

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 27/26

B01J 31/02 C08G 65/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99808800.5

[43] 公开日 2001 年 8 月 22 日

[11] 公开号 CN 1309587A

[22] 申请日 1999.5.7 [21] 申请号 99808800.5

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

[30] 优先权

代理人 卢新华 王其灏

[32] 1998.5.18 [33] US [31] 09/080,780

[86] 国际申请 PCT/EP99/03147 1999.5.7

[87] 国际公布 WO99/59719 英 1999.11.25

[85] 进入国家阶段日期 2001.1.18

[71] 申请人 拜尔安特卫普有限公司

地址 比利时安特卫普

[72] 发明人 B·莱-克哈克 王 炳

M·K·法拉

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 含环状二配位基络合剂的双金属氯化物
催化剂

[57] 摘要

披露了双金属氯化物(DMC)催化剂及其制备方法。该催化剂包括一种 DMC 化合物、一种有机络合剂及任选一种功能聚合物。关键组分是络合剂，此络合剂包括一种 C₃ - C₅ 的脂肪醇和一种选自内酰胺和内酯类的环状二配位基化合物。由该催化剂制备的聚醚多元醇包含其含量被降低了的高分子量的组分(Mn > 400,000)，并在诸如柔性及注塑泡沫体的聚氨酯的应用中始终运行性能较好。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、一种催化剂，其包括：

(a) 一种双金属氯化物(DMC)化合物；

5 (b) 一种有机络合剂，其包括一种C₃-C₅的脂肪醇和占有机络合剂总量5-95摩尔%的一种选自内酰胺和内酯类的环状二配位基化合物；和

(c) 任选2-80重量%一种功能聚合物。

2、按照权利要求1的催化剂，其中DMC化合物包括六氟基钴酸锌。

10 3、按照权利要求1或2的催化剂，其中C₃-C₅脂肪醇包括叔丁醇。

4、按照前述权利要求任一项的催化剂，其中环状二配位基化合物选自γ-丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1-乙基-2-吡咯烷酮、δ-戊内酯、ε-己内酰胺、甲基-2-氧代-1-吡咯烷醋酸酯及1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮。

15 5、按照前述权利要求任一项的催化剂，其中有机络合剂包括10-80重量%的环状二配位基化合物。

6、按照前述权利要求任一项的催化剂，其中功能聚合物包括聚醚。

7、按照前述权利要求任一项的催化剂，根据粉末X衍射分析它基本上是非结晶的。

20 8、按照前述权利要求7的催化剂，其不含有约3650cm⁻¹及642cm⁻¹的红外吸收谱带。

9、按照前述权利要求任意一项的催化剂，它包括功能聚合物约5-70重量%。

25 10、一种制备按照本发明前述权利要求任一项的催化剂的方法，包括在有机络合剂及任选2-80重量%的功能聚合物存在下，使一种金属盐与一种金属氯化物盐的水溶液进行反应，产生一种双金属氯化物(DMC)催化剂；

其中有机络合剂包括C₃-C₅脂肪醇和按有机络合剂总重计为5-95重量%的选自内酰胺及内酯的环状二配位基化合物。

30 11、按照权利要求10的方法，其中DMC化合物、有机络合剂及/或功能聚合物是按权利要求2-9中任一项所定义的。

01·01·18

12、一种制备环氧化物聚合物的方法，所述方法包括在含羟基基团的引发剂及权利要求 1-9 中任一项的催化剂存在下，对环氧化物进行聚合。

13、用按照权利要求 1-9 任一项的催化剂所制备的并含不足 10ppm
5 的高分子量 ($M_n > 400,000$) 多羟基化合物组分的一种聚醚多元醇。

说 明 书

含环状二配位基络合剂的双金属氯化物催化剂

发明领域

5 本发明涉及双金属氯化物(DMC)催化剂和其制备方法。本发明尤其是涉及用于制备聚醚多元醇的DMC催化剂，其所制备的多元醇，与用其它已知DMC催化剂制备的相比，含有含量被降低了的高分子量组分。

发明背景

10 双金属氯化物络合物是众所周知的环氧化物的聚合催化剂。与碱性(KOH)催化所得同类醇相比，这些活性催化剂给出不饱和度低的聚醚多元醇。这些催化剂可用于制备许多聚合物产品，包括聚醚、聚酯和聚醚酯多元醇。这些多元醇可用于聚氨酯涂料、弹性体、密封材料、泡沫体及粘结剂。

15 通常通过金属盐与金属氯化物盐的反应，生成一种DMC化合物沉淀，来制备DMC催化剂。催化剂制备中涉及一种水溶性低分子量的有机络合剂，一般为醚或醇。要求这种有机络合剂有利于催化剂的活性。典型DMC催化剂的制备描述于例如USPP 3,427,256及5,158,922中。

20 尽管水溶性醚类(如二甲氧基乙烷“(甘醇二甲醚)”)(二甘醇二甲醚)及醇类(如异丙醇或叔丁醇)是最一般用于作为有机络合剂，但也介绍有许多其它一般类型的化合物。例如，USPP 4,477,598(第3栏，20-22行)披露，有机络合剂可以是“醇、醛、酮、醚、酯、酰胺、腈或硫化物”。其它专利也列举有同类化合物(参见USPP 3,278,458第6栏及USPP 3,941,849第13栏)。按照USPP 3,278,458，有机络合剂优选具有“基本直链”或是“无巨大基团”的。USPP 5,158,922(第6栏)及USPP 25 5,470,813(第5栏)对适宜络合剂目录又补加了腈类及尿素类。日本专利公开JP H3-128930(森本(Morimoto)等人)指出用N,N二烷基酰胺(如N,N二甲基乙酰胺)作为有机络合剂来制备催化剂，以提高其活性。

30 近几十年来，采用结晶度较高的DMC催化剂制备环氧化物聚合物。最普通的催化剂都包含有机络合剂(通常为甘醇二甲醚)、水、过量金属盐(一般为氯化锌)及DMC化合物。环氧化物聚合活性，超过商业标准(KOH)所达到的活性，被认为是符合要求的。后来认为，更高催化剂活性会对

成功进行由 DMC 催化剂制多元醇的工业化有意义。

5 DMC 催化剂工艺的最新进展提供了一些对环氧化合物聚合活性特别高的催化剂。例如，USPP 5,470,813 描述了若干活性比以前 DMC 催化剂高很多的基本无定形或非结晶催化剂。其它高活性的 DMC 催化剂除包括高分子量的有机络合剂外，还有功能聚合物，诸如聚醚（见 USPP 5,482,908 及 5,545,601），或含其它官能团的聚合物（USPP 5,714,428）。高活性催化剂，如以粉末 X 衍射图没有许多清晰线所证实，一般是基本非结晶的。这些催化剂活性很高，能在很低浓度下使用，通常浓度低到不需分离多元醇中的催化剂。

10 甚至已知最好的 DMC 催化剂都是能加以改进的。高催化剂活性有时要为其付出代价，即意外生成痕量的极高数均分子量（Mn）的聚醚（Mn 高于 400,000，或 > 400K）。这样的高分子量组分含量，甚至达到百万分之几（ppm），都会对由该催化剂制备的聚醚醇在脲烷应用诸如用于柔性或注塑聚氨酯泡沫体上产生不利影响。例如，含过多高分子量组分的多元醇，会加工困难，得出较死的泡沫体，或引起泡沫下陷或破裂。尽管已提出了各种方法来解决高分子量组分的问题（如脲烷重配方，在成型后从其余组分中脱出这种组分），一种理想对策是从催化剂开始，减少或消除这种组分的形成。

15 总之，仍然需要改善 DMC 催化剂。优选催化剂应具有类似于现已知的基本非结晶 DMC 催化剂所具备的高活性（如 USPP 5,470,813 或 5,482,908）。优选的催化剂生产出的多元醇应粘度低及不饱和度低。但最好该催化剂不产生太多量的高分子量多元醇的组分，尤其，不产生其数均分子量大于 400,000 的多元醇。

发明综述

20 本发明提供一种制备聚醚多元醇的方法，使聚醚多元醇在脲烷应用中运行更为一致。本发明是一种双金属氯化物（DMC）催化剂和其制备方法。该催化剂包括一种 DMC 化合物、一种有机络合剂和约 2-80 重量% 的任选一种功能聚合物。其关键组分是有机络合剂。有机络合剂包括一种 C₃-C₅ 的脂肪醇和占有机络合剂总量的约 5-95% 摩尔的一种选自内酰胺和内酯类的环状二配位基化合物。本发明还包括一种利用该催化剂制备环氧聚合物的方法。

令我们惊奇地发现是，利用包含 C₃-C₅ 脂肪醇和选自内酰胺和内酯类的环状二配位基化合物的混合物制备 DMC 催化剂，取得了有价值和意想不到的效益。尤其，由该催化剂制成的聚醚多元醇包含其含量减低了的高分子量组分 (Mn 大于 400,000)。这种降低使多元醇工艺对尿烷在诸如柔性和注塑泡沫体的应用中运行得更好。

发明详述

本发明催化剂包括一种双金属氯化物(DMC)的化合物、一种有机络合剂的混合物及任选一种功能聚合物。

本发明中有用的双金属氯化物化合物是水可溶金属盐与水可溶金属氯化物盐的反应产物。水可溶金属盐优选包括通式为 (M(X)_n) 的化合物，其中 M 选自 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) 及 Cr(III)。更优选 M 选自 Zn(II)、Fe(II)、Co(II) 及 Ni(II)。通式中 X 优选选自卤化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、氟化物、草酸盐、硫氰酸盐、异氟酸盐、异硫氰酸盐、羧酸盐及硝酸盐的阳离子。n 值为 1-3，并符合 M 的价状态。适宜的金属盐包括例如氯化锌、溴化锌、醋酸锌、丙酮基乙酸锌、苯甲酸锌、硝酸锌、硫酸亚铁(II)、溴化铁(II)、氯化钴(II)、硫氰酸钴(II)、甲酸镍(II)、硝酸镍(II)等，或其混合物。卤化锌是优选的。

制备用于本发明有用的双金属氯化物的化合物，其水可溶金属氯化物盐优选通式为 (Y)_aM'(CN)_b(A)_c 的化合物，其中 M' 选自 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) 及 V(V)。更优选 M' 选自 Co(II)、Co(III)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(III)、Ir(III) 及 Ni(II)。水可溶金属氯化物的盐可含一种或多种这些金属盐。在通式中 Y 为碱金属离子或碱土金属离子。A 为阴离子，选自卤化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、氟化物、草酸盐、硫氰酸盐、异氟酸盐、异硫氰酸盐、羧酸盐及硝酸盐。a 和 b 值二者为大于或等于 1 的整数；a、b 及 c 的总合应与 M' 的电负荷平衡。适宜的水可溶金属氯化物的盐包括例如六氟基钴(III)酸钾、六氟基铁(II)酸钾、六氟基高铁(III)酸钾、六氟基钴(III)酸钾、六氟基铱(III)酸锂等。

在本发明中可用的双金属氟化物的化合物的实例包括例如六氟基钴(III)酸锌、六氟基高铁(III)酸锌、六氟基铁(II)酸锌、六氟基铁(II)酸镍(II)、六氟基钴(III)酸钴(II)等。此外，适用双金属氟化物化合物的实例也列于 USPP 5, 158, 922 中，其中所述在此引以参考。六氟基钴酸5 锌是优选的。

本发明催化剂包括一种有机络合剂，它包括一种醇和一种环状二配位基化合物。该醇为一种 C₃-C₅ 的脂肪醇，适宜醇包括例如正丙醇、异丙醇、异丁醇、叔丁醇、叔戊醇等，及其混合物。分支链醇是优选的，叔丁醇尤其优选。

10 所述络合剂，除醇之外，还包括一种选自内酰胺和内酯类的环状二配位基化合物。优选地是，内酰胺和内酯是至少部分水可溶的。特别优选的是 C₃-C₆ 内酰胺和内酯。

15 内酰胺属于环状的酰胺。许多内酰胺都易于通过普通氨基酸的脱水来生产。内酰胺上的环碳原子或氮原子都可用一个或多个烷基或羟烷基、羟基、卤素或烷氧基基团等取代。适宜的内酰胺包括例如 β-丙醇酸内酰胺、2-吡咯烷酮、1-甲基-2-吡咯烷酮(N-甲基吡咯烷酮)、δ-戊内酰胺、ε-己内酰胺、1-(2-羟乙基(?)—译注)—2-吡咯烷酮、1-乙基-2-吡咯烷酮、甲基-2-氧化-1-吡咯烷醋酸酯等，及其混合物。特别优选的是 δ-戊内酰胺和吡咯烷酮类，诸如 2-吡咯烷酮和 1-甲基-2-吡咯烷酮。

20 内酯属于环状酯。与内酰胺一样，内酯可含环取代基，诸如烷基、羟烷基、羟基、卤素或烷氧基基团或其他等。适宜的内酯包括例如 β-丙醇酸内酯、γ-丁内酯、δ-戊内酯、ε-己内酯等，或其混合物。以 γ-丁内酯特别优选。

25 要求 C₃-C₅ 脂肪醇及环状二配位基化合物二者能给出高活性的催化剂，也能使高分子量的聚醚成分减少符合要求。如果去掉环状二配位基化合物，催化剂有高的活性(如 USPP 5, 470, 813 中所披露的那些)，但由于该催化剂制取的多元醇的高分子量组分含量不符合要求。另一方面，如只有环状二配位基化合物作为络合剂存在，催化剂活性易于偏低及/或给出分子量分布范围宽及粘度高的多元醇。

30 该催化剂中所需的 C₃-C₅ 脂肪醇对环状二配位基化合物相对数量的范围变化宽，技术人员通过改变相对量的范围，可控制催化剂活性及多元

醇粘度等。但是，按有机络合剂的总量计，优选催化剂应含约 5-95 摩尔% 的环状二配位基化合物。更优选的是含约 10-80 摩尔% 的环状二配位基化合物的催化剂；最优选的是在约 20-60 摩尔% 的范围。

本发明催化剂任选包括一种功能聚合物或其水可溶的盐。所谓“功能聚合物”，我们指的是含有一种或多种官能团如氧、硫、磷或卤素的聚合物，其中该聚合物，或衍生于它的水可溶的盐，具有较高水溶解度，即在室温下至少约 3 重量% 的聚合物或其盐可溶解于水中或水与水可溶混的有机溶剂的混合物中。水可溶混的有机溶剂的实例包括四氢呋喃、丙酮、乙腈、叔丁醇等。水溶解度对于使用时将功能聚合物掺混至催化剂结构中形成或沉淀双金属氟化物化合物的过程是重要的。

聚醚是优选的功能聚合物。USPP 5, 482, 908 及 5, 545, 601 披露了掺混聚醚的催化剂，其内容在此引以参考。本发明特别优选的催化剂掺混一种聚醚多元醇作为功能聚合物。

其它适宜的功能聚合物包括，例如，聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、丙烯酸-马来酸共聚物、聚丙烯酸烷基酯、聚甲基丙烯酸烷基酯、聚乙烯基甲基醚、聚醋酸乙烯、聚乙烯醇、聚 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸共聚物、聚 N,N-二甲基丙烯酰胺、聚 4-乙烯基吡啶、聚氯乙烯、丙烯酸-苯乙烯共聚物、聚硫酸乙烯基酯、聚硫酸乙烯基酯钠盐等。许多其它适用的功能聚合物描述于 USPP 5, 714, 428 中，其内容在此引以参考。

使用时，功能聚合物包括约 2-80 重量% 的催化剂。优选该催化剂含约 5-70 重量% 的功能聚合物，最优选为约 10-60 重量% 的范围。

本发明催化剂优选为基本非结晶的。所谓“基本非结晶”，我们指的是没有很明确定义的结晶结构，或指组合物粉末 X 衍射谱图中基本没有以清晰线来表征的结晶结构。常规六氟基钴酸锌-甘醇二甲醚的催化剂（诸如 USPP 5, 158, 922 中所描述的）的粉末 X 衍射谱图显示有许多清晰线，说明催化剂结晶度高。在没有络合剂时制备的六氟基钴酸锌也是高结晶度的（而且对环氧化物聚合无活性）。相反，本发明催化剂优选是基本非结晶的。

本发明催化剂也具有独特红外谱图的特点。许多以前的 DMC 催化剂，尤其高活性的催化剂，基本为非结晶的各种变异体，在 3650cm^{-1} 及 642cm^{-1}

出现游离 Zn-OH 的振动吸收带。相反，本发明优选催化剂却没有这些频带，或在这些波数上吸收度减弱。这些观察是重要的，因为没有游离 Zn-OH 的红外吸收带表明它与减少高分子量多元醇组分的形成密切相关（见实施例 1, 2, 4 及 C10；表 1 及表 2）。此外，本发明催化剂唯一显示了低能羰基的吸收（如在约 1630cm^{-1} 对 2-吡咯烷酮的显示），这意味着有环状二配位基化合物与 DMC 催化剂的稳定络合物存在。

本发明包括对该催化剂的制备方法。该方法包括优选在约室温-80°C 的温度范围在有机络合剂及任选功能聚合物的存在下，金属盐（通常用过量）与金属氟化物盐在水溶液中进行反应。有机络合剂组分中包括该盐水溶液中任何一种或两种，或将它们加至催化剂浆液中，之后立即沉淀 DMC 化合物。一般优选的是，在结合反应物之前，将该络合剂中任一组分或二组分一起与任一水溶液，或二者一起，进行预混合。按前述方法对所得催化剂进行分离（采用离心分离、过滤、滗析等）、洗涤及干燥，（见 USP 5, 470, 813; 5, 482, 908 及 5, 714, 428，其内容在此引以参考）。

在本发明一种优选方法中，在该反应物水溶液的一种或两种中包括该环状二配位基化合物。换句话说，在混合该两种溶液前，金属盐水溶液中（如氯化锌）及/或金属氟化物盐溶液（如六氟基钴酸钾）中含有该环状二配位基化合物。通过有效混合使反应物溶液结合（如优选采用均质化或高速搅拌），形成含 DMC 化合物的催化剂浆液。然后，通常采用压力下过滤的方法，分离催化剂，用含 $\text{C}_3\text{-}\text{C}_5$ 脂肪醇的混合物水溶液洗涤残渣。任选，该洗涤混合物也含功能聚合物。接着按前述方法分离催化剂，用 $\text{C}_3\text{-}\text{C}_5$ 脂肪醇或含该醇及/或功能聚合物的混合物水溶液另外再洗涤。优选地是，最后洗涤不用水。

本发明方法由于采用了一种环状二配位基化合物，对生产催化剂带来了某些有意义和格外的好处。首先，与以前 DMC 催化剂相比，在环状二配位基聚合物存在下制成的 DMC 催化剂更易于过滤，所以生产所需总时间缩短（见实施例 15 及对照例 16）。其次，该环状二配位基化合物在催化剂制备中起消泡剂作用，所以催化剂生产所用反应器的器壁上沉积催化剂较少。这就改善了催化剂的重复性和减少了废催化剂。

本发明包括一种生产环氧化的聚合物的方法。这种方法包括在本发明 DMC 催化剂存在下对环氧化合物进行聚合。优选的环氧化合物为环

氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯等，及其混合物。此方法可用于生产无规或嵌段共聚物。环氧化物聚合物可以是例如由环氧化物在含羟基的引发剂存在下进行聚合所生成的聚醚多元醇。

本发明生产其它类型环氧化物聚合物的方法，可包括在 DMC 化合物存在下，与环氧化物共聚的其它单体。用常规 DMC 催化剂所生产的本领域已知的任何共聚物，也可用本发明催化剂进行生产。例如，环氧化物与氧杂环丁烷共聚得到聚醚(见 USP 3,278,457, 及 3,404,109)，或环氧化物与酸酐类共聚得到聚酯或聚醚酯多元醇(见 USP 5,145,883 及 3,538,043)。用 DMC 催化剂制备聚醚、聚酯及聚醚酯多元醇，例如在 USP 5,223,583; 5,145,883; 4,472,560; 3,941,849; 3,900,518; 3,538,043; 3,404,109; 3,278,458; 3,278,457 及 J.L 舒卡尔德特(Schuchardt)及 S.D 哈珀(Harper)在 SPI 会议论文集(第 32 届聚氨酯技术/市场年会(1989)360)的文章均有充分描述。有关利用 DMC 催化剂合成多元醇的美国专利整个内容在此均引以参考。

用本发明催化剂制备的聚醚多元醇(或单元醇)的平均羟基官能团数优选为 1-8 个或以上，更优选约 2-6 个，最优选约 2-3 个。多元醇优选数均分子量(M_n)在 500-50,000 的范围。更优选范围为 1,000-12,000；最优选范围约 2,000-8,000。

本发明对多元醇有格外的好处。尤其与不用环状二配位基化合物制备的同类催化剂相比，用本发明催化剂制得的多元醇含有的高分子量组分的含量被降低。可用任何方法定量确定高分子量组分。尤其方便的方法是用凝胶色谱(GPC)测定该组分。实用方法描述于以后的实施例 B 中。

按照本发明方法制备的多元醇总含有 10ppm 以下其数均分子量大于 400,000(即 $M_n > 400K$) 的聚醚组分。用最高活性的 DMC 催化剂制得的多元醇，通常含有较多的 $M_n > 400$ 的高分子物质(至少 100ppm)。尽管高分子量聚合物量的这种降低可能微不足道，但令我们惊奇地发现，本发明多元醇始终可以通过“超临界泡沫试验”(SCFT)---这是一种灵敏的泡沫体检测方法，设计用于暴露是否多元醇会引起泡沫体现场下陷或破裂---，不过用其它高活性 DMC 催化剂制备的多元醇并不总是能够通过这样的检测。下述实施例 A 说明如何进行 SCFT 试验。

下述实施例仅用于说明本发明。本领域技术人员将会认识到在本发

明实质及权利要求项范围内，还有许多的变化方案。

催化剂制备实施例

实施例 1

本实施例说明基本非结晶的六氟基钴酸锌催化剂的制备，催化剂掺
5 混了 1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮(HEP)作为络合剂，另外还有叔丁醇及分子
量 1000 的聚醚二醇。

在一升的烧杯中，用去离子水(230 克)及 HEP(50 毫升)稀释氯化锌水
溶液(120 克，62.5 重量% $ZnCl_2$) (溶液 1)。在第二烧杯中，用去离子水(100
10 毫升)及 HEP(20 毫升)溶解六氟基钴酸钾(溶液 2)。将分子量 1000 的聚
氧丙烯二醇(8.0 克)溶解于去离子水(50 毫升)及四氢呋喃(THF)(2 毫升)
中制备溶液 3。将溶液 2 于 35 分钟内加至溶液 1 中，同时以最大强度的
20%使之均质化。加入后，继续以 40% 的强度均质化 10 分钟。关停均质器。
15 加入溶液 3，再慢搅拌 3 分钟。

在 40psig 下通过 $20\mu m$ 尼龙薄膜过滤反应混合物。在叔丁醇(130 毫升)
15 及去离子水(55 毫升)中对催化剂滤饼进行再打浆，并以 40% 的强度进
行均质化 10 分钟。关停均质化器。加入分子量 1000 以上溶解于 THF(2
克)的聚氧丙烯二醇(2.0 克)，缓慢搅拌该混合物 3 分钟。按上述方法分
离催化剂。在叔丁醇(185 毫升)中对滤饼再打浆，并按前述方法使之均
质化。加入分子量 1000 以上的溶于 THF(2 克)中的二元醇(1 克)，用常
20 用方法分离产物。在 60°C 及 30 英寸(汞柱)压力下真空炉中干燥所得催
化剂渣直至恒重。

实施例 2

按照实施例 1 的方法，但用 N-甲基-2 吡咯烷酮及叔丁醇 50/50 的混
合物替代反应物溶液 1 及 2 中的 HEP。

实施例 3

按照实施例 1 的方法，但用 N-甲基-2 吡咯烷酮及叔丁醇 25/75 的混
合物替代反应物溶液 1 及 2 中的 HEP。

实施例 4

按照实施例 1 的方法，但用聚乙烯基吡咯烷酮替代分子量 1000 的聚
30 氧丙烯二醇。

实施例 5

按照实施例 1 的方法，但用 2 吡咯烷酮及叔丁醇 50/50 的混合物替代反应物溶液 1 及 2 中的 HEP.

实施例 6

按照实施例 1 的方法，但用 2 吡咯烷酮及叔丁醇 25/75 的混合物替代反应物溶液 1 及 2 中的 HEP.

实施例 7

按照实施例 1 的方法，但用 γ -丁内酯及叔丁醇 10/90 的混合物替代反应物溶液 1 及 2 中的 HEP.

实施例 8

按照实施例 1 的方法，但用 γ -丁内酯及叔丁醇 25/75 的混合物替代反应物溶液 1 及 2 中的 HEP.

实施例 9

按照实施例 1 的方法，但用 δ -戊内酯（在溶液 1 中 40 克和在溶液 2 中 10 克）替代 HEP.

对照例 10

按照实施例 1 的方法，但用叔丁醇完全替代所用的 HEP。此催化剂基本上按 USP 5,482,908 的方法制备。

实施例 1-9 及对照例 10 表明（见表 2），在制备基本非结晶的双金属氯化物催化剂中，加入环状二配位基化合物有意想不到的好处。尤其，用该催化剂制备的多元醇含有含量被降低了的高分子量多元醇组分 ($>400,000$)。此外，在超临界泡沫体试验中，多元醇比对照多元醇（采用未在环状二配位基化合物存在下制备的催化剂所制成的多元醇）运行得好，即其下陷量低于已有 DMC 所催化的多元醇。

实施例 11

本实施例说明基本非结晶的六氟基钴酸锌催化剂的制备，该催化剂掺混了 1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮（HEP）作为络合剂以及叔丁醇（但无聚醚二醇）。

在一升烧杯中，用去离子水（230 克）及 HEP（50 毫升）稀释氯化锌水溶液（120 克，62.5 重量%）（溶液 1）。在第二烧杯中，用去离子水（100 毫升）及 HEP（20 毫升）溶解六氟基钴酸钾（溶液 2）。将溶液 2 于 40 分钟时间内加至溶液 1 中，同时以 20% 的最大强度使之均质化。加入后，继续以 40%

5 的强度均质化 10 分钟。

在 40psig 下通过 20 μm 尼龙薄膜过滤反应混合物。在叔丁醇(130 毫升)及去离子水(55 毫升)的混合物中对催化剂滤饼进行再打浆，并以 40% 的强度均质化 10 分钟。按上述方法分离催化剂。在叔丁醇(185 毫升)对滤饼再打浆，并按前述方法加以均质化。按上述方法分离催化剂，在 60°C, 30 英寸(Hg)压力下真空炉中干燥直至恒重。

实施例 12

按照实施例 11 的方法，但用 2 吡咯烷酮替代反应物溶液 1 及 2 中 HEP。

10 对照例 13

用 USP 5,470,813 的方法(实施例 1)制备催化剂。络合剂仅为叔丁醇，不加入聚醚。

如实施例 11-12 及对照例 13 所示(见表 3)，本发明的好处不限于在有功能聚合物存在下制备的催化剂。尤其，用本发明的催化剂制备的多元醇不仅含有含量被降低了的高分子量多元醇组分(>400,000)，而且超临界泡沫体试验也比对照多元醇的运行得更好。

催化剂评价：多元醇的合成

实施例 14

一般方法：将环氧丙烷在 2 小时内加至含六氟基钴酸锌催化剂及丙氧基化甘油引发剂(羟基值=240 毫克 KOH/克)的活化混合物中，制备典型“片料”聚氧丙烯三醇。采用催化剂含量为 30-100ppm(见表 2 及 3)。按标准方法测定各产物羟基值、粘度及多分散性(用 GPC(凝胶色谱法))。GPC 法(见实施例 B)用于测定数均分子量(Mn)大于 400,000 的多元醇组分，含量以 ppm 计记录于表 2 及 3 中。“N.D”指“未测定”。

每一多元醇也通过“超临界发泡体试验”(SCFT)进行评价，此方法描述于此后的实施例 A 中。每一多元醇的性能均与同一试验的 KOH 基多元醇(分子量 3000 的聚氧丙烯三醇)的性能进行对照。测定两种样品的下陷率%。计算用 KOH 标准制成的泡沫体的下陷率对所测多元醇制成的泡沫体的下陷率之比。SCFT 检测中比率 0.6 或为以上的为“合格”，而比率在 0.6 以下的则被认为不合格，比率为 1.0 的意味所测多元醇与 KOH 基多元醇的检测一样好；比率大于 1 表示样品运行超过 KOH-基的标准。例

如，如果 KOH 基多元醇呈现下陷率 11%，而所测多元醇呈现的下陷率为 31%，则所测多元醇具有的 KOH/样品比为 $11/32=0.35$ ，检测为不合格。

实施例 A

超临界泡沫体试验 (SCFT)

常规一次柔性聚氨酯泡沫体是利用下述“应力(stressed)”配方进行手混及浇铸的。该配方特征在于应力，因为有意使它成为对高分子量组分的存在是敏感的。

由待分析多元醇样品(100 份，一般分子量 3000 的聚醚三醇)、水(6.5 份)、二氯甲烷(15 份)、A-1 催化剂(0.1 份，Witco 公司产品)、T-9 催化剂(0.25 份，空气产品公司产品)及 L-550 表面活性剂(0.5 份，Witco 公司产品)制备 B-侧。将甲苯二异氰酸酯(78.01 份，110 NCO/OH 指数)快速加至该 B 侧组分中，充分混合该混合料，并浇铸入饼箱中。泡沫体隆起并固化，记录下陷(或破坏)率%。

实施例 B

用凝胶色谱法(GPC)测定高分子量多元醇组分。

通过比较已知分子量的聚苯乙烯样品在 GPC 塔柱的流出时间，确定多元醇样品中高分子量组分的分子量。再用标准方法确定数均分子量大于 400,000 的样品的馏分。

采用一种朱迪凝胶(Jordi Gel)DVB 10^3 埃的柱子， 10×250 毫米，5 微米粒径，以四氢呋喃组成移动相。检测器为 Varex 型 II-A 蒸发光扫描检测器。用四氢呋喃稀释由不同分子量聚苯乙烯制备的聚苯乙烯浓缩溶液，形成内含 2, 5 及 10 毫克/升聚苯乙烯的标准液。称取 0.1 克聚醚多元醇，加至一盎司瓶中，再加入四氢呋喃至该样品中，调节样品及溶剂总重量至 10 克，制备样品。将标定溶液的样品顺序注入 GPC 柱中。然后注入双倍的各聚醚多元醇样品，再注入各聚苯乙烯标准样。电子计算法积分这些标准样的峰面积，并对各待测多元醇的两组电算求积过的峰进行电算求积，并加以平均。对每一样品计算数均分子量 $M_n > 400,000$ 物料的馏分，并加以记录。

实施例 15 及对照例 16

一般按照实施例 1 的方法进行，但记录每过滤步骤的时间(见实施例最后一节)。过滤时间：第一过滤：4 分钟；第二过滤：6 分钟；第三过

滤：4分钟。

为比较起见，也按照对照例10的方法制备催化剂中的过滤时间。过滤时间：第一过滤：17分钟；第二过滤：32分钟；第三过滤：4分钟。

结果表明，与已有DMC催化剂相比，在有环状二配位基化合物存在下所制备的催化剂都更容易进行过滤得多，所以制备它们所需时间较短。

前述实施例仅为说明本发明；下述权利要求项定义了本发明的范围。

表1 催化剂特征

实施例号	红外谱图 光吸收 642cm^{-1}	络合剂 (摩尔%) ¹			功能聚合物
		叔丁醇	HEP	NMP	
1	0	82	18	0	1K聚(PO)二醇
2	0	53	0	47	1K聚(PO)二醇
4	0	33	67	0	PVP
C10	0.225	100	0	0	1K聚(PO)二醇

HEP=1-(2-羟乙基)2-吡咯烷酮；
NMP=N-甲基2-吡咯烷酮；
PVP=聚乙烯基吡咯烷酮；
¹基于叔丁醇+环状二配位基化合物的总量。

表 2 催化剂对多元醇性能的影响

催化剂实施例号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	C10
其它络合剂(有叔丁醇)	HEP	50%NMP	25%NMP	HEP	50%PYR	25%PYR	10%GBL	25%GBL	VL	无
功能聚合物	1K 二醇	1K 二醇	1K 二醇	PVP	1K 二醇	1K 二醇	1K 二醇	1K 二醇	1K 二醇	1K 二醇
ppm 催化剂	50	100	100	100	50	50	30	30	50	30
多 元 醇 性 质										
Mw/Mn	1.09	1.07	1.06	1.08	1.09	1.03	1.21	1.24	1.12	1.03
OH#(毫克 KOH/克)	56.8	56.9	56.3	56.8	55.6	55.1	56.1	55.7	57.3	56.2
粘度(cps)	580	550	582	603	562	550	574	574	592	566
>400K 分子量(ppm)	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	6	N. D	N. D	N. D	10
SCFT: KOH/样品	0.83	1.25	0.60	0.74	1.03	0.64	0.81	0.71	0.99	0.36
合格/不合格	合格	很合格	勉强	合格	勉强	合格	合格	合格	合格	不合格

HEP=1-(2-羟乙基)2-吡咯烷酮； NMP= N-甲基 2-吡咯烷酮； PYR=2-吡咯烷酮； GBL= γ 丁内酯； PVP=聚乙
吡咯烷酮； VL=8-戊内酯； 高分子量多元醇组分(按 GPC 法)为 Mn>400,000 的样品数量； N. D=未测定。

表 3 催化剂对多元醇性能的影响

催化剂实施例号	11	12	C13
其它络合剂(有叔丁醇)	HEP	PYR	无
功能聚合物	无	无	无
ppm 催化剂	50	50	50
多元醇性质			
Mw/Mn	1.11	1.14	1.04
OH#(毫克 KOH/克)	57.8	57.8	56.5
粘度(cps)	591	616	567
>400K 分子量(ppm)			
N.D	N.D	23	
SCFT: KOH/样品	0.67	1.0	0.28
合格/不合格	合格	合格	不合格
HEP=1-(2-羟乙基)2-吡咯烷酮； PYR=2-吡咯烷酮； 高分子量多元醇组分(按 GPC 法)为 Mn>400,000 的样品数量； N.D=测定未。			