[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 27/26 (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02816687.6

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1289194C

[22] 申请日 2002.8.19 [21] 申请号 02816687.6
[30] 优先权
[32] 2001.8.31 [33] DE [31] 10142747.6
[86] 国际申请 PCT/EP2002/009241 2002.8.19
[87] 国际公布 WO2003/020422 德 2003.3.13
[85] 进入国家阶段日期 2004.2.25
[73] 专利权人 拜尔材料科学股份公司
地址 德国莱沃库森
[72] 发明人 W·谢菲尔 J·霍夫曼
P·奥姆斯
审查员 许 俊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 李连涛 马崇德

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

用于制备聚醚多元醇的双金属氰化物催化剂

[57] 摘要

本发明涉及用于通过烯化氧的在包含活性氢原子的起始物上的加成聚合来制造聚醚多元醇的新的双金属氰化物(DMC)催化剂，其中该催化剂包含：a)双金属氰化物化合物，b)有机配位体，和 c)环多元醇。 在聚醚多元醇的生产中，本发明的催化剂具有显著提高的活性。

1. 双金属氰化物 催化剂，包含

a) 至少一种双金属氰化物化合物，

b) 至少一种不是环多元醇的有机配位体，和

c) 1,2-环辛二醇或 1,5-环辛二醇。

2. 权利要求 1 的双金属氰化物 催化剂，还包含 水和/或 至少一种水溶性金属盐。

3. 权利要求 1 的双金属氰化物 催化剂，其中双金属氰化物化合物为六氰合钴（III）酸锌。

4. 权利要求 1 的双金属氰化物 催化剂，其中有机配位体 为叔丁醇。

5. 权利要求 1 的双金属氰化物 催化剂，其中双金属氰化物催化剂中的 1,2-环辛二醇或 1,5-环辛二醇的存在量为双金属氰化物催化剂总重量的 1-80 重量%。

6. 权利要求 1 的双金属氰化物 催化剂的制备方法，包含如下步骤:

i) 使

α) 至少一种金属盐与至少一种金属氰化物盐，在

β) 至少一种不是环多元醇的有机配位体，和

γ) 1,2-环辛二醇或 1,5-环辛二醇

存在下，在水溶液中进行反应，

ii) 对步骤 i) 得到的催化剂进行分离、洗涤和干燥。

7. 通过在权利要求 1 的双金属氰化物 催化剂存在下烯化氧在具有活性氢原子的起始化合物上进行加成聚合来制备聚醚多元醇的方法。

用于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烯化氧在具有活性氢原子的起始化合物上进行加聚来制备聚醚多元醇的新的双金属氰化物（DMC）催化剂。

用于烯化氧在具有活性氢原子的起始化合物上加聚的双金属氰化物(DMC)催化剂是已知的（参见，例如，US-A 3404109，US-A 3829505，US-A 3941849 和 US-A 5158922)。与传统的用碱性催化剂如碱金属氢氧化物的方法相比，在聚醚多元醇的制备中应用这些 DMC 催化剂特别地导致了具有末端双键的单官能聚醚，即所谓单醇（Monoolen）的含量下降。这样得到的聚醚多元醇可以被加工来生产高级聚氨酯（例如弹性材料、泡沫、涂料等）。DMC 催化剂一般是通过将一种金属盐的水溶液与一种金属氰化物的水溶液在有机配位体，如醚存在下反应而得到的。例如，在一个典型的催化剂制备中，将氯化锌（过量）的水溶液与六氰合钴酸钾相混合，接着将二甲氧基乙烷（甘醇二甲醚（Glyme））加到所形成的悬浮液中。在过滤催化剂和用甘醇二甲醚的水溶液洗涤后，得到对应于通式

$$Zn_3[Co(CN)_6]_2 \; xZnCl_2 \; yH_2O \; z \; Glyme$$

的活性催化剂（请参见，例如，EP-A 700 949）。

JP-A 4145123，US-A 5470813，EP-A 700949，EP-A 743093，EP-A 761708 和 WO 97/40086 公开了 DMC 催化剂，其通过应用叔丁醇作为有机配位体（单独或与聚醚联合(EP-A 700 949，EP-A 761 708，WO 97/40086)），在聚醚多元醇的制备中导致了具有末端双键的单官能聚醚含量的进一步下降。此外，通过采用这些 DMC 催化剂，缩短了烯化氧对于相应起始化合物的加聚反应的诱导时间，并且使催化剂的活性提高了。

现已发现，在聚醚多元醇的制备中，包含环多元醇作为配位体的 DMC 催化剂具有非常高的活性。

因此本发明提供了一种双金属氰化物（DMC）催化剂，它包含：

a) 至少一种双金属氰化物化合物，

b) 至少一种不是环多元醇的有机配位体，和

c) 至少一种环多元醇。

本发明的催化剂可以任选包含 d) 水，优选从 1 到 10 重量%，和/或 e)源于双金属氰化物 a)的制备中的式（I）$M(X)_n$的一种或多种水溶性金属盐，优选从 5 到 25 重量%。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)、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。阴离子 X 是相同或不同的，优选为相同的，并且优选选自卤离子、氢氧根、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、草酸根或硝酸根。n 的值为 1、2 或 3。

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

适合于双金属氰化物化合物 a)的制备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)、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。阴离子 X 为相同的或不同的，优选为相同的，并且优选选自卤离子、氢氧根、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、草酸根或硝酸根。n 的值为 1、2 或 3。

适合的水溶性金属盐的例子为氯化锌、溴化锌、醋酸锌、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）。也可以采用多种水溶性金属盐的混合物。

适合于制备双金属氰化物 a)的水溶性金属氰化物盐优选具有通式（II）$(Y)_a M'(CN)_b(A)_c$，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)。该水溶性金属氰化物盐可以包含这些金属中的一种或几种。阳离子 Y 为相同的或不同的，优选为相同的，且选自碱金属离子和碱土金属离子。阴离子 A 为相同的或不同的，优选为相同的，且选自卤离子、氢氧根、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、草酸根或硝酸根。a、b 和 c 都为整数,选取 a、b 和 c 的值以使金属氰化物盐为电中性; a 优选为 1、2、3 或 4; b 优选为 4、5 或 6; c 优选为 0。适合的水溶性金属氰化物盐的例子为六氰合钴(III)酸钾、六氰合铁(II)酸钾、六氰合铁(III)酸钾、六氰合钴(III)酸钙和六氰合钴(III)酸锂。

包含于本发明的催化剂中的优选的双金属氰化物化合物 a)为对应于通式(III)的化合物,

$$M_x[M'_{x'}(CN)_y]_z,$$

其中 M 如在式(I)中所定义,并且

M' 如在式(II)所定义,并且

x、x'、y 和 z 为整数并且如此选取以使该双金属氰化物化合物为电中性。

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)。

适合的双金属氰化物化合物 a)的例子有六氰合钴(III)酸锌、六氰合铱(III)酸锌、六氰合铁(III)酸锌和六氰合钴(III)酸钴(II)。适合物双金属氰化物化合物进一步的例子可在例如 US-A 5158922 中找到。特别优选应用六氰合钴(III)酸锌。

在本发明的 DMC 催化剂中包含的有机配位体 b) 原则上是已知的,并且已被现有技术所详细描述(例如在 US-A 5158922、US-A 3404109、US-A 3829505、US-A 3941849、EP-A 700949、EP-A 761708、JP-A 4145123、US-A 5470813、EP-A 743093 和 WO 97/40086 中)。优选的有机配位体为具有杂原子,如氧、氮、磷或硫的水溶性有机化合物,其能够与双金属氰化物化合物 a)形成配合物。适合的有机配位体为,例如,醇、醛、酮、醚、酯、氨化物(Amide)、脲、腈、硫化物及其混合物。优选的有机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。

适合的环多元醇 c)中每个分子具有至少两个羟基，优选每个分子具有 2 到 4 个 OH 基团，在分子中碳原子与 OH 基团的数量比优选不超过 4。这些多元醇可以具有芳香环或脂肪环结构；优选使用脂环族多元醇。这些多元醇优选具有 6 到 20 个碳原子，环中的碳原子数优选至少为 8。优选使用的环多元醇的例子是 1,2-环辛二醇和 1,5-环辛二醇。

本发明的 DMC 催化剂相对于成品催化剂的量，包含 20-90 重量%，优选 25-80 重量%的双金属氰化物化合物 a)，且有机配位体 b)的量为 0.5-30，优选 1-25 重量%，相对于成品催化剂的量。本发明的 DMC 催化剂一般包含 1-80 重量%，优选 1-40 重量%的至少一种环多元醇 c)，相对于成品催化剂的量。

催化剂组合物的分析一般地通过如下方法进行：元素分析、热重分析或提取性地移除离子表面活性或界面活性化合物成分，然后进行重量分析测定。

本发明的催化剂可以是结晶、半结晶或无定形的。一般通过粉末 X 射线衍射来对结晶度进行分析。

本发明优选的催化剂包括：

a)六氰合钴（III）酸锌，

b)叔丁醇和

c）环多元醇。

本发明的 DMC 催化剂一般地通过α）金属盐，特别是式（I）的金属盐，与金属氰化物盐，特别是式（II）的金属氰化物盐，β）有机配位体 b)，其不是环多元醇，和γ）至少一种环多元醇 c)在水溶液中进行反应来制备。

在这种情况下，优选金属盐（例如按化学计量过量（按金属氰化物盐计至少过量 50mol%）使用的氯化锌）和金属氰化物盐（例如六氰合钴酸钾）的水溶液首先在有机配位体 b)（例如叔丁醇）的存在下反应，形成包含双金属氰化物化合物 a)（例如六氰合钴酸锌）、水 d)、过量的金属盐 e)、和有机配位体 b)的悬浮体。

对此，有机配位体 b) 可以存在于金属盐和/或金属氰化物盐的水溶液中，或其被直接加入到由双金属氰化物化合物 a)沉淀而得到的悬浮体中。通常过量使用有机配位体。将水溶液与有机配位体 b)在强力搅拌下混合被证明是有利的。形成的悬浮体一般随后用成分 c)来处理。在这种

情况下，成分 c)优选在与水和有机配位体 b)的混合物中被使用。

然后将催化剂通过已知的技术如离心或过滤从悬浮体中分离。在一个优选的实施方案变体中，用有机配位体 b)的水溶液洗涤分离的催化剂（例如，通过再次悬浮，接着通过离心或过滤再次分离）。通过这种方式例如可从本发明的催化剂中除去水溶性副产物如氯化钾。

洗涤水溶液中的有机配位体 b)的含量优选为 20-80 重量%，相对于总的溶液。此外，向洗涤水溶液中加入少量作为成分γ)的环多元醇 c)是有利的， 相对于总的溶液，优选为 0.5 -5 重量%。

而且，对催化剂进行多于一次的洗涤也是有利的。为此，可以例如重复第一次洗涤操作。但是，优选使用非水溶液进行进一步的洗涤操作，例如有机配位体与被作为成分γ）使用的环多元醇 c）的混合物。

经过洗涤的催化剂，任选在粉碎之后，在一般为 20-100℃的温度下和一般为 0.1 mbar 到常压（1013 mbar）的压力下干燥。

本发明还提供了本发明的 DMC 催化剂在通过烯化氧在具有活性氢原子的起始物上进行加成聚合来制备聚醚多元醇的方法中的应用。

作为烯化氧可应用环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷及其混合物。通过烷氧基化，聚醚链的构建可以，例如，只用一种环氧化物单体或以随机或嵌段的方式用 2 或 3 种不同的环氧化物单体进行。更详细的信息可以在“Ullmanns Encyclopadie der industriellen Chemie”, Vol. A21, 1992, 670 页起中找到。

具有 18-2000 的（数均）分子量和 1-8 个羟基的化合物优选被作为具有活性氢原子的起始化合物使用。例如可提及：乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1 ,4-丁二醇、六亚甲基二醇、双酚 A、三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、山梨醇、蔗糖、降解淀粉或水。

有利的是应用这样的具有活性氢原子的起始化合物，例如通过传统的碱催化由上述的低分子量起始物所制备的，并且为具有 200-2000 的（数均）分子量的低聚的烷氧基化产物。

由本发明的催化剂所催化的烯化氧在具有活性氢原子的起始化合物上的加成聚合一般是在 20-200℃的温度下，优选在 40-180℃的范围内，特别优选在 50-150℃温度下进行。该反应可以在 0.0001- 20 bar 的总压下进行。 加成聚合可以在无溶剂或在惰性有机溶剂如甲苯和/或 THF 中进行。相对于要制备的聚醚多元醇的量，溶剂的量一般为 10-30 重量%。

选择催化剂的浓度以在给定的反应条件下实现对加成聚合反应的良好控制。相对于所要制备的聚醚多元醇的量，催化剂的浓度一般地在0.0005 重量%到 1 重量%范围内，优选在 0.001 重量% 到 0.1 重量%范围内，特别优选在 0.001 到 0.0025 重量%范围内。

按本发明方法所制备的聚醚多元醇的(数均)分子量在 500-100,000 g/mol 的范围内，优选在 1,000- 50,000 g/mol 范围内，特别优选在 2,000- 20,000 g/mol 范围内。

加成聚合可以以连续的或者非连续的方式进行，例如间歇或半间歇法。

由于其显著增加的活性，本发明的催化剂可在很低的浓度（25ppm 和更少，相对于所要制备的聚醚多元醇的量）下使用。若在本发明的催化剂存在下制备的聚醚多元醇用于聚氨酯的制备(Kunststoffhandbuch, 第 7 卷, Polyurethane, 第 3 版, 1993, 第 25- 32 和 57-67 页)，可以省去从聚醚多元醇中去除催化剂，而不会对所得到的聚氨酯的产品质量有任何不利。

实施例

实施例 1 用 1,5-环辛二醇制备 DMC 催化剂

将 7.4 重量%的六氰合钴酸钾水溶液 9 ml，在强力搅拌下加入到 11.8 重量% 的氯化锌水溶液 15 ml、13 ml 叔丁醇和 0.4 g 1,5-环辛二醇的混合物中。所形成的沉淀用 10 ml 叔丁醇和 30 ml 水的混合物洗涤，并过滤。接着向滤饼中加入 20 ml 叔丁醇，并再次过滤。在过滤之后，将该催化剂在 50℃下减压 (10 mbar)干燥至衡重。

元素分析、热重分析和提取:

钴= 10.7 重量%， 锌= 26.1 重量%，叔丁醇 = 6.0 重量%， 1,5-环辛二醇 =20.3 重量%。

实施例 2 用 1,5-环辛二醇制备 DMC 催化剂

将 7.4 重量%的六氰合钴酸钾水溶液 9 ml，在强力搅拌下加入到 11.8 重量% 的氯化锌水溶液 15 ml、13 ml 叔丁醇、4 重量%的烟酸水溶液 6.5 ml 和 0.4 g 1,5-环辛二醇的混合物中。所形成的沉淀用 10 ml 叔丁醇和 30 ml 水的混合物洗涤，并过滤。接着向滤饼中加入 20 ml 叔

丁醇，并再次过滤。在过滤之后，将该催化剂在50℃下减压（10 mbar）干燥至衡重。

元素分析、热重分析和提取：

钴= 12.4 重量%， 锌= 31.6 重量%，叔丁醇 = 5.9 重量%， 1,5-环辛二醇 = 6.0 重量%。

实施例 3 用 1,2-环辛二醇制备 DMC 催化剂

将 7.4 重量%的六氰合钴酸钾水溶液 9 ml，在强力搅拌下加入到 11.8 重量% 的氯化锌水溶液 15 ml、13 ml 叔丁醇、7 重量%的乳酸水溶液 6.5 ml 和 0.4 g 1,2-环辛二醇的混合物中。所形成的沉淀用 10 ml 叔丁醇和 30 ml 水的混合物洗涤，并过滤。接着向滤饼中加入 20 ml 叔丁醇，并再次过滤。在过滤之后，将该催化剂在 50℃下减压（10 mbar）干燥至衡重。

元素分析、热重分析和提取：

钴= 13.2 重量%， 锌= 30.6 重量%，叔丁醇 = 6.2 重量%， 1,2-环辛二醇 = 4.82 重量%。

实施例 4 用 1,5-环辛二醇制备 DMC 催化剂

将 1.84 重量%的六氰合钴酸水溶液 26.1 ml，在强力搅拌下加入到 6.6 重量% 的醋酸锌水溶液 10 ml、13 ml 叔丁醇和 0.4 g 1,5-环辛二醇的混合物中。再加入 11.8 重量% 的氯化锌水溶液 15 ml。所形成的沉淀用 10 ml 叔丁醇和 30 ml 水的混合物洗涤，并过滤。接着向滤饼中加入 20 ml 叔丁醇，并再次过滤。在过滤之后，将该催化剂在 50℃下减压（10 mbar）干燥至衡重。

元素分析、热重分析和提取：

钴= 14.9 重量%， 锌= 26.4 重量%，叔丁醇 = 7.0 重量%， 1,5-环辛二醇 = 4.6 重量%。

实施例 5 用 1,2-环辛二醇制备 DMC 催化剂

将 1.84 重量%的六氰合钴酸水溶液 26.1 ml，在强力搅拌下加入到 6.6 重量% 的醋酸锌水溶液 10 ml、13 ml 叔丁醇、7 重量%的乳酸水溶液 3 ml 和 0.4 g 1,5-环辛二醇的混合物中。再加入 11.8 重量% 的氯

化锌水溶液 15 ml。所形成的沉淀用 10 ml 叔丁醇和 30 ml 水的混合物洗涤，并过滤。接着向滤饼中加入 20 ml 叔丁醇，并再次过滤。在过滤之后，将该催化剂在 50℃下减压 (10 mbar)干燥至衡重。

元素分析、热重分析和提取:

钴= 14.9 重量%， 锌= 28.0 重量%，叔丁醇 = 7.0 重量%， 1,2-环辛二醇 = 3.2 重量%。

对比例 6 不用环多元醇制备 DMC 催化剂

将 7.4 重量%的六氰合钴酸钾水溶液 9 ml，在强力搅拌下加入到 11.8 重量% 的氯化锌水溶液 15 ml 和 13 ml 叔丁醇的混合物中。所形成的沉淀用 10 ml 叔丁醇和 30 ml 水的混合物洗涤，并过滤。接着向滤饼中加入 20 ml 叔丁醇，并再次过滤。在过滤之后，将该催化剂在 50℃下减压 (10 mbar)干燥至衡重。

元素分析、热重分析和提取:

钴= 15.7 重量%， 锌= 27.8 重量%，叔丁醇 = 7.9 重量%。

聚醚多元醇的制备

通用方法

为了测定催化剂的活性，将 50 g 起始物聚丙二醇（分子量 = 1000 g/mol）和 20 mg 催化剂在保护气（氩气）下引入 500 ml 的压力反应器中并在搅拌下加热到 130℃。

在 30 分钟内在 2.5 巴压力下计量加入最大值 50 g 的环氧丙烷。30 分钟后将反应混合物冷却至室温，并用氩气吹扫来除去环氧丙烷。

通过用 GPC 测定（重均）分子量的分布对产品进行表征。

得到的结果如下表所记录:

催化剂实施例编号	M_w[g/mol]
1	2140
2	2200
3	2200
4	2190
5	2180
6（比较例）	1310