



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 235 589** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **B 01 J 27/26, C 08 F 4/50,**
4/60, B 01 J 37/04, C 08 G 65/10,
65/26, C 07 J 9/00, 41/00

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2001124862/04, 31.01.2000
(24) Дата начала действия патента: 31.01.2000
(30) Приоритет: 11.02.1999 DE 19905611.0
(43) Дата публикации заявки: 27.06.2003
(46) Дата публикации: 10.09.2004
(56) Ссылки: US 5714428 A, 03.02.1998. SU 340175 A, 29.06.1972. EP 90444 A2, 05.10.1983. EP 555053 A1, 11.08.1993.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 11.09.2001
(86) Заявка РСТ: EP 00/00727 (31.01.2000)
(87) Публикация РСТ: WO 00/47649 (17.08.2000)
(98) Адрес для переписки: 103064, Москва, ул. Казакова, 16, НИИР-Канцелярия, "Патентные поверенные Квашнин, Сапельников и партнеры", В.П.Квашнину

(72) Изобретатель: ХОФМАНН Йорг (DE), ОМС Питер (DE), ГУПТА Прамод (DE), ШЭФЕР Вальтер (DE), ЛОРЕНЦ Йон (DE)
(73) Патентообладатель: БАЙЕР АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ (DE)
(74) Патентный поверенный: Квашнин Валерий Павлович

(54) **ДВОЙНЫЕ МЕТАЛЛЦИАНИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРПОЛИОЛОВ**

(57)
Данное изобретение относится к новым двойным металлцианидным катализаторам для получения полиэфирполиолов и к способу получения полиэфирполиолов посредством полиприсоединения алкиленоксидов к исходным веществам с активными атомами водорода, причем катализатор содержит: а) двойные металлцианидные соединения общей формулы (III) $M_x[M'_x(CN)_y]_z$ (III), где М выбирают из металлов 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) и Cr(III); М' выбирают из металлов 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) и V(V); x, x', y и z равны целым числам, и их выбирают таким образом, чтобы

двойное металлцианидное соединение обладало электрической нейтральностью; b) желчные кислоты или их соли, сложные эфиры или амиды, и c) органические комплексные лиганды. Способ получения ДМЦ-катализатора включает следующие стадии: i) взаимодействие в водном растворе α) солей металлов с солями цианидов металлов β) органических комплексных лигандов, которые отличаются от желчных кислот или их солей, сложных эфиров или амидов, и γ) желчных кислот или их солей, сложных эфиров или амидов, ii) выделение, промывку и сушку катализатора, полученного на стадии i). В соответствии с данным изобретением катализаторы демонстрируют высокую активность при получении полиэфирполиолов, 3 н. и 6 з.п. ф-лы.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 235 589** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.⁷ **B 01 J 27/26, C 08 F 4/50, 4/60, B 01 J 37/04, C 08 G 65/10, 65/26, C 07 J 9/00, 41/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001124862/04, 31.01.2000

(24) Effective date for property rights: 31.01.2000

(30) Priority: 11.02.1999 DE 19905611.0

(43) Application published: 27.06.2003

(46) Date of publication: 10.09.2004

(85) Commencement of national phase: 11.09.2001

(86) PCT application:
EP 00/00727 (31.01.2000)

(87) PCT publication:
WO 00/47649 (17.08.2000)

(98) Mail address:
103064, Moskva, ul. Kazakova, 16,
NIIR-Kantselarija, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", V.P.Kvashninu

(72) Inventor: KhOFMANN Jorg (DE),
OMS Piter (DE), GUPTA Pramod (DE), ShEhFER
Val'ter (DE), LORENTs Jon (DE)

(73) Proprietor:
BAJER AKTsIENGEZEL'ShAFT (DE)

(74) Representative:
Kvashnin Valerij Pavlovich

(54) **DOUBLE METAL CYANIDE CATALYSTS FOR PRODUCTION OF POLYETHERPOLYOLS**

(57) Abstract:

FIELD: organic synthesis catalysts.

SUBSTANCE: invention relates to novel double metal cyanide catalysts and to a method for production of polyetherpolyols by polyaddition of alkylene oxides to substrates with active hydrogen atoms. Catalyst contains (a) double metal cyanide compounds of general formula (III): $M_x[M'(CN)_y]_z$ (III), where M is selected from ions: 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); M' is selected from ions: Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III),

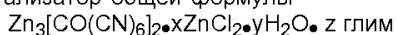
Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV), and V(V); x, x', y, and z are integers selected such that double metal cyanide compounds were electrically neutral; (b) bile acids or their salts, esters, or amides; and (c) organic complex ligands. Catalyst preparation procedure includes following stages: (i) interaction, in aqueous solution, of (α) metal salts with metal cyanide salts, (β) organic complex ligands other than bile acids or their salts, esters, or amides, and (γ) bile acids or their salts, esters, or amides; and (ii) isolation, washing, and drying of catalyst obtained in stage (i).

EFFECT: increased catalytic activity.

9 cl, 4 ex

Данное изобретение относится к новым двойным металлцианидным катализаторам (ДМЦ) для получения полиэфирполиолов посредством полиприсоединения алкиленоксидов к исходным соединениям с активными атомами водорода.

Двойные металлцианидные катализаторы (ДМЦ) для полиприсоединения алкиленоксидов к исходным соединениям с активными атомами водорода известны (например, см. патент США US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 и US-A 5 158 922). Использование таких ДМЦ-катализаторов для получения полиэфирполиолов способствует уменьшению содержания монофункциональных полиэфиров с концевыми двойными связями, так называемых моноолов, по сравнению с традиционным получением полиэфирполиолов с использованием щелочных катализаторов, например, гидроксидов щелочных металлов. Полученные таким образом полиэфирполиолы могут быть переработаны в высококачественные полиуретаны (например, эластомеры, пены, покрытия). ДМЦ-катализаторы обычно получают способом, по которому водный раствор солей металлов подвергают взаимодействию с водным раствором металлцианидных солей в присутствии органических комплексных лигандов, например, простых эфиров. В обычном способе приготовления катализатора, например, смешивают водные растворы хлорида цинка (в избытке) и гексацианокобальтата калия и затем добавляют диметоксиэтан (глим) для образования суспензии. После фильтрации и промывки катализатора водным глим-раствором получают активный катализатор общей формулы



(например, см. европейскую заявку на патент EP-A 700 949).

В японской заявке на патент JP-A 4145123, патенте США US-A 5 470 813, европейских заявках на патент EP-A 700 949, EP-743 093, EP-A 761 708 и международной заявке WO 97/40086 описаны ДМЦ-катализаторы, которые также уменьшают содержание многофункциональных полиэфиров с концевыми двойными связями при получении полиэфирных полиолов с использованием трет-бутанола в качестве органического комплексного лиганда (одного или в комбинации с полиэфиром (европейские заявки на патент EP-A 700 949, EP-A 761 708, международная заявка WO 97/40086)). Кроме того, благодаря использованию таких ДМЦ-катализаторов уменьшается время индукции в реакции полиприсоединения алкиленоксидов с соответствующими исходными соединениями, и повышается активность катализаторов.

Задачей данного изобретения является получение улучшенных ДМЦ-катализаторов для полиприсоединения алкиленоксидов к соответствующим исходным соединениям, которые по сравнению с до сих пор известными типами катализаторов демонстрируют повышенную активность. В результате сокращается время алкоксилирования, что приводит к улучшенной рентабельности процесса

получения полиэфирполиолов. В идеальном случае, благодаря высокой активности катализатора, возможно его использование в настолько низкой концентрации (25 частей на млн или меньше), чтобы не проводить дорогостоящее отделение катализатора из продукта, и продукт мог быть непосредственно использован при получении полиуретана.

Неожиданно было найдено, что ДМЦ-катализаторы, которые содержат желчную кислоту или ее соль, сложный эфир или амид в качестве комплексных лигандов, обладают очень высокой активностью при получении полиэфирполиолов.

Объектом данного изобретения является двойной металлцианидный катализатор (ДМЦ), который содержит

a) одно или несколько, предпочтительно одно двойное металлцианидное соединение,

b) одну или несколько, предпочтительно одну желчную кислоту или ее соль, сложный эфир или амид, и

c) один или несколько, предпочтительно один органический комплексный лиганд, отличный от b).

Согласно данному изобретению катализатор, в случае необходимости, может содержать d) воду, предпочтительно 1-10 мас.% и/или e) одну или несколько водорастворимых солей металлов, предпочтительно 5-25 мас.%, формулы (I) $\text{M}(\text{X})_n$ из получения двойных металлцианидных соединений a). В формуле (I) M выбирают из металлов 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) и Cr(III). Наиболее предпочтительными является Zn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II).

Анионы X являются одинаковыми или различными, предпочтительно одинаковыми, и их предпочтительно выбирают из группы галогенидов, гидроксидов, сульфатов, карбонатов, цианатов, тиоцианатов, изоцианатов, изотиоцианатов, карбоксилатов, оксалатов или нитратов, n равно 1, 2 или 3.

Согласно данному изобретению двойными металлцианидными соединениями a), которые содержат предложенные катализаторы, являются продуктами реакции водорастворимых солей металлов и водорастворимых солей цианидов металлов.

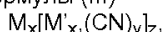
Для получения двойных металлцианидов соединений a) подходящие водорастворимые соли металлов предпочтительно имеют общую формулу (I) $\text{M}(\text{X})_n$, причем M выбирают из металлов Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) и Cr(III). Наиболее предпочтительными является Zn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II).

Анионы X являются одинаковыми или различными, предпочтительно одинаковыми, и их предпочтительно выбирают из группы галогенидов, гидроксидов, сульфатов, карбонатов, цианатов, тиоцианатов, изоцианатов, изотиоцианатов, карбоксилатов, оксалатов или нитратов, n равно 1, 2 или 3.

Подходящими, водорастворимыми солями металлов являются, например, хлорид цинка, бромид цинка, ацетат цинка, ацетилацетонат цинка, бензоат цинка, нитрат цинка, сульфат железа (II), бромид железа (II), хлорид

железа (II), хлорид кобальта (II), тиоцианат кобальта (II), хлорид никеля (II) и нитрат никеля (II). Также возможно использование смесей различных водорастворимых солей металлов.

Для получения двойных металлцианидных соединений а) подходящие водорастворимые соли цианидов металлов предпочтительно имеют общую формулу (II) $(Y)_a M' (CN)_b (A)_c$, причем M' выбирают из металлов 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) и V(V). Наиболее предпочтительно M' выбирают из металлов Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) и Ni(II). Водорастворимая соль цианида металла может содержать один или несколько таких металлов. Катионы Y являются одинаковыми или различными, предпочтительно одинаковыми, и их выбирают из группы, содержащей ионы щелочных и щелочно-земельных металлов. Анионы A являются одинаковыми или различными, предпочтительно одинаковыми, и их выбирают из группы галогенидов, гидроксидов, сульфатов, карбонатов, цианатов, тиоцианатов, изоцианатов, изотиоцианатов, карбоксилатов, оксалатов или нитратов. Значения как a , так и b и c являются целыми числами, причем значения для a , b и c выбирают таким образом, чтобы соли цианидов металлов обладали электрической нейтральностью; a предпочтительно равно 1, 2, 3 или 4; b предпочтительно равно 4, 5 или 6; c предпочтительно равно 0. Подходящими водорастворимыми солями цианидов металлов являются, например, гексацианокобальтат (III) калия, гексацианоферрат (II) калия, гексацианоферрат (III) калия, гексацианокобальтат (III) кальция и гексацианокобальтат (III) лития. Предпочтительными двойными металлцианидными соединениями а), которые содержат предложенные катализаторы, являются соединения общей формулы (III)



причем значение M такое, как в формуле (I), и

M' такое, как в формуле (II), и

x , x' , y и z равны целым числам, и их выбирают таким образом, чтобы двойное металлцианидное соединение обладало электрической нейтральностью.

Предпочтительно

$$x=3, x'=1, y=6 \text{ и } z=2,$$

$$M=\text{Zn (II), Fe(II), Co(II) или Ni(II) и}$$

$$M'=\text{Co(III), Fe(III), Cr(III) или Ir(III)}.$$

Подходящими двойными металлцианидными соединениями а) являются гексацианокобальтат (III) цинка, гексацианоферрат (III) цинка, гексацианоферрат (III) цинка и гексацианокобальтат (III) кобальта (II). Подходящие двойные металлцианидные соединения описаны, например, в патенте США US-A 5 158 922. Наиболее предпочтительным является гексацианокобальтат (III) цинка.

Органические комплексные лиганды с), которые содержат предложенные ДМЦ-катализаторы, в принципе известны и подробно описаны в известном уровне

техники (см. патенты США US-A 5 158 922, US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849, европейские заявки на патент EP-A 700 949, EP-A 761 708, японскую заявку на патент JP-A 4145123, патент США US-A 5 470 813, европейскую заявку на патент EP-A 743 093 и международную заявку WO 97/40086).

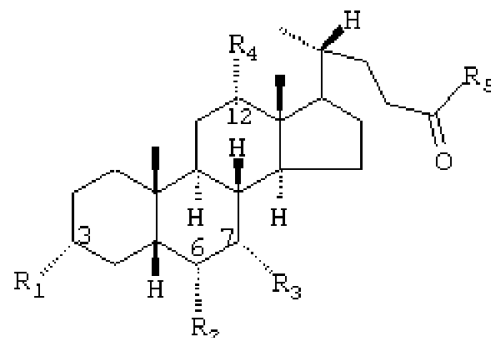
Предпочтительными органическими комплексными лигандами являются водорастворимые, органические соединения с гетероатомами, например, такие как кислород, азот, фосфор или сера, которые могут образовывать комплексы вместе с соединением двойных цианидов металлов а). Подходящими органическими комплексными лигандами являются, например, водорастворимые, алифатические спирты, альдегиды, кетоны, простые эфиры, сложные эфиры, амиды, мочевины, нитрилы, сульфиды и их смеси. Предпочтительными органическими комплексными лигандами являются водорастворимые, алифатические спирты, например этанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, втор-бутанол и трет-бутанол. Наиболее предпочтительным является трет-бутанол.

Органические комплексные лиганды добавляют или во время приготовления катализатора или непосредственно после выделения двойных ме-таллцианидных соединений а). Обычно органические комплексные лиганды используют в избытке.

Предложенные ДМЦ-катализаторы содержат двойные металлцианидные соединения а) в количестве от 25 до 90 мас.%, предпочтительно от 30 до 85 мас.%, относительно количества готового катализатора, и органические комплексные лиганды с) в количестве от 0,5 до 30 мас.%, предпочтительно от 1 до 25 мас.%, относительно количества готового катализатора. Предложенные ДМЦ-катализаторы обычно содержат 1-74,5 мас.%, предпочтительно 1-40 мас.%, относительно количество готового катализатора, желчной кислоты или ее соли, сложного эфира или амида.

Желчными кислотами, подходящими для получения предложенных катализаторов, являются C₂₄-стероид-карбоновые кислоты, которые являются продуктами разложения холестерина, и которые обычно получают из 5 β -холан-24-кислоты включением гидроксильных групп в α -положении у C-3, C-6, C-7 и C-12.

Предпочтительные желчные кислоты имеют общую формулу



причем R_1 , R_2 , R_3 и R_4 независимо друг от друга являются водородом или гидроксидом и R_5 является гидроксидом, $\text{NH-CH}_2\text{-COOH}$,

$\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$,
 $\text{NH-(CH}_2)_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-SO}_3^-$
или $\text{NH-(CH}_2)_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-(CH}_2)_3\text{-SO}_3^-$.

Подходящими являются свободные кислоты или их соли, предпочтительно соли щелочных и щелочно-земельных металлов, а также их сложные эфиры, предпочтительно с алкильными остатками с 2-30 атомов углерода, и их амиды, предпочтительно с алкильными или сульфоалкильными остатками, сульфоалкиламиноалкильными, сульфогидроксиалкиламиноалкильными и карбоксиалкильными остатками в форме кислоты или соли.

Подходящими желчными кислотами или их солями, сложными эфирами или амидами являются холевые кислоты

(3 α , 7 α , 12 α -тригидрокси-5 β -холан-24-кислота; $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{R}_5=\text{гидрокси}$, $\text{R}_2=\text{водород}$), натриевая соль холевой кислоты (холат натрия), холат лития, холат калия, гликоль-холевой кислоты

(3 α , 7 α , 12 α -тригидрокси-5 β -холан-24-кислота-N-[карбоксиметил]амид; $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{гидрокси}$, $\text{R}_2=\text{водород}$, $\text{R}_5=\text{NH-CH}_2\text{-COOH}$), гликохолат натрия, таурохолевой кислоты

(3 α , 7 α , 12 α -тригидрокси-5 β -холан-24-кислота-N-[2-сульфоэтил]амид; $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{гидрокси}$, $\text{R}_2=\text{водород}$, $\text{R}_5=\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$), таурохолат натрия, дезоксихолевая кислота

(3 α , 12 α -дигидрокси-5 β -холан-24-кислота; $\text{R}_1=\text{R}_4=\text{R}_5=\text{гидрокси}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{водород}$), дезоксихолат натрия, дезоксихолат калия, дезоксихолат лития, гликодезоксихолевой кислоты

(3 α , 12 α -тригидрокси-5 β -холан-24-кислота-N-[карбоксиметил]амид; $\text{R}_1=\text{R}_4=\text{гидрокси}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{водород}$, $\text{R}_5=\text{NH-CH}_2\text{-COOH}$), гликольдезоксихолат натрия, тауродезоксихолевой кислоты

(3 α , 12 α -дигидрокси-5 β -холан-24-кислота-N-[2-сульфоэтил]амид; $\text{R}_1=\text{R}_4=\text{гидрокси}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{водород}$, $\text{R}_5=\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$), тауродезоксихолат натрия, хенодезоксихолевая кислота

(3 α , 7 α -дигидрокси-5 β -холан-24-кислота; $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{R}_5=\text{гидрокси}$, $\text{R}_2=\text{R}_4=\text{водород}$), хенодезоксихолат натрия, гликохенодезоксихолевой кислоты

(3 α , 7 α -дигидрокси-5 β -холан-24-кислота-N-[карбоксиметил]амид; $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{гидрокси}$, $\text{R}_2=\text{R}_4=\text{водород}$, $\text{R}_5=\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$), таурохенодезоксихолевой кислоты

(3 α , 7 α -дигидрокси-5 β -холан-24-кислота-N-[2-сульфоэтил]амид; $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{гидрокси}$, $\text{R}_2=\text{R}_4=\text{водород}$, $\text{R}_5=\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$), таурохенодезоксихолат натрия, литохолевая кислота

(3 α -гидрокси-5 β -холан-24-кислота; $\text{R}_1=\text{R}_5=\text{гидрокси}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{водород}$), литохолат натрия, литохолат калия, гиохолевая кислота

(3 α , 6 α , 7 α -тригидрокси-5 β -холан-24-кислота; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_5=\text{гидрокси}$, $\text{R}_4=\text{водород}$), гиохолат натрия, гиохолат лития, гиохолат калия, гиодезоксихолевая

кислота (3 α , 6 α -дигидрокси-5 β -холан-24-кислота; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_5=\text{гидрокси}$, $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{водород}$), гиодезоксихолат натрия, гиодезоксихолат лития, гиодезоксихолат калия, сложный метиловый эфир холевой кислоты, сложный этиловый эфир холевой кислоты, сложный этиловый эфир дезоксихолевой кислоты и сложный метиловый эфир гиохолевой кислоты.

Желчные кислоты или их соли, сложные эфиры или амиды можно использовать в отдельности или в виде смеси.

Наиболее предпочтительными являются соли натрия, лития или калия или сложные метиловые или этиловые эфиры холевой кислоты, гликохолевой кислоты, таурохолевой кислоты, дезоксихолевой кислоты, гликодезоксихолевой кислоты, тауродезоксихолевой кислоты, хенодезоксихолевой кислоты, гликохенодезоксихолевой кислоты, таурохенодезоксихолевой кислоты, литохолевой кислоты, гиохолевой кислоты, гиодезоксихолевой кислоты или их смеси.

Также подходящими желчными кислотами являются, например, урзодезоксихолевая кислота

(3 α , 7 β -дигидрокси-5 β -холан-24-кислота), 7-оксолитохолевая кислота (3 α -гидрокси-7-оксо-5 β -холан-24-кислота), литохолевой кислоты-3-сульфат (3 α -гидрокси-5 β

-холан-24-кислоты-3-сульфат), нор-холевая кислота и биснор-холевая кислота, или их соли, сложные эфиры или амиды.

Желчные кислоты и их соли, сложные эфиры или амиды известны и, например, подробно описаны в Nachr. Chem. Tech. Lab. 43 (1995) 1047 и "Römpp - Lexikon Naturstoffe", Stuttgart, New York 1997, S. 248ff.

Также возможно использование любых смесей вышеназванных желчных кислот или их солей, сложных эфиров или амидов.

Анализ состава катализатора обычно проводят с помощью элементного анализа, термогравиметрии и экстрактивного отделения содержания желчных кислот или их солей, сложных эфиров или амидов с последующим гравиметрическим определением.

Предложенные катализаторы могут быть кристаллическими, частично кристаллическими или аморфными. Анализ кристалличности обычно проводят посредством рентгенодифрактометрии порошка.

Предложенные катализаторы предпочтительно содержат

- а) гексацианокобальтат (III) цинка,
- б) желчную кислоту или ее соль, сложный эфир или амид и
- с) трет-бутанол.

Получение предложенных ДМЦ-катализаторов обычно проводят в водном растворе взаимодействием α) солей металлов, предпочтительно формулы (I) с солями цианидов металлов, предпочтительно формулы (II), β) органических комплексных лигандов с), которые отличаются от желчной кислоты или ее соли, сложного эфира или амида и γ) желчной кислоты или ее соли, сложного эфира или амида.

Вначале предпочтительно взаимодействие водных растворов солей металлов (например, хлорида цинка, используемого в стехиометрическом избытке по крайней мере, 50% моль, относительно соли цианида металла)) и солей цианида металла (например, гексацианокобальтата калия), причем получают суспензию, которая содержит двойные металлцианидные соединения а) (например, гексацианокобальтат цинка), воду d), в избытке соль металла e), и органические комплексные лиганды с).

Органические комплексные лиганды с) могут присутствовать в водном растворе солей металлов и/или солей цианидов металлов, или быть непосредственно добавленными в суспензию, полученную после отделения двойного металлцианидного соединения а). Предпочтительно смешивание водных растворов и органических комплексных лигандов с) при интенсивном перемешивании. Полученную суспензию обычно обрабатывают желчной кислотой или ее солью, сложным эфиром или амидом в). Желчную кислоту или ее соль, сложный эфир или амид в) предпочтительно используют в смеси с водой и органическими комплексными лигандами с).

В заключении проводят выделение катализатора из суспензии обычным способом, например, таким как центрифугирование или фильтрация. В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления данного изобретения выделенный катализатор промывают водным раствором органических комплексных лигандов с) (например, повторно суспендируют и затем снова выделяют путем фильтрации или центрифугирования). Таким образом, например, возможно удаление из предложенного катализатора побочных продуктов, таких как хлорид калия.

Предпочтительное количество органических комплексных лигандов с) в водном растворе для промывки составляет между 40 и 80 мас.%, относительно всего раствора. Также предпочтительно добавление в водный промывочный раствор немного желчной кислоты или ее соли, сложного эфира или амида, предпочтительно в количестве между 0,5 и 5 мас.%, относительно всего раствора.

Кроме того, катализатор предпочтительно промывают больше одного раза. Для этого возможно, например, повторение первого процесса промывки. Однако предпочтительно на следующих этапах промывки используют не водные растворы, а, например, смеси из органических комплексных лигандов и желчной кислоты или ее соли, сложного эфира или амида. Затем промытый катализатор, в случае необходимости, после пульверизации сушат при температуре обычно 20-100° С и при давлении обычно от 0,1 мбар до нормального давления (1013 мбар).

Также объектом данного изобретения является применение предложенных ДМЦ-катализаторов в способе получения полиэфирполиолов полиприсоединением алкиленоксидов к исходным веществам с активными атомами водорода.

В качестве алкиленоксида предпочтительно используют этиленоксид,

про-пиленоксид, бутиленоксид, а также их смеси. Синтез полиэфирных цепей посредством алкоксилирования можно проводить, например, только с мономерным эпоксидом или статистически или блоками с 2 или 3 различными мономерными эпоксидами. Подробности приведены в "Ullmanns Encyclopadie der industriellen Chemie", Band A21, 1992, S. 670f.

В качестве исходных веществ с активными атомами водорода, предпочтительно используют соединения с молекулярным весом (среднее число) от 18 до 2000 и 1-8 гидроксильными группами, например, этиленгликоль, ди-этиленгликоль, триэтиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, 1,4-бутандиол, гексаметиленгликоль, бисфенол А, триметилолпропан, глицерин, пента-эритрит, сорбит, сахара, расщепленный крахмал или воду.

Предпочтительно используют такие исходные вещества с активными атомами водорода, которые, например, условно получают щелочным катализом из вышеназванных низкомолекулярных исходных веществ, и получают олигомерные продукты алкоксилирования с молекулярным весом (среднее число) от 200 до 2000.

Катализируемое предложенными катализаторами полиприсоединение алкиленоксидов к исходным веществам с активными атомами водорода проводят обычно при температуре от 20 до 200° С, предпочтительно от 40 до 180° С, наиболее предпочтительно при температуре от 50 до 150° С. Реакция может быть проведена при общем давлении от 0,001 до 20 бар.

Проведение полиприсоединения возможно в веществе или инертном, органическом растворителе, например толуоле и/или ТГФ. Количество растворителя обычно составляет 10-30 мас.%, относительно количества получаемого полиэфирполиола.

Концентрацию катализатора выбирают таким образом, чтобы при заданных реакционных условиях был возможным надежный контроль за реакцией полиприсоединения. Концентрация катализатора обычно составляет от 0,0005 до 1 мас.%, предпочтительно от 0,001 до 0,1 мас.%, наиболее предпочтительно от 0,001 до 0,0025 мас.%, относительно количества получаемого полиэфирполиола.

Молекулярный вес (среднее число) полиэфирполиолов, получаемых согласно предложенному в соответствии с данным изобретением способу, составляет от 500 до 100000 г/моль, предпочтительно от 1000 до 50000 г/моль, наиболее предпочтительно от 2000 до 20000 г/моль.

Проведение полиприсоединения возможно непрерывно или периодически, например в периодическом или полупериодическом режиме.

Вследствие своей повышенной активности предложенные в соответствии с данным изобретением катализаторы могут быть использованы в очень низких концентрациях (25 частей на млн или меньше, относительно количества получаемого полиэфирполиола). Полиэфирполиолы, полученные в присутствии предложенных в соответствии с данным изобретением катализаторов, используют для получения полиуретанов (Kunststoffhandbuch, Bd. 7, Polyurethane,

3. Aufl., 1993, S. 25-32 und 57-67), возможен отказ от отделения катализатора из полиэфирполиола без негативного влияния на качество полученных полиуретанов.

Примеры

Приготовление катализатора

Пример А. Получение ДМЦ-катализатора с использованием натриевой соли холевой кислоты (катализатор А).

К раствору из 2 г (6 ммоль) гексацианокобальтата калия в 35 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании (24000 об/мин) добавляют раствор из 6,2 г (45,75 ммоль) хлорида цинка в 10 мл дистиллированной воды. Непосредственно после добавляют смесь из 25 г трет-бутанола и 25 г дистиллированной воды для образования суспензии и затем в течение 10 минут интенсивно перемешивают (24 об/мин). Затем добавляют смесь из 0,5 г натриевой соли холевой кислоты (Fluka Chemie AG, CN-9471 Buchs), 0,5 г трет-бутанола и 50 г дистиллированной воды и в течение 3 минут перемешивают (1000 об/мин). Твердое вещество отделяют фильтрацией, затем в течение 10 минут перемешивают со смесью из 35 г трет-бутанола, 15 г дистиллированной воды и 0,5 г натриевой соли холевой кислоты (10000 об/мин) и снова фильтруют. Затем еще один раз перемешивают со смесью из 50 г трет-бутанола и 0,25 натриевой соли холевой кислоты (10000 об/мин) в течение 10 минут. После фильтрации катализатор сушат при температуре 50° С и нормальном давлении до весового постоянства.

Выход высушенного, порошкообразного катализатора: 2,1 г.

Элементный анализ, термогравиметрический анализ и экстрагирование: кобальт=12,6 мас.%, цинк=27,3 мас.%, трет-бутанол = 10,9 мас.%, натриевая соль холевой кислоты=4,3 мас.%, цианид 33,4 мас.%, хлорид 6,9 мас.%, вода 4,6 мас.%.
2 2 3 5 5 8 9

Пример В. Получение ДМЦ-катализатора с использованием натриевой соли гиодезоксихолевой кислоты (катализатор В).

Повторяют пример А, однако вместо натриевой соли холевой кислоты из примера А используют натриевую соль гиодезоксихолевой кислоты (Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH, D-82041 Deisenhofen).

Выход высушенного, порошкообразного катализатора: 2,0 г.

Элементный анализ, термогравиметрический анализ и экстрагирование: кобальт = 13,8 мас.%, цинк = 28,3 мас.%, трет-бутанол = 7,3 мас.%, натриевая соль гиодезоксихолевой кислоты = 6,2 мас.%, цианид 36,5 мас.%, хлорид 5,8 мас.%, вода 2,1 мас.%.
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60

Пример С (контрольный пример). Получение ДМЦ-катализатора с использованием трет-бутанола без использования желчной кислоты или ее соли, сложного эфира или амида (катализатор С, превращение согласно японской заявки на патент JP-A 4145123).

К раствору из 4 г (12 ммоль) гексацианокобальтата калия в 75 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании (24000 об/мин) добавляют раствор из 10 г (73,3 ммоль) хлорида цинка в

15 мл дистиллированной воды. Непосредственно после добавляют смесь из 50 г трет-бутанола и 50 г дистиллированной воды для образования суспензии и затем в течение 10 минут интенсивно перемешивают (24000 об/мин). Твердое вещество отделяют фильтрацией, затем в течение 10 минут перемешивают со 125 г смеси из трет-бутанола и дистиллированной воды (70/30; w/w) (10000 об/мин) и снова фильтруют. Затем еще один раз перемешивают со 125 г трет-бутанола (10000 об/мин) в течение 10 минут. После фильтрации катализатор сушат при температуре 50°С и нормальном давлении до весового постоянства.

Выход высушенного, порошкообразного катализатора: 3,08 г.

Элементный анализ:

кобальт = 13,6 мас.%, цинк = 27,4 мас.%, трет-бутанол = 14,2 мас.%, цианид 36,0 мас.%, хлорид 5,2 мас.%, вода 3,6 мас.%.
15 20 25 30 35 40 45 50 55 60

Получение полиэфирполиолов

Общая методика

В 500 мл реакторе под давлением помещают 50 г исходного вещества - полипропиленгликоля (средний молекулярный вес = 1000 г/моль) и 3-5 мг катализатора (15-25 ч/м, относительно количества получаемого поли-эфирполиола) в присутствии защитного газа (аргона) и нагревают при температуре 105° С при перемешивании. Затем один раз добавляют оксид пропилена (около 5 г) и общее давление повышают до 2,5 бар. Затем, если в реакторе наблюдают ускоренное падение давления, снова добавляют пропиленоксид. Такое ускоренное падение давления показывает, что катализатор активизирован. Затем добавляют остаточный пропиленоксид (145 г) непрерывно при постоянном общем давлении 2,5 бар. После полного дозирования пропиленоксида и выдержки после реакции в течение 2 часов при температуре 105° С водные части отгоняют при температуре 90° С (1 мбар) и затем охлаждают при комнатной температуре.

Полученные полиэфирполиолы характеризуют гидроксильным числом, содержанием двойных связей и вязкостью.

Течение реакции изображают с помощью кривой время-превращение (расход пропиленоксида [г] относительно времени реакции [мин]). Из точки пересечения касательной на самой вертикальной точке кривой время-превращение с удлинённой базисной линией кривой определяют время индукции. Время пропоксилирования, играющее важное значение для активности катализатора, соответствует временному пространству между активизацией катализатора (окончание периода индукции) и окончанием дозирования пропиленоксида. Общее время реакции является суммой времени индукции и пропоксилирования.

Пример 1. Получение полиэфирполиола с использованием катализатора А (25 частей на млн).

Время индукции: 217 мин

Время пропоксилирования: 33 мин

Общее время реакции: 250 мин

Полиэфирполиол: гидроксильное число (мг КОН/г): 29,6

содержание двойных связей (ммоль/кг): 6

вязкость 25° С (мПа. с): 855

Пример 2. Получение полиэфирполиола с использованием катализатора А (15 частей на млн).

Время индукции: 387 мин

Время пропоксилирования: 168 мин

Общее время реакции: 555 мин

Полиэфирполиол: гидроксильное число (мг КОН/г): 30,1

содержание двойных связей (ммоль/кг): 6

вязкость 25° С (мПа·с): 993

Без отделения катализатора содержание металла в полиоле составляет: Zn=4 ч/м, Co=2 ч/м.

Пример 3. Получение полиэфирполиола с использованием катализатора В (25 частей на млн).

Время индукции: 371 мин

Время пропоксилирования: 40 мин

Общее время реакции: 411 мин

Полиэфирполиол: гидроксильное число (мг КОН/г): 30,2

содержание двойных связей (ммоль/кг): 6

вязкость 25° С (мПа·с): 902

Пример 4 (контрольный пример).

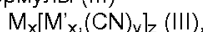
Катализатор С (15 частей на млн) при вышеуказанных реакционных условиях демонстрирует отсутствие активизации также после индукции в течение 14 часов.

При использовании 50 частей на млн катализатора С время индукции составляет около 9 часов. Время пропоксилирования составляет меньше 12 часов, причем в течение реакции происходит активизация катализатора.

Примеры 1-3 демонстрируют, что вследствие своей повышенной активности новые, предложенные в соответствии с данным изобретением ДМЦ-катализаторы, могут быть использованы при получении полиэфирполиолов в настолько низких концентрациях, что можно отказаться от отделения катализатора из полиола.

Формула изобретения:

1. Двойной металлцианидный катализатор (ДМЦ), содержащий а) одно двойное металлцианидное соединение общей формулы (III)



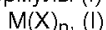
где М выбирают из металлов Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) и Cr(III);

М' выбирают из металлов 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) и V(V);

х, х', у и z равны целым числам, и их выбирают таким образом, чтобы двойное металлцианидное соединение обладало электрической нейтральностью;

б) желчную кислоту или ее соль, сложный эфир или амид и с) органический комплексный лиганд, отличный от б).

2. ДМЦ-катализатор по п.1, который дополнительно содержит d) воду и/или e) водорастворимую соль металлов общей формулы (I)



где М выбирают из металлов 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) и Cr(III);

Х означает одинаковые или различные анионы;

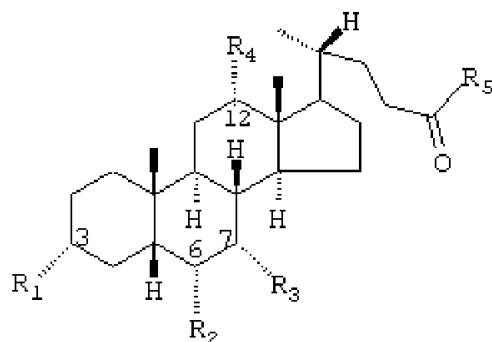
n = 1, 2 или 3.

3. ДМЦ-катализатор по п.1 или 2, в котором двойным металлцианидным соединением а) является гексацианокобальтат (III) цинка.

4. ДМЦ-катализатор по одному из пп.1-3, в котором органическим комплексным лигандом с) является трет-бутанол.

5. ДМЦ-катализатор по одному из пп.1-4, который содержит 1-80 мас.% желчной кислоты или ее соли, сложного эфира или амида.

6. ДМЦ-катализатор по одному из пп.1-5, в котором желчная кислота имеет общую формулу



причем R₁, R₂, R₃ и R₄ независимо друг от друга являются водородом или гидроксигруппой;

R₅ является гидроксигруппой, NH-CH₂-COOH, NH-CH₂-CH₂-SO₃H,

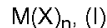
NH-(CH₂)₃-N⁺(CH₃)₂-CH₂-CHOH-CH₂-SO₃⁻ или

NH-(CH₂)₃-N⁺(CH₃)₂-(CH₂)₃-SO₃⁻.

7. ДМЦ-катализатор по одному из пп.1-6, причем катализатор в качестве соли желчной кислоты содержит соль натрия, лития или калия хеновой кислоты, гликохеновой кислоты, таурохеновой кислоты, дезоксихеновой кислоты, гликодезоксихеновой кислоты, тауродезоксихеновой кислоты, хенодезоксихеновой кислоты, гликохенодезоксихеновой кислоты, таурохенодезоксихеновой кислоты, литохеновой кислоты, гиохеновой кислоты, гиодезоксихеновой кислоты или их смеси.

8. Способ получения ДМЦ-катализатора по одному из пп.1-7, который включает следующие стадии:

i) взаимодействие в водном растворе α) солей металлов общей формулы (I)

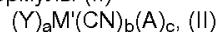


где М выбирают из металлов Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) и Cr(III);

Х означает одинаковые или различные анионы;

n = 1, 2 или 3,

с солями цианидов металлов общей формулы (II)



где М' выбирают из металлов 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) и V(V);

Y означает одинаковые или различные катионы из группы, включающей ионы щелочных и щелочноземельных металлов;

А означает одинаковые или различные анионы из группы галогенидов, гидроксидов,

сульфатов, карбонатов, цианатов, тиоцианатов, изоцианатов, изотиоцианатов, карбоксилатов, оксалатов или нитратов;
 а, b и с являются целыми числами, причем значения для а, b и с выбирают таким образом, чтобы соли цианидов металлов обладали электрической нейтральностью;
 б) органических комплексных лигандов, которые отличаются от желчных кислот или их солей, сложных эфиров или амидов, и γ)

желчных кислот или их солей, сложных эфиров или амидов,
 ii) выделение, промывку и сушку катализатора, полученного на стадии i).
 9. Способ получения полиэфирполиолов полиприсоединением алкиленоксидов к исходным веществам с активными атомами водорода в присутствии одного или нескольких ДМЦ-катализаторов по одному из пп.1-7.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60