 質量 % の官能化ポリマーを含有する請求項 1 に記載の触媒。

50

【請求項 1 1】

金属塩水溶液と、
 ヘキサニトロメタラート無含有の金属シアン化物塩水溶液とを
 1 種またはそれ以上の不飽和第 3 級アルコール、および
 約 2 0 0 より大きい数平均分子量を有する官能化ポリマー
 の存在下で反応させることを含む複金属シアン化物 (DMC) 触媒の製造方法であり、
 該 DMC 触媒は、約 0 ~ 約 8 0 質量 % の該ポリマーを含有する方法。

【請求項 1 2】

DMC 触媒が、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛である請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

1 種またはそれ以上の不飽和第 3 級アルコールが、式 (I) :

【化 2】



10

〔式中、

20

R^1 は、不飽和炭素原子が (I) のヒドロキシル含有炭素に結合している、少なくとも 1 つの不飽和部位を持つ 2 ~ 2 0 個の炭素原子を有する基を表し、その中で炭素および水素以外の原子が存在することができ、

R^2 は、不飽和炭素が (I) のヒドロキシル含有炭素に結合している、少なくとも 1 つの不飽和部位を持つ 2 ~ 2 0 個の炭素原子を有する基、またはヒドロキシル含有炭素 (I) に結合している不飽和部位を持たない 1 ~ 2 0 個の炭素原子を有する基を表し、その中で炭素および水素以外の原子が存在することができ、

R^3 は、不飽和炭素が (I) のヒドロキシル含有炭素に結合している、少なくとも 1 つの不飽和部位を持つ 2 ~ 2 0 個の炭素原子を有する基、またはヒドロキシル含有炭素 (I) に結合している不飽和部位を持たない 1 ~ 2 0 個の炭素原子を有する基を表し、その中で炭素および水素以外の原子が存在することができる。〕

30

で示される請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

不飽和第 3 級アルコールが、2-メチル-3-ブテン-2-オール (MBE) である請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

不飽和第 3 級アルコールが、2-メチル-3-ブチン-2-オール (MBY) である請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

官能化ポリマーが、約 2 0 0 ~ 約 1 0 , 0 0 0 の数平均分子量を有するポリエーテルポリオールである請求項 1 1 に記載の方法。

40

【請求項 1 7】

官能化ポリマーが、約 2 0 0 0 ~ 約 4 0 0 0 の数平均分子量を有するポリ(オキシプロピレン)ジオールである請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 8】

DMC 触媒が、約 5 ~ 約 8 0 質量 % の官能化ポリマーを含有する請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 9】

DMC 触媒が、約 1 0 ~ 約 7 0 質量 % の官能化ポリマーを含有する請求項 1 1 に記載の方法。

50

【請求項 20】

D M C 触媒が、約 15 ~ 約 60 質量 % の官能化ポリマーを含有する請求項 11 に記載の方法。

【請求項 21】

金属塩とヘキサニトロメタラート無含有の金属シアン化物塩との水溶液を、該金属塩が金属シアン化物塩の量と比べて過剰量で、1 種またはそれ以上の不飽和第 3 級アルコールの存在下で効率よく混合しながら反応させて、触媒スラリーを製造すること、

触媒スラリーと、約 200 より大きい数平均分子量を有する官能化ポリマーとを組み合わせること、

ポリマー含有固体触媒をスラリーから分離すること、

10

ポリマー含有固体触媒を、追加の不飽和第 3 級アルコールを含有する水溶液で洗浄すること、および

D M C 触媒の量を基準に約 0 ~ 約 80 質量 % のポリマーを含有する複金属シアン化物 (D M C) 触媒を回収すること

を含む複金属シアン化物 (D M C) 触媒の製造方法。

【請求項 22】

複金属シアン化物触媒が、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛である請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

1 種またはそれ以上の不飽和第 3 級アルコールが、式 (I) :

20

【化 3】



〔式中、

R¹ は、不飽和炭素原子が (I) のヒドロキシル含有炭素に結合している、少なくとも 1 つの不飽和部位を持つ 2 ~ 20 個の炭素原子を有する基を表し、その中で炭素および水素以外の原子が存在することができ、

30

R² は、不飽和炭素が (I) のヒドロキシル含有炭素に結合している、少なくとも 1 つの不飽和部位を持つ 2 ~ 20 個の炭素原子を有する基、またはヒドロキシル含有炭素 (I) に結合している不飽和部位を持たない 1 ~ 20 個の炭素原子を有する基を表し、その中で炭素および水素以外の原子が存在することができ、

R³ は、不飽和炭素が (I) のヒドロキシル含有炭素に結合している、少なくとも 1 つの不飽和部位を持つ 2 ~ 20 個の炭素原子を有する基、またはヒドロキシル含有炭素 (I) に結合している不飽和部位を持たない 1 ~ 20 個の炭素原子を有する基を表し、その中で炭素および水素以外の原子が存在することができる。〕

40

で示される請求項 21 に記載の方法。

【請求項 24】

不飽和第 3 級アルコールが、2-メチル-3-ブテン-2-オール (M B E) である請求項 21 に記載の方法。

【請求項 25】

不飽和第 3 級アルコールが、2-メチル-3-ブチン-2-オール (M B Y) である請求項 21 に記載の方法。

【請求項 26】

官能化ポリマーが、約 200 ~ 約 10,000 の数平均分子量を有するポリエーテルポリオールである請求項 21 に記載の方法。

50

【請求項 27】

ポリエーテルが、約 2000 ~ 約 4000 の数平均分子量を有するポリ(オキシプロピレン)ジオールである請求項 21 に記載の方法。

【請求項 28】

触媒スラリーを、低剪断混合によりポリエーテルと組み合わせる請求項 21 に記載の方法。

【請求項 29】

洗浄工程における不飽和第 3 級アルコールの水溶液が、追加のポリマーも含む請求項 21 に記載の方法。

【請求項 30】

洗浄工程後に触媒を、追加の不飽和第 3 級アルコールで再洗浄する請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

不飽和第 3 級アルコールが、さらにポリマーを含む請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

アルキレンオキシドを、活性水素原子を有する出発化合物に重付加することによるポリオール製造方法における、ヘキサニトロメタラート無含有の複金属シアン化物化合物、1 種またはそれ以上の不飽和第 3 級アルコール、および触媒の量を基準に約 0 ~ 約 80 質量%の、約 200 より大きい数平均分子量を有する官能化ポリマーを含む複金属シアン化物(DMC)触媒の存在下で重付加を行うことを含む改良。

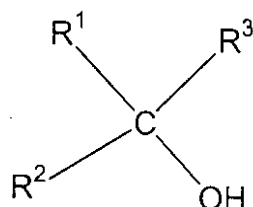
【請求項 33】

DMC 触媒が、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛である請求項 32 に記載の方法。

【請求項 34】

1 種またはそれ以上の不飽和第 3 級アルコールが、式 (I) :

【化 4】



(I)

〔式中、

R¹は、不飽和炭素原子が(I)のヒドロキシル含有炭素に結合している、少なくとも1つの不飽和部位を持つ2 ~ 20個の炭素原子を有する基を表し、その中で炭素および水素以外の原子が存在することができ、

R²は、不飽和炭素が(I)のヒドロキシル含有炭素に結合している、少なくとも1つの不飽和部位を持つ2 ~ 20個の炭素原子を有する基、またはヒドロキシル含有炭素(I)に結合している不飽和部位を持たない1 ~ 20個の炭素原子を有する基を表し、その中で炭素および水素以外の原子が存在することができ、

R³は、不飽和炭素が(I)のヒドロキシル含有炭素に結合している、少なくとも1つの不飽和部位を持つ2 ~ 20個の炭素原子を有する基、またはヒドロキシル含有炭素(I)に結合している不飽和部位を持たない1 ~ 20個の炭素原子を有する基を表し、その中で炭素および水素以外の原子が存在することができる。〕

で示される請求項 32 に記載の方法。

【請求項 35】

不飽和第 3 級アルコールが、2-メチル-3-ブテン-2-オール(MBE)である請求項 32 に記載の方法。

【請求項 36】

不飽和第 3 級アルコールが、2-メチル-3-ブチン-2-オール(MBY)である請求項

32に記載の方法。

【請求項37】

官能化ポリマーが、約200～約10,000の数平均分子量を有するポリエーテルポリオールである請求項32に記載の方法。

【請求項38】

官能化ポリマーが、約2000～約4000の数平均分子量を有するポリ(オキシプロピレン)ジオールである請求項32に記載の方法。

【請求項39】

DMC触媒が、約5～約80質量%の官能化ポリマーを含有する請求項32に記載の方法。

10

【請求項40】

DMC触媒が、約10～約70質量%の官能化ポリマーを含有する請求項32に記載の方法。

【請求項41】

DMC触媒が、約15～約60質量%の官能化ポリマーを含有する請求項32に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

20

本発明は、一般に触媒作用、とりわけ錯化配位子として不飽和第3級アルコールを有する活性複金属シアン化物(DMC)触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

発明の背景

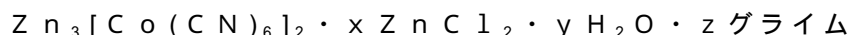
複金属シアン化物(DMC)錯体は、エポキシド重合を触媒するために該技術でよく知られている。アルキレンオキシドを、活性水素原子を有する出発化合物に重付加するための複金属シアン化物(DMC)触媒は、例えば米国特許第3,404,109号、同第3,829,505号、同第3,941,849号および同第5,158,922号に記載されている。これらの活性触媒は、塩基(KOH)触媒作用で製造される類似のポリオールと比べて低い不飽和を有するポリエーテルポリオールを生ずる。DMC触媒を、多くのポリマー生成物を製造するために使用することができ、これらは、ポリエーテル、ポリエステルおよびポリエステルポリオールを含む。DMC触媒で得られるポリエーテルポリオールを加工して、高品位ポリウレタン(例えばエラストマー、フォーム、塗料および接着剤)を形成することができる。

30

【0003】

DMC触媒は、通常、金属塩水溶液と金属シアン化物塩水溶液とを、有機錯化配位子、例えばエーテルの存在下で反応させることによって製造される。典型的な触媒製造では、塩化亜鉛(過剰)とヘキサシアノコバルト酸カリウムとの水溶液が混合され、次いでジメトキシエタン(グライム)が、形成した懸濁液に添加される。触媒を濾過し、グライム水溶液で洗浄した後、式：

40



で示される活性触媒が得られる。

【0004】

General Tire に譲渡されている米国特許第3,404,109号における最初の開示から、DMC触媒の研究に向けられたかなり多くのリサーチが存在している。この特許は、t-ブチルアルコール(TBA)を含むアルコール、エーテル、エステルおよび他の化合物が、活性触媒を得るために錯化剤として要求されると言及しているが、その後の調査は、活性触媒製造のために主としてグライムおよびジグライムのようなエーテルに集中した(米国特許第5,158,922号)。

【0005】

50

t-ブチルアルコールで製造されたDMC触媒（特開平4-145123号公報）が、増大した触媒安定性を示すという発見は、TBAが主たる錯化剤である開発への劇的なシフトを促した。TBAベースDMC触媒の独特の活性は、絶え間なく向上させられている（米国特許第5,470,813号、同第5,482,908号、同第5,712,216号および同第5,783,513号）。従来、他の第3級アルコールで匹敵する結果を達成しようとする努力は、グライムベース系と同様にしか働かないDMC触媒のみを生じた。現時点まで、t-ブチルアルコールによる反応性の増大は独特であると思われていた。なぜなら他の類似するアルコール、例えば第3級アミルアルコールは、かなり減少した反応性を有する触媒を与えていたからである。さらに他の第3級アルコールで製造されたポリオールは、高不飽和 $> 0.15 \text{ meq/g}$ を有し、より多量のこれら活性の少ない触媒を必要とする。

10

【0006】

特許文献は、他の第3級アルコールの錯化配位子としての使用について、相対的に沈黙している。国際公開第01/04182 A1号および米国特許第6,376,645号（両方Dowに譲渡されている。）は、不飽和アルコールをヘキサニトロメタラート変性DMC触媒中における潜在的錯化剤として言及している。しかしながらそのような配位子が使用される実施例は、いずれの参考文献にも提供されておらず、さらに他の種類のDMC触媒中における該配位子の安定性について言及されていない。

【特許文献1】米国特許第3,404,109号

【特許文献2】米国特許第3,829,505号

【特許文献3】米国特許第3,941,849号

20

【特許文献4】米国特許第5,158,922号

【特許文献5】米国特許第3,404,109号

【特許文献6】米国特許第5,158,922号

【特許文献7】特開平4-145123号公報

【特許文献8】米国特許第5,470,813号

【特許文献9】米国特許第5,482,908号

【特許文献10】米国特許第5,712,216号

【特許文献11】米国特許第5,783,513号

【特許文献12】国際公開第01/04182 A1号

【特許文献13】米国特許第6,376,645号

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

当業者は気づいているように、最良の複金属シアン化物（DMC）触媒でさえ、改良することができる。向上した活性を有するより高価ではない触媒は、常に望まれるゴールである。それゆえ該技術において、TBA以外の配位子で製造された、同じまたは良好な活性を有するDMC触媒への要求が存在する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

発明の概要

40

従って本発明は、不飽和第3級アルコールを錯化配位子として有する活性複金属シアン化物（DMC）触媒を提供する。驚くべきことに本発明者は、第3級不飽和アルコール、例えば2-メチル-3-ブテン-2-オール（MBE）を錯化配位子として用いる結果、活性およびそれで製造されるポリオールの不飽和において、該技術のDMC触媒の水準を有する活性および製造されるポリオールに対して、（TBAは使用されないけれども）少なくとも匹敵する触媒が生ずることを見出した。

本発明のこれらおよび他の利点および利益は、本明細書中の以下の発明の詳細な説明から明らかであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

50

図面の簡単な説明

本発明は、図と共に、限定ではなく説明の目的のために記載される。その中で：

図 1 は、配位子として *t*-ブタノールで製造された複金属シアン化物 (DMC) 触媒の赤外 (IR) スペクトルを示し、

図 2 は、配位子として 2-メチル-3-ブテン-2-オール (MBE) で製造された複金属シアン化物 (DMC) 触媒の赤外 (IR) スペクトルを描写する。

【0010】

発明の詳細な説明

本発明は、限定ではなく、説明のために記載される。実施例または他に指示される場合以外は、明細書中の量、割合(%)、官能価などを表す全ての数値は、全ての場合で用語「約」により修正されていると理解されるべきである。

本発明の触媒は、ヘキサニトロメタラート無含有の複金属シアン化物化合物、1種またはそれ以上の不飽和第3級アルコール、および触媒の量を基準に0~80質量%の、200より大きい数平均分子量を有する官能化ポリマーから製造される、複金属シアン化物 (DMC) 触媒である。

【0011】

本発明において有用な複金属シアン化物 (DMC) 化合物は、水溶性金属塩と水溶性金属シアン化物塩との反応生成物である。水溶性金属塩は、好ましくは式： $M(X)_n$ を有し、その中でMは、Zn(II)、Fe(II)、Ni(II)、Mn(II)、Co(II)、Sn(II)、Pb(II)、Fe(III)、Mo(IV)、Mo(VI)、Al(III)、V(V)、V(IV)、Sr(II)、W(IV)、W(VI)、Cu(II)およびCr(III)から選ばれる。より好ましくはMは、Zn(II)、Fe(II)、Co(II)およびNi(II)から選ばれる。式中のXは、好ましくはハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、シアン化物イオン、シュウ酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、カルボン酸イオンおよび硝酸イオンから選ばれるアニオンである。nの値は1~3であり、Mの原子価状態に必ずしも一致する。適当な金属塩の例は、塩化亜鉛、臭化亜鉛、酢酸亜鉛、アセチルアセトン酸亜鉛、安息香酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸鉄(II)、臭化鉄(II)、塩化鉄(II)、塩化コバルト(II)、チオシアン酸コバルト(II)、ギ酸ニッケル(II)、硝酸ニッケル(II)など、およびこれらの混合物を含むが、これらに限定されない。

【0012】

複金属シアン化物化合物を製造するために使用される水溶性のヘキサニトロメタラート無含有の金属シアン化物塩は、好ましくは式： $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$ を有し、その中でM'は、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ir(III)、Ni(II)、Rh(III)、Ru(II)、V(IV)およびV(V)から選ばれる。より好ましくはM'は、Co(II)、Co(III)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(III)、Ir(III)およびNi(II)から選ばれる。水溶性金属シアン化物塩は、これら金属の1種またはそれ以上を含有し得る。式中のYは、アルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンである。Aは、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、シアン化物イオン、シュウ酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオンおよびカルボン酸イオンから選ばれるイオンである。aおよびbの両方は、1またはそれ以上の整数であり、a、bおよびcの電荷合計は、M'の電荷を釣り合わせる。適当な水溶性金属シアン化物塩は、ヘキサシアノコバルト(III)酸カリウム、ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム、ヘキサシアノコバルト(III)酸カルシウム、ヘキサシアノコバルト(III)酸リチウムなどを含むが、これらに限定されない。

【0013】

本発明において使用し得る複金属シアン化物化合物の例は、例えばヘキサシアノコバルト(III)酸亜鉛、ヘキサシアノ鉄(III)酸亜鉛、ヘキサシアノ鉄(II)酸ニッケル、ヘキサシアノコバルト(III)酸コバルトなどを含む。適当な複金属シアン化物錯体のさらなる例は、例えば米国特許第5,158,922号(この教示は、参照することにより本明細書中に組み込

10

20

30

40

50

まれる。)で挙げられている。ヘキサシアノコバルト(III)酸亜鉛が好ましい。

【0014】

本発明は、1種またはそれ以上の不飽和第3級アルコールを錯化配位子として用いる。用語「不飽和」は、本発明において、第3級アルコールのヒドロキシル含有炭素に結合している炭素原子を含むあらゆる種類の不飽和を指すために使用される。本発明において有用な第3級不飽和アルコールを、式：

【化1】



10

により示すことができる。

【0015】

式中、

R^1 は、不飽和炭素原子が(I)のヒドロキシル含有炭素に結合している、少なくとも1つの不飽和部位を持つ2～20個の炭素原子を有する基を表す。炭素および水素以外の原子が存在することができる。 R^1 は芳香族基でもよい。

20

R^2 は、不飽和炭素が(I)のヒドロキシル含有炭素に結合している、少なくとも1つの不飽和部位を持つ2～20個の炭素原子を有する基、またはヒドロキシル含有炭素(I)に結合している不飽和部位を持たない1～20個の炭素原子を有する基を表す。炭素および水素以外の原子が存在することができる。 R^2 は芳香族基でもよい。

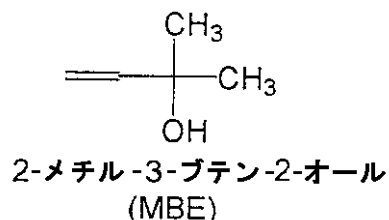
R^3 は、不飽和炭素が(I)のヒドロキシル含有炭素に結合している、少なくとも1つの不飽和部位を持つ2～20個の炭素原子を有する基、またはヒドロキシル含有炭素(I)に結合している不飽和部位を持たない1～20個の炭素原子を有する基を表す。炭素および水素以外の原子が存在することができる。

【0016】

不飽和第3級アルコールの1つ、2-メチル-3-ブテン-2-オール(MBE)の構造は、以下で与えられる：

30

【化2】



【0017】

本発明のDMC触媒は、触媒の量を基準に0～80質量%の、200より大きい数平均分子量を有する官能化ポリマーも含む。官能化ポリマーは、ポリエーテル、ポリアクリレート、ポリアミド、または米国特許第5,714,428号(この全内容は、参照することにより組み込まれる。)に記載されているような他の官能化ポリマーを含む。好ましい触媒は、10～70質量%のポリマーを含む。より好ましい触媒は、15～60質量%のポリマーを含む。少なくとも5質量%のポリマーが、ポリエーテルの不存在下で製造される触媒と比べて触媒活性をかなり向上させるために必要とされ得るが、本発明の範囲内の触媒を、ポリマー無しで製造することができる。ポリマーは、本発明の触媒中に、列挙した値を含めてこれら値のあらゆる組合せの間にわたる量で存在し得る。80質量%を越えるポリマーを含有する触媒は、一般にもはや活性ではなく、それらは、分離および使用するために

40

50

実際的ではない。なぜならそれらは、粉末状固体よりむしろ典型的に粘着性ペーストだからである。

【0018】

本発明において使用するために適当な官能化ポリマーは、環式エーテルの開環重合により製造されるポリエーテル、およびエポキシドポリマー、オキセタンポリマー、テトラヒドロフランポリマーなどを含む。触媒作用のあらゆる方法を、ポリエーテルを製造するために使用することができる。ポリエーテルは、例えばヒドロキシル、アミン、エステル、エーテルなどを含めてあらゆる望ましい末端基を有し得る。好ましいポリエーテルは、1 ~ 8 の平均ヒドロキシル官能価、および 1000 ~ 10,000、より好ましくは 1000 ~ 5000 の範囲内の数平均分子量を有するポリエーテルポリオールである。これらは、通常、活性水素を有する開始剤、および塩基、酸または有機金属触媒（DMC 触媒を含む。）の存在下でエポキシドを重合することにより製造される。有用なポリエーテルポリオールは、単官能性ポリエーテル、ポリ(オキシプロピレン)ポリオール、ポリ(オキシエチレン)ポリオール、EOキャップされたポリ(オキシプロピレン)ポリオール、混合EO-POポリオール、ブチレンオキシドポリマー、エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドとのブチレンオキシドコポリマー、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどを含む。最も好ましいものは、ポリ(オキシプロピレン)ポリオール、特に 2000 ~ 4000 の範囲内の数平均分子量を有するジオールおよびトリオールである。

【0019】

本発明は、エポキシド重合のために有用な DMC 触媒の製造方法も提供する。該方法は、200 より大きい数平均分子量を有するポリマーの存在下で DMC 触媒を製造することを含み、その中で DMC 触媒は、0 ~ 80 質量% のポリマーを含有する。

手短に該方法は、水溶液中において金属塩（過剰）と金属シアン化物塩とを、不飽和第三級アルコールおよび任意にポリマーの存在下で反応させることを含む。十分なポリマーが、含まれる場合、0 ~ 80 質量% のポリマーを含有する DMC 触媒を与えるために使用される。本発明の方法を使用して製造された触媒は、ポリマーの不存在下で製造された類似の触媒と比べて、エポキシド重合に対して増大した活性を有する。

【0020】

本発明の1つの方法において、まず金属塩（例えば塩化亜鉛）と、ヘキサニトロメタラート無含有の金属シアン化物塩（例えばヘキサシアノコバルト酸カリウム）との水溶液が、不飽和第三級アルコールの存在下で効率のよい混合を使用して反応させられ、触媒スラリーを製造する。金属塩は過剰量で使用される。触媒スラリーは、金属塩と金属シアン化物塩との、複金属シアン化物化合物である反応生成物を含有する。過剰の金属塩、水および不飽和第三級アルコールも存在する。それぞれは、ある程度、触媒構造中に組み込まれる。

【0021】

不飽和第三級アルコールを、塩の水溶液のいずれかまたは両方と共に含めることができる、またはそれを、DMC 化合物の析出直後に触媒スラリーに添加することができる。反応体を混合する前に、不飽和第三級アルコールと水溶液のいずれかまたは両方とを予備混合することが好ましい。

金属塩およびヘキサニトロメタラート無含有の金属シアン化物塩の水溶液（またはそれらの DMC 反応生成物）を、触媒の最も活性な形態を生じさせるために、好ましくは不飽和第三級アルコールと効率よく混合することができる。ホモジナイザーまたは高剪断攪拌機を、効率のよい混合を達成するために都合良く用いることができる。

【0022】

第1工程で製造された触媒スラリーを、200 より大きい数平均分子量を有するポリマーと任意に組み合わせることができる。この第2工程は、好ましくは低剪断混合を使用して行われる。非常に効率の良い混合がこの工程で使用されると、混合物は増粘および凝固する傾向があり、これは触媒の分離を面倒にする。さらにその触媒は、しばしば望まれる増大した活性を欠く。

10

20

30

40

50

第3に、ポリマー含有触媒はスラリーから分離される。これは、あらゆる都合の良い手段、例えば濾過、遠心分離などによりなし遂げられる。

【0023】

分離されたポリマー含有触媒を、次いで追加の不飽和第3級アルコールを含有する水溶液で洗浄することができる。好ましくは触媒を不飽和第3級アルコール水溶液中に再スラリー化させ、続く触媒分離工程により、洗浄を行うことができる。この洗浄工程は、不純物を触媒から除去する。好ましくはこの水溶液中で使用される不飽和第3級アルコールの量は、40質量%～70質量%の範囲内である。いくつかのポリマーを、不飽和第3級アルコール水溶液中に含めることも好ましい。洗浄溶液中のポリマー量は、好ましくは2質量%～8質量%の範囲内である。洗浄工程にポリマーを含めることは、一般に触媒活性を増大させる。

10

【0024】

増大した活性を有する触媒を供給するために1回の洗浄工程で充分であるが、1回を超えて触媒を洗浄することが好ましい。引き続きの洗浄は、最初の洗浄の繰返しであり得る。好ましくは引き続きの洗浄は非水性である。即ちそれは、不飽和第3級アルコール、または不飽和第3級アルコールおよびポリマーの混合物のみを含む。

触媒を洗浄した後、減圧(20インチHg～30インチHg)下で、触媒が恒量に達するまで乾燥させることが好ましい。触媒を、40～90の範囲内の温度で乾燥させることができる。

【実施例】

20

【0025】

実施例

本発明は、以下の実施例によりさらに説明されるが、限定されない。

比較例C1

t-ブチルアルコール(TBA)でのDMC化合物の製造

比較の触媒を、米国特許第5,712,216号の実施例13に記載されている手順に従い製造する。

【0026】

実施例2

2-メチル-3-ブテン-2-オール(MBE)でのDMC化合物の製造

30

1Lのバッフル付丸底フラスコに、機械パドル攪拌器、加熱マントルおよび温度計を備え付けた。蒸留水(275g)をフラスコに添加し、次いで工業グレードの塩化亜鉛(27g)を添加した。系のアルカリ分を1.63%のZnOにするために充分な酸化亜鉛を添加した。混合物を400rpmで攪拌し、全ての固体が溶解するまで50に加熱した。次いで2-メチル-3-ブテン-2-オール(「MBE」、46.5g)を溶液に添加し、温度を50で維持した。

【0027】

第2溶液を、蒸留水100g中においてヘキサシアノコバルト酸カリウム(7.4g)で調製した。ヘキサシアノコバルト酸カリウム溶液を、1時間にわたって塩化亜鉛溶液に添加した。添加が完了した後、攪拌を50でさらに60分間続けた。1kジオール(7.9g)、MBE(27.1g)および水(14.9g)の第3溶液を調製し、その60分の終わりにフラスコに添加した。フラスコ内容物をさらに3分攪拌し、その後固体湿潤ケーキを濾過により回収した。フィルターケーキを、ビーカー内において78/22(w/w)MBE/蒸留水の溶液(100g)でホモジナイザーを使用して再懸濁させた。懸濁スラリーを初めの反応容器に戻し、全ての物質を移すために、ビーカーをその78/22溶液(72g)ですすいだ。スラリーを、400rpmおよび50で60分間攪拌した。1kジオール(2.0g)をフラスコに添加し、スラリーを3分間攪拌した。混合物を濾過し、フィルターケーキを、ビーカー内においてMBE(123g)でホモジナイザーを使用して再懸濁させた。懸濁スラリーを初めの反応容器に戻し、全ての物質を移すために、ビーカーをMBE(44g)ですすいだ。スラリーを、400rpmおよび50

40

50

で60分間攪拌した。次いで1 k ジオール (1.0 g) を添加し、混合物をさらに3分間攪拌した。スラリーを濾過し、固体を回収して、減圧オープン内において40 ~ 50 で一晚乾燥させた。最終収量は、乾燥粉末10.4 gであった (Zn = 22.9 %、Co = 10.1 %、Cl = 4.0 %)。

【0028】

実施例3

2-メチル-3-ブチン-2-オール (M B Y) でのDMC化合物の製造

1 L のバッフル付丸底フラスコに、機械パドル攪拌器、加熱マントルおよび温度計を備え付けた。蒸留水 (275 g) をフラスコに添加し、次いで工業グレードの塩化亜鉛 (27 g) を添加した。系のアルカリ分を1.63 %のZnOにするために十分な酸化亜鉛を添加した。混合物を400 rpmで攪拌し、全ての固体が溶解するまで50 に加熱した。次いで2-メチル-3-ブチン-2-オール (「 M B Y 」、45.4 g) を溶液に添加し、温度を50 で維持した。

10

【0029】

第2溶液を、蒸留水100 g中においてヘキサシアノコバルト酸カリウム (7.4 g) で調製した。ヘキサシアノコバルト酸カリウム溶液を、1時間にわたって塩化亜鉛溶液に添加した。添加が完了した後、攪拌を50 でさらに60分間続けた。1 k ジオール (7.9 g)、M B Y (30.81 g) および水 (14.9 g) の第3溶液を調製し、その60分の期間の終わりにフラスコに添加した。フラスコ内容物をさらに3分攪拌し、その後に固体湿潤ケーキを濾過により回収した。フィルターケーキを、ピーカー内において78 / 22 (w / w) M B Y / 蒸留水の溶液 (100 g) でホモジナイザーを使用して再懸濁させた。懸濁スラリーを初めの反応容器に戻し、全ての物質を移すために、ピーカーを78 / 22 溶液 (72 g) ですすいだ。スラリーを、400 rpmおよび50 で60分間攪拌した。1 k ジオール (2.0 g) をフラスコに添加し、スラリーを3分間攪拌した。混合物を濾過し、フィルターケーキを、ピーカー内においてM B Y (123 g) でホモジナイザーを使用して再懸濁させた。懸濁スラリーを初めの反応容器に戻し、全ての物質を移すために、ピーカーをM B Y (44 g) ですすいだ。スラリーを、400 rpmおよび50 で60分間攪拌した。次いで1 k ジオール (1.0 g) を添加し、混合物をさらに3分間攪拌した。スラリーを濾過し、固体を回収して、減圧オープン内において40 ~ 50 で一晚乾燥させた。最終収量は、乾燥粉末11.6 gであった (Zn = 22.2 %、Co = 9.9 %、Cl = 4.2 %)。

20

30

【0030】

比較例C4

t-アミルアルコール (T A A) でのDMC化合物の製造

1 L のバッフル付丸底フラスコに、機械パドル攪拌器、加熱マントルおよび温度計を備え付けた。蒸留水 (275 g) をフラスコに添加し、次いで工業グレードの塩化亜鉛 (38 g) を添加した。系のアルカリ分を1.26 %のZnOにするために十分な酸化亜鉛を添加した。混合物を400 rpmで攪拌し、全ての固体が溶解するまで50 に加熱した。次いでt-アミルアルコール (「 T A A 」、45.4 g) を溶液に添加し、温度を50 で維持した。

40

【0031】

第2溶液を、蒸留水100 g中においてヘキサシアノコバルト酸カリウム (7.4 g) で調製した。ヘキサシアノコバルト酸カリウム溶液を、1時間にわたって塩化亜鉛溶液に添加した。添加が完了した後、攪拌を50 でさらに60分間続けた。1 k ジオール (7.9 g)、T A A (31.5 g) および水 (14.9 g) の第3溶液を調製し、その60分の期間の終わりにフラスコに添加した。フラスコ内容物をさらに3分攪拌し、その後に固体湿潤ケーキを濾過により回収した。フィルターケーキを、ピーカー内において70 / 30 (w / w) T A A / 蒸留水の溶液 (100 g) でホモジナイザーを使用して再懸濁させた。懸濁スラリーを初めの反応容器に戻し、全ての物質を移すために、ピーカーを70 / 30 溶液 (72 g) ですすいだ。スラリーを、400 rpmおよび50 で60分間攪拌

50

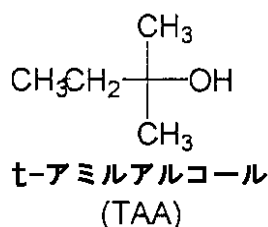
した。1 k ジオール (2 . 0 g) をフラスコに添加し、スラリーを 3 分間攪拌した。混合物を濾過し、フィルターケーキを、ビーカー内において T A A (1 2 3 g) でホモジナイザーを使用して再懸濁させた。懸濁スラリーを初めの反応容器に戻し、全ての物質を移すために、ビーカーを T A A (4 4 g) ですすいだ。スラリーを、4 0 0 r p m および 5 0 で 6 0 分間攪拌した。次いで 1 k ジオール (1 . 0 g) を添加し、混合物をさらに 3 分間攪拌した。スラリーを濾過し、固体を回収して、減圧オープン内において 4 0 ~ 5 0 で一晩乾燥させた。最終収量は、乾燥粉末 1 1 . 6 g であった (Z n = 2 1 . 9 % 、 C o = 9 . 7 % 、 C l = 4 . 2 %) 。

【 0 0 3 2 】

表 1 のデータは、不飽和アルコールで製造された D M C 触媒の、それらの飽和対応物、t-アミルアルコール (T A A) に対して優れた性能を示す。

10

【 化 3 】



【 0 0 3 3 】

不飽和アルコール配位子で製造された両方の触媒 (実施例 2 および実施例 3) は、T A A をベースとする触媒 (比較例 C 4) よりも高いオキシド重合の相対速度を有し、T A A をベースとする触媒で製造されたものよりも低い不飽和を有するポリオールを製造する。

20

【 0 0 3 4 】

【 表 1 】

表 I

| | 比較例 C1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 比較例 C4 |
|----------------|--------|--------|--------|--------|
| 配位子 | TBA | MBE | MBY | TAA |
| 相対速度 | 1.0 | 0.67 | 0.61 | 0.40 |
| OH価 (mg KOH/g) | 28.8 | 28.0 | 29.0 | 29.8 |
| 不飽和 (meq/g) | 0.0047 | 0.0070 | 0.0116 | 0.0163 |
| 粘度 (cKs) | 1150 | 1211 | 1152 | 1186 |

30

【 0 0 3 5 】

不飽和第 3 級アルコールから誘導される触媒はユニークである。なぜならそれらは、通常の飽和第 3 級アルコールでなされない条件下で、アルカリ分を触媒マトリックス中に組み込むと思われるからである。t-アミルアルコール (T A A) から製造された D M C 触媒は、高不飽和を有し、グライム単独と匹敵するプロポキシ化活性を示す。これら触媒についてアルカリ分の組み込みと関係する赤外スペクトルの特徴的なピークは、M B E の 633 cm^{-1} 、M B Y の 639 cm^{-1} および T A A の 643 cm^{-1} である。アルカリ分のピークに対する M B E および M B Y の値は、米国特許第 5,783,513 号に開示されている範囲の外にある。該特許は、塩化亜鉛のアルカリ分を調節することにより製造された活性 D M C 触媒は、その赤外スペクトルにおいて約 642 cm^{-1} でピークを有することを教示している。赤外スペクトルを、配位子として t-ブタノールで製造した複金属シアン化物 (D M C) 触媒について図 1 に、および 2-メチル-3-ブテン-2-オール (M B E) で製造した複金属シアン化物 (D M C) 触媒について図 2 に示す。

40

【 0 0 3 6 】

本発明の上記実施例は、限定ではなく、説明の目的のために提供される。本発明の意図および範囲から外れることなく、本明細書中で記載した実施態様を様々な様式で変更または改定し得ることは、当業者にとって明らかであろう。本発明の範囲は、添付の特許請求

50

の範囲により評価されるべきである。

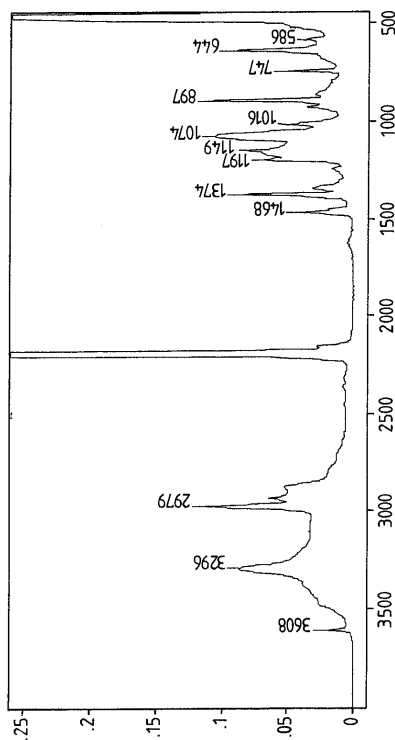
【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 7 】

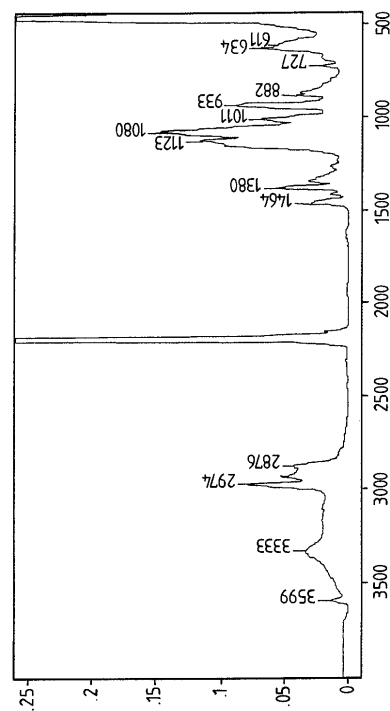
【図 1】配位子として *t*-ブタノールで製造された複金属シアン化物（DMC）触媒の赤外（IR）スペクトルを示す図である。

【図 2】配位子として 2-メチル-3-ブテン-2-オール（MBE）で製造された複金属シアン化物（DMC）触媒の赤外（IR）スペクトルを示す図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 ジョージ・コームズ

アメリカ合衆国 1 5 3 1 7 ペンシルベニア州マクマーレイ、ブレーブ・ラン・ロード 1 0 9 番

Fターム(参考) 4J005 AA04 BB02

【 外国語明細書 】

UNSATURATED TERTIARY ALCOHOLS AS LIGANDS FOR ACTIVE DMC CATALYSTS

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates in general to catalysis, and more specifically, to active double metal cyanide (DMC) catalysts with unsaturated tertiary alcohols as complexing ligands.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Double metal cyanide (DMC) complexes are well known in the art for catalyzing epoxide polymerization. Double metal cyanide (DMC) catalysts for the polyaddition of alkylene oxides to starter compounds, which have active hydrogen atoms, are described, for example, in U.S. Pat. No's. 3,404,109, 3,829,505, 3,941,849 and 5,158,922. These active catalysts yield polyether polyols that have low unsaturation compared to similar polyols made with basic (KOH) catalysis. The DMC catalysts can be used to make many polymer products, including polyether, polyester, and polyetherester polyols. The polyether polyols obtained with DMC catalysts can be processed to form high-grade polyurethanes (e.g., elastomers, foams, coatings and adhesives).

DMC catalysts are usually prepared by the reaction of an aqueous solution of a metal salt with an aqueous solution of a metal cyanide salt in the presence of an organic complexing ligand such as, for example, an ether. In a typical catalyst preparation, aqueous solutions of zinc chloride (in excess) and potassium hexacyanocobaltate are mixed, and dimethoxyethane (glyme) is subsequently added to the formed suspension. After filtration and washing of the catalyst with aqueous glyme solution, an active catalyst of formula:



is obtained.

- 2 -

There has been a great deal of research devoted to the study of DMC catalysts since the original disclosure in U.S. Pat. No. 3,404,109, assigned to General Tire. Although this patent mentions that alcohols, including tert-butyl alcohol (TBA), ethers, esters, and other compounds are required as complexing agents to obtain active catalysts, subsequent investigations focused primarily on ethers such as glyme and diglyme for active catalyst preparations (U.S. 5,158,922).

The discovery that DMC catalysts made with tert-butyl alcohol (Japanese Kokai H4-145123) exhibited enhanced catalytic stability prompted a dramatic shift toward developments where TBA was the primary complexing ligand. The unique activity of TBA-based DMC catalysts has been continuously improving (U.S. Pat. Nos. 5,470,813; 5,482,908; 5,712,216; 5,783,513). Heretofore, efforts to achieve comparable results with other tertiary alcohols have only yielded DMC catalysts that perform similarly to glyme-based systems. Until the present time, it appeared that the enhancement in reactivity by t-butyl alcohol is unique because other similar alcohols such as tertiary amyl alcohol gave catalysts with a significantly diminished reactivity. In addition, polyols made with other tertiary alcohols have high unsaturation >0.15 meq/g and require larger amounts of these less active catalysts.

The patent literature is relatively silent as to the use of other tertiary alcohols as complexing ligands. WO 01/04182 A1 and U.S. Pat. No. 6,376,645, both assigned to Dow, mention unsaturated alcohols as a potential complexing agent in a hexanitrometallate modified DMC catalyst. However, no examples are provided in either reference where such a ligand is used and further, no mention is made of the suitability of the ligand in other types of DMC catalysts.

As those skilled in the art are aware, even the best double metal cyanide (DMC) catalysts can be improved. Less expensive catalysts with increased activity always remain a desired goal. Therefore, a need exists

- 3 -

in the art for a DMC catalyst made with a ligand other than TBA that has the same or better activity.

SUMMARY OF THE INVENTION

Accordingly, the present invention provides active double metal cyanide (DMC) catalysts with unsaturated tertiary alcohols as complexing ligands. Surprisingly, the inventor has found that employing tertiary unsaturated alcohols, such as 2-methyl-3-butene-2-ol (MBE), as complexing agents results in catalysts that are at least comparable (even though no TBA is used) in activity and unsaturation of the polyols produced therewith to the activity and polyols produced with the state of the art DMC catalysts.

These and other advantages and benefits of the present invention will be apparent from the Detailed Description of the Invention herein below.

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

The present invention will now be described for purposes of illustration and not limitation in conjunction with the figures, wherein:

Figure 1 shows an infrared (IR) spectrum of a double metal cyanide (DMC) catalyst made with tert.-butanol as ligand; and

Figure 2 depicts an infrared (IR) spectrum of a double metal cyanide (DMC) catalyst made with 2-methyl-3-butene-2-ol (MBE) as the ligand.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention will now be described for purposes of illustration and not limitation. Except in the operating examples, or where otherwise indicated, all numbers expressing quantities, percentages, functionalities and so forth in the specification are to be understood as being modified in all instances by the term "about."

- 4 -

The catalysts of the present invention are double metal cyanide (DMC) catalysts made from a non-hexanitrometallate containing double metal cyanide compound, one or more unsaturated tertiary alcohols and from 0 to 80 wt.%, based on the amount of catalyst, of a functionalized polymer having a number average molecular weight greater than 200.

Double metal cyanide (DMC) compounds useful in the present invention are the reaction products of a water-soluble metal salt and a water-soluble metal cyanide salt. The water-soluble metal salt preferably has the formula $M(X)_n$ in which M is chosen from Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II), and Cr(III). More preferably, M is chosen from Zn(II), Fe(II), Co(II), and Ni(II). In the formula, X is preferably an anion chosen from halide, hydroxide, sulfate, carbonate, cyanide, oxalate, thiocyanate, isocyanate, isothiocyanate, carboxylate, and nitrate. The value of n is from 1 to 3 and satisfies the valency state of M. Examples of suitable metal salts include, but are not limited to, zinc chloride, zinc bromide, zinc acetate, zinc acetylacetonate, zinc benzoate, zinc nitrate, iron(II) sulfate, iron(II) bromide, cobalt(II) chloride, cobalt(II) thiocyanate, nickel(II) formate, nickel(II) nitrate, and the like, and mixtures thereof.

The water-soluble non-hexanitrometallate containing metal cyanide salts used to make the double metal cyanide compounds preferably have the formula $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$ in which M' is chosen from Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV), and V(V). More preferably, M' is chosen from Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III), and Ni(II). The water-soluble metal cyanide salt can contain one or more of these metals. In the formula, Y is an alkali metal ion or alkaline earth metal ion. A is an ion chosen from halide, hydroxide, sulfate, carbonate, cyanide, oxalate, thiocyanate, isocyanate, isothiocyanate, and carboxylate. Both a and b are integers greater than or equal to 1; the sum of the charges of a, b, and c balances the charge of M'. Suitable water-soluble metal cyanide salts include, but are not limited

- 5 -

to, potassium hexacyanocobaltate (III), potassium hexacyanoferrate(II), potassium hexacyanoferrate(III), calcium hexacyanocobaltate(III), lithium hexacyanocobaltate(III), and the like.

Examples of double metal cyanide compounds that can be used in the invention include, for example, zinc hexacyanocobaltate (III), zinc hexacyanoferrate(III), nickel hexacyanoferrate(II), cobalt hexacyanocobaltate(III), and the like. Further examples of suitable double metal cyanide complexes are listed in U.S. Pat. No. 5,158,922, the teachings of which are incorporated herein by reference. Zinc hexacyanocobaltate (III) is preferred.

The present invention employs one or more unsaturated tertiary alcohols as the complexing ligand. The term unsaturated is used herein to refer to any kind of unsaturation involving a carbon atom attached to the hydroxyl-bearing carbon of a tertiary alcohol. The tertiary unsaturated alcohols useful in the present invention may be designated by the formula (I)



wherein

R^1 represents a group containing from two to twenty carbon atoms having at least one site of unsaturation, where an unsaturated carbon atom is attached to the hydroxyl-bearing carbon of (I). Atoms other than carbon and hydrogen may be present. R^1 may be an aromatic group.

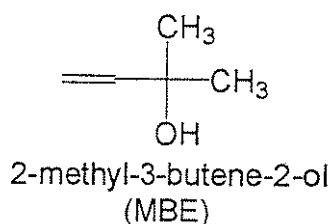
R^2 represents a group containing from two to twenty carbon atoms having at least one site of unsaturation, where an unsaturated carbon is attached to the hydroxyl-bearing carbon of (I) or one to twenty carbon atoms free of any sites of unsaturation attached to the hydroxyl-bearing

- 6 -

carbon (I). Atoms other than carbon and hydrogen may be present. R^2 may be an aromatic group.

R^3 represents a group containing from two to twenty carbon atoms having at least one site of unsaturation, where an unsaturated carbon is attached to the hydroxyl-bearing carbon of (I) or one to twenty carbon atoms free of any sites of unsaturation attached to the hydroxyl-bearing carbon (I). Atoms other than carbon and hydrogen may be present.

The structure of one such unsaturated tertiary alcohol, 2-methyl-3-butene-2-ol (MBE), is given below:



The DMC catalysts of the invention also include from zero to 80 wt.%, based on amount of catalyst, of a functionalized polymer having a number average molecular weight greater than 200. Functionalized polymers include polyethers, polyacrylates, polyamides, or other functionalized polymers such as described in U.S. Pat. No. 5,714,428, the entire contents of which is herein incorporated by reference thereto. Preferred catalysts include from 10 to 70 wt.% of the polymer; more preferred catalysts include from 15 to 60 wt.% of the polymer. Although at least 5 wt.% of the polymer may be needed to significantly improve the catalyst activity compared with a catalyst made in the absence of the polyether, catalysts within the scope of the invention may be made without any polymer. The polymer may be present in the catalyst of the present invention in an amount ranging between any combination of these values, inclusive of the recited values. Catalysts that contain more than 80 wt.% of the polymer generally are no more active, and they are impractical to

- 7 -

isolate and use because they are typically sticky pastes rather than powdery solids.

Suitable functionalized polymers for use in the present invention include polyethers produced by ring-opening polymerization of cyclic ethers, and epoxide polymers, oxetane polymers, tetrahydrofuran polymers, and the like. Any method of catalysis may be used to make the polyethers. The polyethers can have any desired end groups, including, for example, hydroxyl, amine, ester, ether, or the like. Preferred polyethers are polyether polyols having average hydroxyl functionalities from 1 to 8 and number average molecular weights within the range of 1000 to 10,000, more preferably from 1000 to 5000. These are usually made by polymerizing epoxides in the presence of active hydrogen-containing initiators and basic, acidic, or organometallic catalysts (including DMC catalysts). Useful polyether polyols include monofunctional polyethers, poly(oxypropylene) polyols, poly(oxyethylene) polyols, EO-capped poly(oxypropylene) polyols, mixed EO-PO polyols, butylene oxide polymers, butylene oxide copolymers with ethylene oxide and/or propylene oxide, polytetramethylene ether glycols, and the like. Most preferred are poly(oxypropylene) polyols, particularly diols and triols having number average molecular weights within the range of 2000 to 4000.

The present invention also provides a method for preparing DMC catalysts useful for epoxide polymerization. The method involves preparing a DMC catalyst in the presence of a polymer having a number average molecular weight greater than 200, wherein the DMC catalyst contains from 0 to 80 wt.% of the polymer.

Briefly, the method involves reacting, in an aqueous solution, a metal salt (excess) and a metal cyanide salt in the presence of unsaturated tertiary alcohol and optionally polymer. Where included, enough of the polymer is used to give a DMC catalyst that contains from 0 to 80 wt.% of the polymer. Catalysts made using the method of the

- 8 -

invention have enhanced activity for epoxide polymerization compared with similar catalysts prepared in the absence of the polymer.

In one method of the invention, aqueous solutions of a metal salt (such as zinc chloride) and a non-hexanitrometallate containing metal cyanide salt (such as potassium hexacyanocobaltate) are first reacted in the presence of unsaturated tertiary alcohol using efficient mixing to produce a catalyst slurry. The metal salt is used in excess. The catalyst slurry contains the reaction product of the metal salt and metal cyanide salt, which is the double metal cyanide compound. Also present are excess metal salt, water, and unsaturated tertiary alcohol; each is incorporated to some extent in the catalyst structure.

The unsaturated tertiary alcohol may be included with either or both of the aqueous salt solutions or it may be added to the catalyst slurry immediately following precipitation of the DMC compound. It is preferred to pre-mix the unsaturated tertiary alcohol with either aqueous solution, or both, before combining the reactants.

The aqueous metal salt and non-hexanitrometallate containing metal cyanide salt solutions (or their DMC reaction product) preferably may be mixed efficiently with the unsaturated tertiary alcohol to produce the most active form of the catalyst. A homogenizer or high-shear stirrer may conveniently be utilized to achieve efficient mixing.

The catalyst slurry produced in the first step may optionally be combined with a polymer having a number average molecular weight greater than 200. This second step is preferably performed using low-shear mixing. If very efficient mixing is used in this step, the mixture tends to thicken and coagulate, which complicates isolation of the catalyst. In addition, the catalyst often lacks the desired enhanced activity.

Third, the polymer-containing catalyst is isolated from the catalyst slurry. This is accomplished by any convenient means, such as filtration, centrifugation, or the like.

- 9 -

The isolated polymer-containing catalyst may then be washed with an aqueous solution that contains additional saturated tertiary alcohol. Washing may preferably be accomplished by reslurrying the catalyst in the aqueous solution of unsaturated tertiary alcohol, followed by a catalyst isolation step. This washing step removes impurities from the catalyst. Preferably, the amount of unsaturated tertiary alcohol used in this aqueous solution is within the range of 40 wt.% to 70 wt.%. It is also preferred to include some polymer in the aqueous solution of unsaturated tertiary alcohol. The amount of polymer in the wash solution is preferably within the range of 2 wt.% to 8 wt.%. Including a polymer in the wash step generally enhances catalyst activity.

Although a single washing step suffices to give a catalyst with enhanced activity, it is preferred to wash the catalyst more than once. The subsequent wash can be a repeat of the first wash. Preferably, the subsequent wash is non-aqueous, i.e., it includes only the unsaturated tertiary alcohol or a mixture of the unsaturated tertiary alcohol and polymer.

After the catalyst has been washed, it is preferred to dry it under vacuum (26 in. Hg to 30 in. Hg) until the catalyst reaches a constant weight. The catalyst can be dried at temperatures within the range of 40°C to 90°C.

EXAMPLES

The present invention is further illustrated, but is not to be limited, by the following examples.

Comparative Example C1

Preparation of DMC Compound with tert-butyl alcohol (TBA)

The comparative catalyst is made in accordance with the procedures described in Example 13 of U.S. Patent 5,712,216.

- 10 -

Example 2Preparation of DMC Compound with 2-methyl-3-butene-2-ol (MBE)

A 1L baffled round bottom flask was equipped with a mechanical paddle stirrer, heating mantle, and a thermometer. Distilled water (275 g) was added to the flask followed by of technical grade zinc chloride (27 g). Sufficient zinc oxide was added to bring the alkalinity of the system to 1.63% ZnO. The mixture was stirred at 400 rpm and heated to 50°C until all of the solid dissolved. Then, 2-methyl-3-butene-2-ol ("MBE", 46.5 g) was added to the solution and the temperature was maintained at 50°C.

A second solution was prepared with potassium hexacyanocobaltate (7.4 g) in 100 grams of distilled water. The potassium hexacyanocobaltate solution was added to the zinc chloride solution over a one-hour period. After addition was complete, stirring was continued for an additional 60 minutes at 50°C. A third solution of 1k diol (7.9 g), MBE (27.1 g), and water (14.9 g) was prepared and added to the flask at the end of the 60 minutes. The flask contents were stirred for an additional 3 minutes before the solid wet cake was collected by filtration. The filter cake was resuspended in a beaker with 78/22 (w/w) MBE/distilled water solution (100 g) using a homogenizer. The suspended slurry was transferred back to the initial reaction vessel and the beaker was rinsed with the 78/22 solution (72 g) to transfer all of the material. The slurry was stirred for 60 minutes at 400 rpm and 50°C. A 1k diol (2.0 g) was added to the flask and the slurry was stirred for 3 minutes. The mixture was filtered and the filter cake was resuspended in a beaker with MBE (123 g) using a homogenizer. The suspended slurry was transferred back to the initial reaction vessel and the beaker was rinsed with MBE (44 g) to transfer all of the material. The slurry was stirred for 60 minutes at 400 rpm and 50°C. Then a 1k diol (1.0 g) was added and the mixture was stirred for 3 more minutes. The slurry was filtered and the solids were collected to dry in a vacuum oven overnight at 40°C to 50°C. Final yield was 10.4 grams of dry powder. (Zn =22.9%, Co = 10.1%, Cl = 4.0%)

Example 3

Preparation of DMC Compound with 2-Methyl-3-butyn-2-ol (MBY)

A 1L baffled round bottom flask was equipped with a mechanical paddle stirrer, heating mantle, and a thermometer. Distilled water (275 g) was added to the flask followed by technical grade zinc chloride (27 g). Sufficient zinc oxide was added to bring the alkalinity of the system to 1.63% ZnO. The mixture was stirred at 400 rpm and heated to 50°C until all of the solid dissolved. Then, 2-methyl-3-butyn-2-ol ("MBY", 45.4 g) was added to the solution and the temperature was maintained at 50°C.

A second solution was prepared with potassium hexacyanocobaltate (7.4 g) in distilled water (100 g). The potassium hexacyanocobaltate solution was added to the zinc chloride solution over a one hour period. After addition was completed, stirring was continued for an additional 60 minutes at 50°C. A third solution of 1k diol (7.9 g), MBY (30.8 g), and water (14.9 g) was prepared and added to the flask at the end of the 60 minute period. The flask contents were stirred for an additional 3 minutes before the solid wet cake was collected by filtration. The filter cake was resuspended in a beaker with 78/22 (w/w) MBY/distilled water solution (100 g) using a homogenizer. The suspended slurry was transferred back to the initial reaction vessel and the beaker was rinsed with 78/22 solution (72 g) to transfer all material. The slurry was stirred for 60 minutes at 400 rpm and 50°C. A 1k diol (2.0 g) was added to the flask and the slurry was stirred for 3 minutes. The mixture was filtered and the filter cake was resuspended in a beaker with the MBY (123 g) using a homogenizer. The suspended slurry was transferred back to the initial reaction vessel and the beaker was rinsed with MBY (44 g) to transfer all of the material. The slurry was stirred for 60 minutes at 400 rpm and 50°C. Then, 1k diol (1.0 g) was added and the mixture was stirred for 3 more minutes. The slurry was filtered and the solids were

- 12 -

collected to dry in a vacuum oven overnight at 40°C to 50°C. Final yield was 11.6 grams of dry powder. (Zn =22.2%, Co = 9.9%, Cl = 4.2%)

Comparative Example C4

Preparation of DMC Compound with tert-amyl alcohol (TAA)

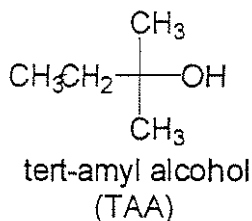
A 1L baffled round bottom flask was equipped with a mechanical paddle stirrer, heating mantle, and a thermometer. Distilled water (275 grams) was added to the flask followed by technical grade zinc chloride (38 g). Sufficient zinc oxide was added to bring the alkalinity of the system to 1.26% ZnO. The mixture was stirred at 400 rpm and heated to 50°C until all of the solid dissolved. Then, tert-amyl alcohol ("TAA", 45.4 g) was added to the solution and the temperature was maintained at 50°C.

A second solution was prepared with potassium hexacyanocobaltate (7.4 g) in distilled water (100 g). The potassium hexacyanocobaltate solution was added to the zinc chloride solution over a one hour period. After addition was completed, stirring was continued for an additional 60 minutes at 50°C. A third solution of 1k diol (7.9 g), TAA (31.5 g), and water (14.9 g) was prepared and added to the flask at the end of the 60 minute period. The flask contents were stirred for an additional 3 minutes before the solid wet cake was collected by filtration. The filter cake was resuspended in a beaker with 70/30 (w/w) TAA/distilled water solution (100 g) using a homogenizer. The suspended slurry was transferred back to the initial reaction vessel and the beaker was rinsed with 70/30 solution (72 g) to transfer all of the material. The slurry was stirred for 60 minutes at 400 rpm and 50°C. A 1k diol (2.0 g) was added to the flask and the slurry was stirred for 3 minutes. The mixture was filtered and the filter cake was resuspended in a beaker with TAA (123 g) using a homogenizer. The suspended slurry was transferred back to the initial reaction vessel and the beaker was rinsed with TAA (44 g) to transfer all of the material. The slurry was stirred for 60 minutes at 400 rpm and 50°C. Then, 1k diol (1.0 g) was added and the mixture was stirred for 3 more

- 13 -

minutes. The slurry was filtered and the solids were collected to dry in a vacuum oven overnight at 40°C to 50°C. Final yield was 11.6 grams of dry powder. (Zn =21.9%, Co = 9.7%, Cl = 4.2%)

The data in Table I illustrate the superior performance of DMC catalysts made with unsaturated alcohols relative to their saturated counterpart, tert-amyl alcohol (TAA).



Both catalysts made with unsaturated alcohol ligands (Ex. 2 and Ex. 3) have a higher relative rate of oxide polymerization than the catalyst based on TAA (Ex. C4) and produce polyols with less unsaturation than those produced with the catalyst based on TAA.

Table I

| | Ex. C1 | Ex. 2 | Ex.3 | Ex.C4 |
|-----------------------------|---------------|--------------|-------------|--------------|
| Ligand | TBA | MBE | MBY | TAA |
| Relative Rate | 1.0 | 0.67 | 0.61 | 0.40 |
| OH# (mg KOH/g) | 28.8 | 28.0 | 29.0 | 29.8 |
| Unsaturation (meq/g) | 0.0047 | 0.0070 | 0.0116 | 0.0163 |
| Viscosity (cks) | 1150 | 1211 | 1152 | 1186 |

Catalysts derived from unsaturated tertiary alcohols are unique because they appear to incorporate alkalinity in the catalyst matrix under conditions where conventional saturated tertiary alcohols do not. DMC catalysts prepared from tert-amyl alcohol (TAA) exhibit propoxylation activity comparable to glyme along with high unsaturation. The characteristic peaks in the infrared spectrum associated with alkalinity incorporation for these catalysts are: MBE at 633 cm⁻¹, MBY at 639 cm⁻¹, and TAA at 643 cm⁻¹. MBE and MBY values for the alkalinity peak are outside the range disclosed in U.S Pat. No. 5,783,513 which teaches active DMC catalysts prepared by controlling zinc chloride alkalinity have

- 14 -

peak at about 642 cm^{-1} in their infrared spectrum. Infrared spectra are shown in Figure 1 for a double metal cyanide (DMC) catalyst made with tert.-butanol as ligand and Figure 2 for a double metal cyanide (DMC) catalyst made with 2-methyl-3-butene-2-ol (MBE).

The foregoing examples of the present invention are offered for the purpose of illustration and not limitation. It will be apparent to those skilled in the art that the embodiments described herein may be modified or revised in various ways without departing from the spirit and scope of the invention. The scope of the invention is to be measured by the appended claims.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A double metal cyanide (DMC) catalyst comprising:
a non-hexanitrometallate containing double metal cyanide compound;
one or more unsaturated tertiary alcohols; and
about 0 to about 80 wt.%, based on the amount of catalyst, of a functionalized polymer having a number average molecular weight greater than about 200.
2. The catalyst according to Claim 1, wherein the double metal cyanide compound is a zinc hexacyanocobaltate.
3. The catalyst according to Claim 1, wherein the one or more unsaturated tertiary alcohols are of the formula (I),



wherein

- R^1 represents a group containing from two to twenty carbon atoms with at least one site of unsaturation, where an unsaturated carbon atom is attached to the hydroxyl-bearing carbon of (I) and wherein atoms other than carbon and hydrogen may be present,
- R^2 represents a group containing from two to twenty carbon atoms with at least one site of unsaturation where an unsaturated carbon is attached to the hydroxyl-bearing carbon of (I) or one to twenty carbon atoms free of any sites of unsaturation attached to the hydroxyl-bearing carbon (I)

- 16 -

and wherein atoms other than carbon and hydrogen may be present,

R^3 represents a group containing from two to twenty carbon atoms with at least one site of unsaturation where an unsaturated carbon is attached to the hydroxyl-bearing carbon of (I) or one to twenty carbon atoms free of any sites of unsaturation attached to the hydroxyl-bearing carbon (I) and wherein atoms other than carbon and hydrogen may be present.

4. The catalyst according to Claim 1, wherein the unsaturated tertiary alcohol is 2-methyl-3-butene-2-ol (MBE).
5. The catalyst according to Claim 1, wherein the unsaturated tertiary alcohol is 2-methyl-3-buten-2-ol (MBY).
6. The catalyst according to Claim 1, wherein the functionalized polymer is a polyether polyol having a number average molecular weight of about 1000 to about 10,000.
7. The catalyst according to Claim 1, wherein the functionalized polymer is a poly(oxypropylene) diol having a number average molecular weight of about 2000 to about 4000.
8. The catalyst according to Claim 1 containing about 5 to about 80 wt.% of the functionalized polymer.
9. The catalyst according to Claim 1 containing about 10 to about 70 wt.% of the functionalized polymer.

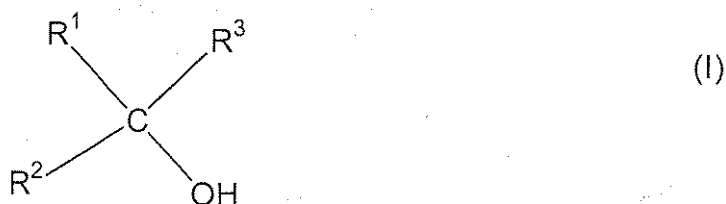
- 17 -

10. The catalyst according to Claim 1 containing about 15 to about 60 wt.% of the functionalized polymer.

11. A method of preparing a double metal cyanide (DMC) catalyst comprising reacting
an aqueous solution of a metal salt, and
an aqueous solution of a non-hexanitrometallate containing metal cyanide salt,
in the presence of
one or more unsaturated tertiary alcohols, and
a functionalized polymer having a number average molecular weight greater than about 200,
wherein the DMC catalyst contains from about 0 to about 80 wt.% of the polymer.

12. The method according to Claim 11, wherein the DMC catalyst is a zinc hexacyanocobaltate.

13. The method according to Claim 11, wherein the one or more unsaturated tertiary alcohols are of the formula (I),



wherein

R¹ represents a group containing from two to twenty carbon atoms with at least one site of unsaturation where an unsaturated carbon atom is attached to the hydroxyl-bearing carbon of (I) and wherein atoms other than carbon and hydrogen may be present,

- 18 -

R^2 represents a group containing from two to twenty carbon atoms with at least one site of unsaturation where an unsaturated carbon is attached to the hydroxyl-bearing carbon of (I) or one to twenty carbon atoms free of any sites of unsaturation attached to the hydroxyl-bearing carbon (I) and wherein atoms other than carbon and hydrogen may be present,

R^3 represents a group containing from two to twenty carbon atoms with at least one site of unsaturation where an unsaturated carbon is attached to the hydroxyl-bearing carbon of (I) or one to twenty carbon atoms free of any sites of unsaturation attached to the hydroxyl-bearing carbon (I) and wherein atoms other than carbon and hydrogen may be present.

14. The method according to Claim 11, wherein the unsaturated tertiary alcohol is 2-methyl-3-butene-2-ol (MBE).

15. The method according to Claim 11, wherein the unsaturated tertiary alcohol is 2-methyl-3-butyne-2-ol (MBY).

16. The method according to Claim 11, wherein the functionalized polymer is a polyether polyol having a number average molecular weight of about 200 to about 10,000.

17. The method according to Claim 11, wherein the functionalized polymer is a poly(oxypropylene) diol having a number average molecular weight of about 2000 to about 4000.

18. The method according to Claim 11, wherein the DMC catalyst contains about 5 to about 80 wt.% of the functionalized polymer.

- 19 -

19. The method according to Claim 11, wherein the DMC catalyst contains about 10 to about 70 wt.% of the functionalized polymer.

20. The method according to Claim 11, wherein the DMC catalyst contains about 15 to about 60 wt.% of the functionalized polymer.

21. A method of preparing a double metal cyanide (DMC) catalyst, said method comprising:

reacting aqueous solutions of a metal salt and a non-

hexanitrometallate containing metal cyanide salt, said metal salt being in excess compared with the amount of metal cyanide salt, in the presence of one or more unsaturated tertiary alcohols with efficient mixing to produce a catalyst slurry;

combining the catalyst slurry with a functionalized polymer having a number average molecular weight greater than about 200;

isolating a polymer-containing solid catalyst from the slurry;

washing the polymer-containing solid catalyst with an aqueous solution that contains additional unsaturated tertiary alcohol; and

recovering a double metal cyanide (DMC) catalyst containing about 0 to about 80 wt.%, based on the amount of the DMC catalyst, of the polymer.

22. The method according to Claim 21, wherein the double metal cyanide catalyst is a zinc hexacyanocobaltate.

23. The method according to Claim 21, wherein the one or more unsaturated tertiary alcohols are of the formula (I),

- 20 -



wherein

R^1 represents a group containing from two to twenty carbon atoms with at least one site of unsaturation where an unsaturated carbon atom is attached to the hydroxyl-bearing carbon of (I) and wherein atoms other than carbon and hydrogen may be present,

R^2 represents a group containing from two to twenty carbon atoms with at least one site of unsaturation where an unsaturated carbon is attached to the hydroxyl-bearing carbon of (I) or one to twenty carbon atoms free of any sites of unsaturation attached to the hydroxyl-bearing carbon (I) and wherein atoms other than carbon and hydrogen may be present,

R^3 represents a group containing from two to twenty carbon atoms containing at least one site of unsaturation where an unsaturated carbon is attached to the hydroxyl-bearing carbon of (I) or one to twenty carbon atoms free of any sites of unsaturation attached to the hydroxyl-bearing carbon (I) and wherein atoms other than carbon and hydrogen may be present.

24. The method according to Claim 21, wherein the unsaturated tertiary alcohol is 2-methyl-3-butene-2-ol (MBE).

25. The method according to Claim 21, wherein the unsaturated tertiary alcohol is 2-methyl-3-butyne-2-ol (MBY).

- 21 -

26. The method according to Claim 21, wherein the functionalized polymer is a polyether polyol having a number average molecular weight of about 200 to about 10,000.

27. The method according to Claim 21 wherein the polyether is a poly(oxypropylene) diol having a number average molecular weight of about 2000 to about 4000.

28. The method according to Claim 21, wherein the catalyst slurry is combined with the polyether by low-shear mixing.

29. The method according to Claim 21, wherein the aqueous solution of unsaturated tertiary alcohol in the step of washing also includes additional polymer.

30. The method according to Claim 29, wherein, after the step of washing, the catalyst is re-washed with additional unsaturated tertiary alcohol.

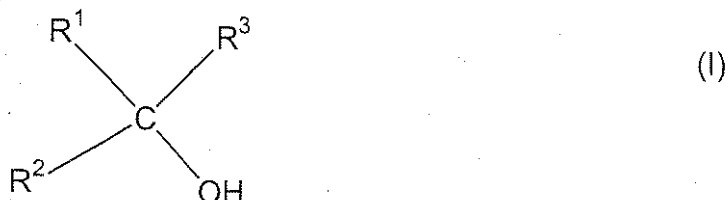
31. The method according to Claim 30, wherein the unsaturated tertiary alcohol further includes a polymer.

32. In a process for the production of a polyol by polyaddition of alkylene oxides onto starter compounds containing active hydrogen atoms, the improvement comprising conducting the polyaddition in the presence of the double metal cyanide (DMC) catalyst comprising a non-hexanitrometallate containing double metal cyanide compound, one or more unsaturated tertiary alcohols and about 0 to about 80 wt.%, based on the amount of catalyst, of a functionalized polymer having a number average molecular weight greater than about 200.

- 22 -

33. The process according to Claim 32, wherein the DMC catalyst is a zinc hexacyanocobaltate.

34. The process according to Claim 32, wherein the one or more unsaturated tertiary alcohols are of the formula (I),



wherein

R^1 represents a group containing from two to twenty carbon atoms with at least one site of unsaturation where an unsaturated carbon atom is attached to the hydroxyl-bearing carbon of (I) and wherein atoms other than carbon and hydrogen may be present,

R^2 represents a group containing from two to twenty carbon atoms with at least one site of unsaturation where an unsaturated carbon is attached to the hydroxyl-bearing carbon of (I) or one to twenty carbon atoms free of any sites of unsaturation attached to the hydroxyl-bearing carbon (I) and wherein atoms other than carbon and hydrogen may be present,

R^3 represents a group containing from two to twenty carbon atoms with at least one site of unsaturation where an unsaturated carbon is attached to the hydroxyl-bearing carbon of (I) or one to twenty carbon atoms free of any sites of unsaturation attached to the hydroxyl-bearing carbon (I) and wherein atoms other than carbon and hydrogen may be present.

- 23 -

35. The process according to Claim 32, wherein the unsaturated tertiary alcohol is 2-methyl-3-butene-2-ol (MBE).

36. The process according to Claim 32, wherein the unsaturated tertiary alcohol is 2-methyl-3-butyne-2-ol (MBY).

37. The process according to Claim 32, wherein the functionalized polymer is a polyether polyol having a number average molecular weight of about 200 to about 10,000.

38. The process according to Claim 32, wherein the functionalized polymer is a poly(oxypropylene) diol having a number average molecular weight of about 2000 to about 4000.

39. The process according to Claim 32, wherein the DMC catalyst contains about 5 to about 80 wt.% of the functionalized polymer.

40. The process according to Claim 32, wherein the DMC catalyst contains about 10 to about 70 wt.% of the functionalized polymer.

41. The process according to Claim 32, wherein the DMC catalyst contains about 15 to about 60 wt.% of the functionalized polymer.

UNSATURATED TERTIARY ALCOHOLS AS LIGANDS FOR ACTIVE DMC CATALYSTS

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The present invention provides an active double metal cyanide (DMC) catalyst made of a non-hexanitrometallate containing double metal cyanide compound, one or more unsaturated tertiary alcohols and about 0 to about 80 wt.%, based on the amount of catalyst, of a functionalized polymer having a number average molecular weight greater than about 200. Also provided are methods of producing the inventive catalysts. The inventive catalysts may find use in the production of polyols.

