

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 27/26

B01J 31/06 C08G 65/10



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99810734.4

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1149128C

[22] 申请日 1999.9.3 [21] 申请号 99810734.4

[30] 优先权

[32] 1998.9.16 [33] DE [31] 19842382.9

[86] 国际申请 PCT/EP1999/006473 1999.9.3

[87] 国际公布 WO00/015336 德 2000.3.23

[85] 进入国家阶段日期 2001.3.9

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 P·奥姆斯 J·霍夫曼

P·古普塔

审查员 刘新民

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 邵红

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 制备聚醚多元醇的双金属氰化物催化剂

[57] 摘要

本发明涉及用于将环氧烷加聚到含有活性氢原子的启动化合物上来制备聚醚多元醇的新型双金属氰化物催化剂。该催化剂包含 a) 双金属氰化物化合物, b) 不同于 c) 的有机配合物配位体, 和 c) 聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯。本发明催化剂在制备聚醚多元醇中的活性程度显著提高。

ISSN 1008-4274

1. 双金属氰化物催化剂, 包含
 - a) 一种或多种双金属氰化物化合物,
 - b) 一种或多种 c) 以外的有机配合物配位体, 和
 - 5 c) 一种或多种聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯。
2. 权利要求 1 的 催化剂, 另外包括 d) 水和/或 e) 水溶性金属盐。
3. 权利要求 1 或 2 的 催化剂, 其中双金属氰化物化合物为六氰基高钴 酸锌。
4. 权利要求 1 或 2 的 催化剂, 其中有机配合物配位体为叔丁
10 醇。
5. 权利要求 1 或 2 的 催化剂, 其中所述催化剂包含 1-80 wt. % 的聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯。
6. 权利要求 1 或 2 的 催化剂, 其中所述聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯为聚乙二醇脱水山梨糖醇酯。
- 15 7. 制备权利要求 1 的 催化剂的方法, 包括下列步骤:
 - i) 在水溶液中使下列物质反应:
 - α) 金属盐和金属氰化物盐,
 - β) 聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯以外的有机配合物配位体,
 - 及
 - 20 γ) 聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯,
 - ii) 分离、洗涤并干燥步骤 i) 中所得的催化剂。
8. 制备聚醚多元醇的方法, 它是在一种或多种权利要求 1 的 催化剂存在下, 通过环氧烷对含有活性氢原子的起动化合物加聚来进行的。
- 25 9. 由权利要求 8 的方法制备的聚醚多元醇。
10. 一种或多种权利要求 1 的 催化剂在通过环氧烷对含有活性氢原子的起动化合物加聚来制备聚醚多元醇方面的应用。

制备聚醚多元醇的双金属氰化物催化剂

本发明涉及用于通过将环氧烷加聚到含有活性氢原子的起动化合物上来制备聚醚多元醇的新型双金属氰化物(DMC)催化剂。

将环氧烷加聚到含有活性氢原子的起动化合物上的双金属氰化物(DMC)催化剂是已知的(见例如 US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849 和 US 5 158 922)。与通过碱金属催化剂如碱金属氢氧化物制备聚醚多元醇的传统方法相比,使用这些 DMC 催化剂制备聚醚多元醇可特别使带有端基双键的单官能团聚醚即所谓的单醇的比例减少。这样得到的聚醚多元醇可加工成高质量的聚氨酯(例如弹性体、泡沫塑料、涂料)。DMC 催化剂通常是通过使金属盐水溶液与金属氰化物盐水溶液在有机配合物配位体如醚存在下反应而获得的。例如在一个典型的催化剂制备方法中,将氯化锌水溶液(过量)与六氰基高钴酸(hexa cyanocobaltate)钾混合,并随后向形成的悬浮液中加入二甲氧基乙烷(甘醇二甲醚)。过滤并用甘醇二甲醚水溶液洗涤催化剂后,得到具有通式

$$\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{ZnCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdot z \text{ 甘醇二甲醚}$$
的活性催化剂(见例如 EP 700 949)。

从 JP 4 145 123, US 5 470 813, EP 700 949, EP 743 093, EP 761 708 和 WO 97/40086 已知存在通过使用叔丁醇作为有机配合物配位体(单独或与聚醚联用(EP 700 949, EP 761 708, WO 97/40086))进一步降低制备聚醚多元醇时带有端基双键的单官能聚醚比例的 DMC 催化剂。而且,使用这些 DMC 催化剂减少了含有适当起动化合物的环氧烷加聚反应的诱导期并提高了催化剂的活性。

本发明的目的是提供用于将环氧烷加聚到适当起动化合物上的可利用的进一步改进的 DMC 催化剂,该催化剂与迄今已知的催化剂类型相比显示了提高的催化剂活性。通过缩短烷氧化时间,使得制备聚醚多元醇的方法在经济上得到改进。理想情况下,活性提高的结果可使随后使用的催化剂浓度(25 ppm 或更低)低到不必再耗费巨资分离催化剂和产物而可直接使用该产物制备聚氨酯。

现已令人惊讶地发现包含聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯作为配合

物配位体的 DMC 催化剂在制备聚醚多元醇时具有显著提高的活性。

因此, 本发明提供了一种双金属氰化物 (DMC) 催化剂, 它包含

- a) 一种或多种、优选一种双金属氰化物化合物,
- b) 一种或多种、优选一种 c) 以外的有机配合物配位体, 和
- 5 c) 一种或多种、优选一种聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯。

本发明的催化剂可任选地包含 d) 水, 优选 1-10 wt. %, 和/或 e) 一种或多种从制备双金属氰化物化合物 a) 得到的式 (I) $M(X)_n$ 的水溶性金属盐, 优选 5-25 wt. %。在式 (I) 中, M 选自金属 Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI),
10 Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) 和 Cr(III)。Zn(II), Fe(II), Co(II) 和 Ni(II) 是特别优选的。取代基 X 是相同或不同的, 优选为相同的, 并且代表一个阴离子, 优选选自卤离子、氢氧根离子、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根。n 值为 1, 2 或 3。

15 包含在本发明催化剂中的双金属氰化物化合物 a) 为水溶性金属盐与水溶性金属氰化物盐的反应产物。

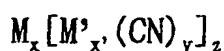
适于制备双金属氰化物化合物 a) 的水溶性金属盐优选具有通式 (I) $M(X)_n$, 其中 M 选自金属 Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV),
20 Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) 和 Cr(III)。Zn(II), Fe(II), Co(II) 和 Ni(II) 是特别优选的。取代基 X 是相同或不同的, 优选为相同的, 并且代表一个阴离子, 优选选自卤离子、氢氧根离子、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根。n 值为 1, 2 或 3。

25 适宜水溶性金属盐的实例为氯化锌、溴化锌、乙酸锌、乙酰丙酮锌、苯甲酸锌、硝酸锌、硫酸亚铁(II)、溴化亚铁(II)、氯化亚铁(II)、氯化钴(II)、硫氰酸钴(II)、氯化镍(II) 和硝酸镍(II)。也可以使用各种水溶性金属盐的混合物。

适于制备双金属氰化物化合物 a) 的水溶性金属氰化物盐优选具有
30 通式 (II) $(Y)_m M'(CN)_l (A)_c$, 其中 M' 选自金属 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) 和 V(V)。M' 特别优选选自金属 Co(II),

Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III)和 Ni(II). 水溶性金属氰化物盐可包含一个或多个这样的金属。取代基 Y 是相同或不同的, 优选为相同的, 并且代表一个碱金属离子或碱土金属离子。取代基 A 是相同或不同的, 优选为相同的, 并且代表一个选自卤离子、氢氧根离子、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根的阴离子。a 以及 b 和 c 为整数, 选择 a, b 和 c 的值使金属氰化物盐是电中性的; a 优选为 1, 2, 3 或 4; b 优选为 4, 5 或 6; c 优选具有 0 值。适宜水溶性金属氰化物盐的实例为六氰基高钴(III)酸钾、六氰基高铁(II)酸钾、六氰基高铁(III)酸钾、六氰基高钴(III)酸钙和六氰基高钴(III)酸锂。

包含在本发明催化剂中的优选双金属氰化物化合物 a) 为通式 (III) 的化合物



其中 M 如式 (I) 中所定义且

M' 如式 (II) 中所定义并且

x, x', y 和 z 为整数并选择为使双金属氰化物化合物具有电中性。优选

x = 3, x' = 1, y = 6 且 z = 2,

M = Zn(II), Fe(II), Co(II) 或 Ni(II) 且

M' = Co(III), Fe(III), Cr(III) 或 Ir(III)。

适宜双金属氰化物化合物 a) 的实例为六氰基高钴(III)酸锌、六氰基铁(III)酸锌、六氰基高铁(III)酸锌和六氰基高钴(III)酸钴(II)。适宜双金属氰化物化合物的其它实例可见例如 US 5 158 922 (栏 8, 29-66 行)。使用六氰基高钴(III)酸锌是特别优选的。

包含在本发明的 DMC 催化剂中的有机配合物配位体 b) 原则上是已知的并在现有技术中有详述(见例如 US 5 158 922, 特别是栏 6, 9-65 行, US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849, EP 700 949, EP 761 708, JP 4 145 123, US 5 470 813, EP 743 093 和 WO 97/40086)。优选的有机配合物配位体为含有杂原子如氧、氮、磷或硫的水溶性有机化合物, 它们能够与双金属氰化物化合物 a) 形成配合物。适宜的有机配合物配位体例如醇、醛、酮、醚、酯、酰胺、脲、腈、硫醚(sulfide) 及其混合物。优选的有机配合物配位体为水溶性脂肪醇, 如乙醇、异

丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇。叔丁醇是特别优选的。

有机配合物配位体在制备催化剂期间或一沉淀出双金属氟化物化合物 a) 后就加入。通常使用的有机配合物配位体是过量的。

本发明的 DMC 催化剂含有以成品催化剂量为基准用量为 20-90 wt. %，优选为 25-80 wt. % 的双金属氟化物化合物 a) 和以成品催化剂量为基准用量为 0.5-30 wt. %，优选为 1-25 wt. % 的有机配合物配位体 b)。本发明的 DMC 催化剂通常含有以成品催化剂量为基准 1-80 wt. %，优选 1-40 wt. % 的聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯。

适于制备本发明催化剂的聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯例如脱水山梨糖醇与羧酸的烷氧基化单、二或三酯。

脱水山梨糖醇(单脱水山梨糖醇)是通过从山梨糖醇中除去一分子水而形成的四羟基四氢呋喃醇，例如 1,4-脱水山梨糖醇、3,6-脱水山梨糖醇、1,5-脱水山梨糖醇(Pyrogalite)或 2,5-脱水-L-艾杜糖醇。

作为羧酸组分适合的有含有 2-30 个碳原子，优选 4-24 个碳原子且特别优选为 6-20 个碳原子的芳基-、芳烷基-和烷基-羧酸，优选芳烷基-和烷基-羧酸，特别优选是烷基羧酸。

作为聚亚烷基二醇组分适合的有带有 2-40 个环氧烷烃单元的聚乙二醇和聚丙二醇。

优选使用的聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯为聚乙二醇脱水山梨糖醇酯(Polysorbate)，一般它们是通过在酸存在下用脂肪酸，如丁酸、异戊酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸或亚麻酸酯化糖醇如山梨糖醇或脱水山梨糖醇并与环氧乙烷反应而获得的。

特别优选含有 6-18 个碳原子的脂肪酸与 2-40 mol 环氧乙烷的聚乙二醇脱水山梨糖醇单、二和三酯。

制备聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯的方法一般是为人熟知的并且例如在“Kirk-Othmer, 化学技术百科全书”，第 23 卷，第 4 版，1997，第 100 页及其后各页；“Römp, Lexikon Chemie”，第 9 版，Stuttgart/New York, 1992, 3570、4217 页；“Ullmann 化工百科全书”，A25 卷，第 5 版，1994，第 418 页及其后各页中有详述。

还可以使用任何希望的上述聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯的混合物。

对催化剂组成的分析通常通过元素分析、热重分析或者通过由提取而除去聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯、随后测定重量而进行。

本发明的催化剂可以是结晶的、部分结晶的或无定形的。结晶度的分析通常是通过粉末 X 射线衍射进行的。

5 优选本发明的催化剂包含

- a) 六氟基高钴(III)酸锌,
- b) 叔丁醇和
- c) 聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯。

10 本发明 DMC 催化剂的制备通常是在水溶液中通过使 α)金属盐、特别是具有式(I)的金属盐与金属氟化物盐、特别是具有式(II)金属氟化物盐, β)聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯以外的有机配合物配位体 b), 及 γ)聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯反应而进行的。

15 在制备过程中优选首先使金属盐(例如化学计量过量(以金属氟化物盐为基准至少 50 mol %)的氯化锌)水溶液与金属氟化物盐(例如六氟基高钴酸钾)的水溶液在有机配合物配位体 b) (例如叔丁醇)存在下反应, 由此形成包含双金属氟化物化合物 a) (例如六氟基高钴酸锌)、水 d)、过量金属盐 e)和有机配合物配位体 b)的悬浮液。

20 有机配合物配位体 b)可存在于金属盐和/或金属氟化物盐的水溶液中, 或直接加入到沉淀双金属氟化物化合物 a)后得到的悬浮液中。已经证明通过剧烈搅拌将水溶液与有机配合物配位体 b)混合是有利的。随后通常用聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯 c)处理形成的悬浮液。聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯 c)优选与水 and 有机配合物配位体 b)混合使用。

25 随后用已知的技术如离心或过滤将催化剂与悬浮液分离。在一个优选的方法变种中, 随后用有机配合物配位体 b)的水溶液洗涤分离的催化剂(例如通过再悬浮并随后通过过滤或离心再次分离)。以这种方式可以从本发明的催化剂中除去例如水溶性副产物, 如氯化钾。

30 以总溶液为基准, 有机配合物配位体 b)在洗涤水溶液中的量优选为 40-80 wt. %。而且, 向洗涤水溶液中加入少量, 优选以总溶液为基准 0.5-5 wt. % 的聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯是有利的。

洗涤催化剂一次以上也是有利的。为此, 例如可重复第一步洗涤步骤。但是, 优选使用非水性溶液, 例如有机配合物配位体和聚亚烷

基二醇脱水山梨糖醇酯的混合物进行进一步的洗涤步骤。

随后将洗过的、任选磨碎后的催化剂在温度一般为 20-100℃ 而压力一般为 0.1 mbar 至常压(1013 mbar)下干燥。

本发明还涉及本发明的 DMC 催化剂在通过将环氧烷加聚到含有活性氢原子的起动化合物上来制备聚醚多元醇方法中的应用。

优选环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷及其混合物用作环氧烷。通过烷氧基化反应合成聚醚链可以例如只用一种单体环氧化物或以无规或嵌段方式用 2 或 3 种不同的单体环氧化物进行。进一步的细节可见“Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie”, 英文版, 1992, A21 卷, 670-671 页。

分子量为 18-2000 并含有 1-8 个羟基基团的化合物优选用作含有活性氢原子的起动化合物。可以例举的为: 乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、己二醇、双酚 A、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、降解的淀粉或水。

所用含有活性氢原子的起动化合物有利地例如通过常规碱金属(alkali)催化从上述低分子量起动物制备的化合物并且它们是分子量为 200-2000 的低聚烷氧基化产物。

由本发明催化剂催化的环氧烷对含有活性氢原子的起动化合物的加聚反应一般是在 20-200℃, 优选 40-180℃, 特别优选是在 50-150℃ 进行的。反应可在总压力为 0-20 bar 下进行。加聚反应可不用溶剂或在惰性有机溶剂如甲苯和/或 THF 中进行。以待制备聚醚多元醇的量为基准, 溶剂量通常为 10-30 wt. %。

催化剂浓度选择为可以在给定反应条件下良好控制加聚反应的浓度。以待制备聚醚多元醇的量为基准, 催化剂浓度一般为 0.0005-1 wt. %, 优选为 0.001-0.1 wt. %, 特别优选为 0.001-0.0025 wt. %。

由本发明方法制备的聚醚多元醇的分子量为 500-100000 g/mol, 优选为 1000-50000 g/mol, 特别优选为 2000-20000 g/mol。

加聚反应可以连续或不连续, 例如以分批或半分批方法进行。

由于其显著提高的活性, 本发明的催化剂可以非常低的浓度(以待制备聚醚多元醇的量为基准, 25 ppm 及以下)使用。如果在本发明催化剂存在下制备的聚醚多元醇用于制备聚氨酯(Kunststoffhandbuch, 第 7 卷, 聚氨酯, 第 3 版, 1993, 第 25-32 和 57-67 页), 则可以无需从

聚醚多元醇中除去催化剂也不会对所得聚氨酯的产品质量造成不利影响。

下列实施例说明本发明而非旨在限制本发明。

实施例

催化剂制备

实施例 A

使用聚乙二醇脱水山梨糖醇单油酸酯制备 DMC 催化剂(催化剂 A)。

剧烈搅拌(24,000 rpm)下将 12.5 g (91.5 mmol)氯化锌在 20 ml 蒸馏水中的溶液加入到 4 g (12 mmol)六氟基高钴酸钾在 70 ml 蒸馏水中的溶液中。其后立即将 50 g 叔丁醇和 50 g 蒸馏水的混合物加入到形成的悬浮液中,并随后进行 10 分钟剧烈搅拌(24,000 rpm)。然后加入 1 g 聚乙二醇(20)脱水山梨糖醇单油酸酯(Disponyl SMO 120®, Henkel)、1 g 叔丁醇和 100 g 蒸馏水的混合物,并进行 3 分钟搅拌(1000 rpm)。通过过滤分离固体物质,然后与 70 g 叔丁醇、30 g 蒸馏水和 1 g 上述聚乙二醇脱水山梨糖醇单油酸酯的混合物搅拌 10 分钟(10,000 rpm),并再次过滤。最后,再将混合物与 100 g 叔丁醇和 0.5 g 上述聚乙二醇脱水山梨糖醇单油酸酯的混合物搅拌 10 分钟(10,000 rpm)。过滤后,在 50℃和常压下干燥催化剂直至达到恒重。

干燥粉状催化剂产量: 5.8 g

元素分析、热重分析和提取:

钴 = 10.1%, 锌 = 23.5%, 叔丁醇 = 3.3%, 聚乙二醇脱水山梨糖醇单油酸酯 = 23.5%。

实施例 B

使用聚乙二醇脱水山梨糖醇三油酸酯制备 DMC 催化剂(催化剂 B)。

按照实施例 A 的步骤,但使用聚乙二醇(20)脱水山梨糖醇三油酸酯(TWEEN 85®, Aldrich)替代实施例 A 中的聚乙二醇脱水山梨糖醇单油酸酯。

干燥粉状催化剂产量: 5.5 g

元素分析、热重分析和提取:

钴 = 11.4%, 锌 = 24.0%, 叔丁醇 = 6.0%, 聚乙二醇脱水山梨糖醇三油酸酯 = 12.1%。

实施例 C

使用聚乙二醇脱水山梨糖醇单月桂酸酯制备 DMC 催化剂(催化剂 C).

按照实施例 A 的步骤, 但使用聚乙二醇(20)脱水山梨糖醇单月桂酸酯(TWEEN 20®, Sigma)替代实施例 A 中的聚乙二醇脱水山梨糖醇单油酸酯。

干燥粉状催化剂产量: 5.6 g

元素分析、热重分析和提取:

钴 = 11.9%, 锌 = 24.9%, 叔丁醇 = 3.6%, 聚乙二醇脱水山梨糖醇单月桂酸酯 = 14.6%.

10 实施例 D(对比例)

使用叔丁醇但不使用聚乙二醇脱水山梨糖醇酯制备 DMC 催化剂(催化剂 D, 根据 JP 4 145 123 合成).

剧烈搅拌(24,000 rpm)下将 10 g (73.3 mmol)氯化锌在 15 ml 蒸馏水中的溶液加入到 4 g (12 mmol)六氟基高钴酸钾在 75 ml 蒸馏水中的溶液中。其后立即将 50 g 叔丁醇和 50 g 蒸馏水的混合物加入到形成的悬浮液中, 并随后进行 10 分钟剧烈搅拌(24,000 rpm). 通过过滤分离固体物质, 然后与 125 g 叔丁醇和蒸馏水(70/30; w/w)混合物搅拌 10 分钟(10,000 rpm), 并再次过滤. 最后, 再将混合物与 125 g 叔丁醇搅拌 10 分钟(10,000 rpm). 过滤后, 在 50℃和常压下干燥催化剂直至达到恒重。

干燥粉状催化剂产量: 3.08 g

元素分析:

钴 = 13.6%, 锌 = 27.4%, 叔丁醇 = 14.2%.

聚醚多元醇的制备

25 一般步骤

搅拌下将 50 g 聚丙二醇起动物(分子量 = 1000 g/mol)和 3-5 mg 催化剂(以待制备聚醚多元醇量为基准, 15-25 ppm)在保护气(氩)下放入到 500 ml 高压反应器中并加热到 105℃. 随后一次计量加入环氧丙烷(约 5 g)直至总压力升至 2.5 bar. 然后不再另外计量加入环氧丙烷直至观察到反应器中的压力快速下降. 压力快速下降表明催化剂已被活化. 随后以 2.5 bar 的恒定总压力连续计量加入剩余的环氧丙烷(145g). 当环氧丙烷的计量加入结束并随后在 105℃反应 2 小时后,

在 90℃ (1 mbar) 蒸掉挥发性部分并随后冷却至室温。

通过测定 OH 值、双键含量和粘度来表征所得聚醚多元醇。

通过时间-转化率曲线(环氧丙烷消耗量[g]对反应时间[min])监测反应进展。由时间-转化率曲线最陡峭点切线与曲线延长基线的交点确定诱导时间。对催化剂活性具有决定性重要性的丙氧基化时间对应于
5 催化剂活化(诱导时间末端)和环氧丙烷计量加入终点之间的时间间隔。总反应时间为诱导时间和丙氧基化时间的总和。

实施例 1

使用催化剂 A (15 ppm) 制备聚醚多元醇

10 诱导时间: 280 min
丙氧基化时间: 500 min
总反应时间: 780 min
聚醚多元醇: OH 值 (mg KOH/g): 31.6
双键含量 (mmol/kg): 9
15 25℃ 粘度 (mPas): 864

未除去催化剂, 多元醇中金属含量为: Zn = 4 ppm, Co = 2 ppm.

实施例 2

使用催化剂 B (15 ppm) 制备聚醚多元醇

20 诱导时间: 375 min
丙氧基化时间: 385 min
总反应时间: 760 min
聚醚多元醇: OH 值 (mg KOH/g): 29.9
双键含量 (mmol/kg): 8
25 25℃ 粘度 (mPas): 1005

实施例 3

使用催化剂 C (25 ppm) 制备聚醚多元醇

诱导时间: 265 min
丙氧基化时间: 175 min
30 总反应时间: 440 min
聚醚多元醇: OH 值 (mg KOH/g): 30.2
双键含量 (mmol/kg): 8

25℃粘度(mPas): 926

对比例 4

催化剂 D (15 ppm)在上述反应条件下不显示活性。

实施例 1-3 显示, 由于其在制备聚醚多元醇时活性显著提高, 本
5 发明的新型 DMC 催化剂可以以无需从多元醇中分离出催化剂的低浓度
使用。