

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01J 27/26
C08G 65/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03158465.9

[43] 公开日 2004 年 5 月 12 日

[11] 公开号 CN 1494947A

[22] 申请日 2000.10.26 [21] 申请号 03158465.9
分案原申请号 00815309.4
[30] 优先权
[32] 1999.11.8 [33] DE [31] 19953546.9
[71] 申请人 拜尔公司
地址 联邦德国莱沃库森
[72] 发明人 P·奥姆斯 J·霍夫曼
C·施泰因莱因 S·埃勒尔斯

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

权利要求书 1 页 说明书 23 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

本发明涉及用于通过将环氧烷加聚到含有活性氢原子的启动化合物上以制备聚醚多元醇的新型双金属氰化物(DMC)催化剂。催化剂包含 a) 双金属氰化物化合物, b) 除 c) 之外的有机配合物配体, 和 c) 二种或多种配合组分, 该组分选自官能化聚合物、缩水甘油醚、苷、多元醇的羧酸酯、胆汁酸或其盐、酯或酰胺, 环糊精、磷酸合物、 α , β -不饱和羧酸酯或离子表面或界面活性化合物。本发明的催化剂在聚醚多元醇的制备中显示了显著提高的活性。

ISSN 1008-4274

1. 双金属氰化物 (DMC) 催化剂, 包括
 - 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体, 和
 - 5 c) 二种形成配合物的组分, 其中一种选自聚酯和另一种选自胆汁酸或其盐、酯或酰胺。
2. 权利要求 1 中的 DMC 催化剂, 还包含 d) 水和 / 或 e) 水溶性金属盐。
3. 权利要求 1 中的 DMC 催化剂, 其中双金属氰化物化合物是六氰基高钴酸 (III) 锌。
10
4. 权利要求 1 到 3 中任何一项的 DMC 催化剂, 其中有机配合物配体是叔丁醇。
5. 权利要求 1 到 4 中任何一项的 DMC 催化剂, 其中催化剂包含 1 到 80wt. % 的两种或多种形成配合物的组分 c) 的混合物。
- 15 6. 制备 DMC 催化剂的方法, 包括以下步骤
 - i) 在水溶液中使下列组分反应
 - α) 金属盐与金属氰化物盐
 - β) 有机配合物配体, 其既不是官能化的聚合物、缩水甘油醚、苷、多元醇的羧酸酯、胆汁酸或其盐、酯或酰胺、环糊精、磷化合物、 α, β
20 -不饱和羧酸酯, 也不是离子表面或界面活性化合物, 和
 - γ) 两种权利要求 1 的形成配合物的组分 c),
 - ii) 分离、洗涤并干燥步骤 i) 中得到的催化剂。
7. 在权利要求 1 到 5 任何一项的一种或多种 DMC 催化剂存在下, 通过将环氧烷加聚到含有活性氢原子的启动化合物上以制备聚醚多元醇的方法。
25
8. 一种或多种权利要求 1 到 5 任何一项的 DMC 催化剂的用途, 该催化剂用于通过将环氧烷加聚到含有活性氢原子的启动化合物上以制备聚醚多元醇。

制备聚醚多元醇的双金属氰化物催化剂

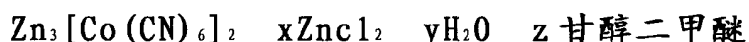
5 本申请为申请号是 00815309.4 (PCT/EP00/10550) 申请的分案中
请, 申请号 00815309.4 申请的申请日为 2000 年 10 月 26 日, 发明名
称为“制备聚醚多元醇的双金属氰化物催化剂”。

技术领域

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

10 背景技术

将环氧烷加聚到含有活性氢原子的启动化合物上的双金属氰化物
(DMC) 催化剂是已知的 (见例如 US-A 3 404 109, US-A 3 829 505,
US-A 3 941 849 和 US-A 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
15 备聚醚多元醇可特别地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级别的聚氨酯 (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体, 如醚存在下反应而获得。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
20 钴酸钾混合, 并随后向形成的悬浮液中加入二甲氧基乙烷 (甘醇二甲
醚), 一旦过滤并用甘醇二甲醚水溶液洗涤催化剂后, 得到具有通式



的活性催化剂 (见例如 EP-A 700949)。

从 JP-A 4 145 123, US-A 5 470 813, EP-A 700949, EP-A
25 743093, EP-A 761 708 和 WO 97/40086 公开了通过使用叔丁醇作为有
机配合物配体 (单独或与聚醚联用 (EP-A 700949, EP-A 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 催化剂还减少了环氧烷与
适当启动化合物加聚反应的诱导期并提高了催化剂的活性。

30 发明内容

本发明的目的是提供用于将环氧烷加聚到适当启动化合物上的进
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。通过缩短烷氧基化时间, 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(25ppm 或更低)低到不必再费事地分离催化剂和产物并且可直接将该产物用于聚氨酯的制备。

现已令人惊讶地发现,与只含有一种形成配合物的组分相比,包含三种或更多种不同的形成配合物的组分的 DMC 催化剂在聚醚多元醇的
5 制备中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,它含有

- 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体, 和
- c) 二种或多种、优选二种 b) 以外的,来自含官能化聚合物的化
10 合物种类的形成配合物的组分,所述官能化聚合物选自聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯、聚亚烷基二醇缩水甘油醚、聚丙烯酰胺、聚(丙烯酸-共-丙烯酸)、聚丙烯酸、聚(丙烯酸-共-马来酸)、聚丙烯腈、聚丙烯酸烷基酯、聚甲基丙烯酸烷基酯、聚乙
15 烯基甲基醚、聚乙基乙基醚、聚乙酸乙基酯、聚乙基醇、聚-N-乙基吡咯烷酮、聚(N-乙基吡咯烷酮-共-丙烯酸)、聚乙基甲基酮、聚(4-乙基苯酚)、聚(丙烯酸-共-苯乙烯)、咪唑啉聚
合物、聚亚烷基亚胺、马来酸和马来酸苄基共聚物、羟乙基纤维素和聚缩醛或选自缩水甘油醚、苄基、多元醇的羧酸酯、胆汁酸或其盐、酯或酰胺、
环糊精、磷化合物、 α , β -不饱和羧酸酯或离子表面或界面活性化合物。

20 本发明的催化剂可任选含有 d) 水, 优选 1 到 10wt%, 和/或 e), 自双金属氰化物化合物 a) 的制备中产生的式(I) $M(X)_n$ 的一种或多种水溶性金属盐, 优选 5 到 25wt%。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)
25 和 Cr(III)。特别优选 Zn(II)、Fe(II)、Co(II) 和 Ni(II)。X 是相同或不同的, 优选是相同的且是阴离子, 并优先选自卤化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、氰酸盐、硫氰酸盐、异氰酸盐、异硫氰酸盐、羧酸盐、草酸盐或硝酸盐。n 的值是 1、2 或 3。

30 本发明中存在于催化剂中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)、Sr(II)、W(IV)、W(VI)、Cu(II)和Cr(III)。特别优选Zn(II)、Fe(II)、Co(II)和Ni(II)。阴离子X是相同或不同的，优选是相同的，并优先选自卤化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、氰酸盐、硫氰酸盐、异氰酸盐、异硫氰酸盐、羧酸盐、草酸盐或硝酸盐。

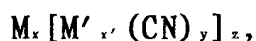
5 n的值是1、2或3。

合适的水溶性金属盐的例子有氯化锌、溴化锌、乙酸锌、乙酰丙酮酸锌、苯甲酸锌、硝酸锌、硫酸铁(II)、溴化铁(II)、氯化铁(II)、氯化钴(II)、硫氰酸钴(II)、氯化镍(II)和硝酸镍(II)。也可使用各种水溶性金属盐的混合物。

10 适合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'特别优先选自金属Co(II)、Co(III)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(III)、Ir(III)和Ni(II)。

15 水溶性金属氰化物盐可以含有一种或多种上述金属。阳离子Y是相同的或不同的，优选是相同的，并选自碱金属离子和碱土金属离子。阴离子A是相同的或不同的，优选相同的，并选自卤化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、氰酸盐、硫氰酸盐、异氰酸盐、异硫氰酸盐、羧酸盐、草酸盐或硝酸盐。a、b和c都是整数，其中a、b和c值的选择应
20 确保金属氰化物盐的电中性；a优选为1、2、3或4；b优选为4、5或6；c优选为0。合适的水溶性金属氰化物盐的例子有六氰高钴酸(cobaltat)(III)钾、六氰高铁酸(II)钾、六氰高铁酸(III)钾、六氰高钴酸(III)钙和六氰高钴酸(III)锂。

25 存在于本发明催化剂中的双金属氰化物化合物a)优选是通式(III)的化合物



其中M同式(I)中的定义，M'同式(II)的定义，x、x'、y和z是整数并应选择确保双金属氰化物化合物的电中性。

优选x=3、x'=1、y=6和z=2，

30 M=Zn(II)、Fe(II)、Co(II)或Ni(II)和

M' = Co(III)、Fe(III)、Cr(III)或Ir(III)。

合适的双金属氰化物化合物a)的例子有六氰高钴酸(III)锌、六氰高

铱酸(hexacyanoiridat)(III)锌、六氟高铁酸(III)锌和六氟高钴酸(III)钴。合适的双金属氰化物化合物的其它例子可参见例如US-A5 158 922。特别优选使用六氟高钴酸(III)锌。

存在于本发明的DMC催化剂中的有机配合物配体b)原则上是已知的并在现有技术中有详尽的描述(例如US-A 5 158 922, US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP-A 4 145 123, US-A 5 470 813, EP-A 743 093和WO 97/40086)。优选的有机配合物配体是水溶性的、具有例如氧、氮、磷或硫的杂原子的有机化合物,其可与双金属氰化物化合物a)形成配合物。合适的有机配合物配体是,例如醇、醛、酮、醚、酯、酰胺、脲、腈、硫化物及其混合物。优选的有机配合物配体是水溶性的脂族醇,例如乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇。特别优选叔丁醇。

有机配合物配体可以在催化剂的制备中加入或在双金属氰化物化合物a)沉淀后立即加入。有机配合物配体一般过量使用。

本发明中的DMC催化剂中所含双金属氰化物化合物a)相对于最终成形(fertigen)催化剂量的含量为20%到90wt%,优选25%到80wt%,有机配合物配体b)相对于最终成形(fertigen)催化剂量的含量是0.5到30wt%,优选1到25wt%。相对于最终成形(fertigen)催化剂量,本发明的DMC催化剂通常含有1到80wt%,优选1到40wt%的两种或多种形成配合物的组分c)。

适于制备本发明催化剂的形成配合物的组分c)是上述官能化的聚合物、缩水甘油醚、苷、多元醇的羧酸酯、胆汁酸或其盐、酯或酰胺、环糊精、磷化合物、 α , β -不饱和羧酸酯或离子表面或界面活性化合物。

适合制备本发明催化剂的官能化的聚合物原则上是已知的并在EP-A 700 949, WO 97/40086、WO98/16310和德国专利申请197 45 120.9, 197 57 574.9, 198 10 269.0, 198 34 573.9和198 42 382.9中有详尽的描述。合适的官能化聚合物是,例如聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯、聚亚烷基二醇缩水甘油醚、聚丙烯酰胺、聚(丙烯酸-共-丙烯酸)、聚丙烯酸、聚(丙烯酸-共-马来酸)、聚丙烯腈、聚丙烯酸烷基酯、聚甲基丙烯酸烷基酯、聚乙烯基甲基醚、聚乙烯基乙基醚、聚乙酸乙烯基酯、聚乙烯基醇、聚-N-乙烯基吡咯烷酮、聚(N-乙烯基吡咯烷酮-共-丙烯酸)、聚乙烯基甲基酮、聚(4-乙烯基

苯酚)、聚(丙烯酸-共-苯乙烯)、噁唑啉聚合物、聚亚烷基亚胺、马来酸和马来酸酐共聚物、羟乙基纤维素和聚缩醛。

优选使用的官能化聚合物是聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯和聚亚烷基二醇缩水甘油醚。

- 5 优选使用的聚醚是具有1到8个,特别优选1到3个羟基官能团,数均分子量在150到 10^7 之间,特别优选在200到 $5 \cdot 10^4$ 之间的聚醚多元醇。它们一般是在含活性氢原子,具有碱性、酸性或配位催化活性(例如DMC催化活性)的合适的启动化合物的存在下,通过环氧化物的开环聚合得到。合适的聚醚多元醇是,例如聚(氧丙烯)多元醇、聚(氧乙
- 10 烯)多元醇、EO末端的聚(氧丙烯)多元醇、混合的EO/PO多元醇、环氧丁烷聚合物、环氧丁烷与环氧乙烷和/或环氧丙烷的共聚物和/或聚(氧四亚甲基)二醇。

- 优选使用的聚酯是直链和部分支链化的含末端羟基且平均分子量低于10000的聚酯,其在德国专利申请197 45 120.9中有更为详尽的叙述。特别优选使用的聚酯是那些平均分子量在400到6000,且OH值为
- 15 28到300mg(KOH/g),适于制备聚脲的聚酯。合适的聚酯是例如,聚(己二酸乙二醇酯)、聚(己二酸二甘醇酯)、聚(己二酸二丙二醇酯)、三羟甲基丙烷-支链化的聚(己二酸二甘醇酯)或聚(己二酸1,4-丁二醇酯)。

- 优选使用的聚碳酸酯是含有末端羟基且平均分子量低于12000的脂族聚碳酸酯,在德国专利申请197 57 574.9中有更为详尽的叙述。特别
- 20 优选使用平均分子量在400到6000的脂族聚碳酸酯二醇。合适的聚碳酸酯二醇是例如,聚(1,6-己二醇)碳酸酯、聚(二甘醇)碳酸酯、聚(二丙二醇)碳酸酯、聚(三甘醇)碳酸酯、聚(1,4-二羟甲基环己烷)碳酸酯、聚(1,4-丁二醇)碳酸酯或聚(三丙二醇)碳酸酯。

- 25 优选使用的聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯是聚乙二醇脱水山梨糖醇酯(聚山梨酯),在德国专利申请198 42 382.9中有更详尽的叙述。特别优选使用具有6到18个碳原子和2到40摩尔氧化乙烯的脂肪酸的聚乙二醇脱水山梨糖醇单酯、二酯和三酯。

- 优选使用的聚亚烷基二醇缩水甘油醚是聚丙二醇和聚乙二醇的单和二缩水甘油醚,其在德国专利申请198 34 573.9中有更详尽的叙述。
- 30

单体或聚合的(包括至少两个单体单元)脂族、芳族或芳脂族单、二、三、四或多官能醇的缩水甘油醚还优选适于本发明催化剂的制备(组

分c))。

优选的缩水甘油醚是那些单、二、三、四或多官能的脂族醇，例如丁醇、己醇、辛醇、癸醇、十二烷醇、十四烷醇、乙二醇、1, 2-丙二醇、1, 3-丙二醇、1, 4-丁二醇、2, 2-二甲基-1, 3-丙二醇、1, 2, 3-5-丙三醇、1, 6-己二醇、1, 1, 1-三(羟甲基)乙烷、1, 1, 1-三(羟甲基)丙烷、四(羟甲基)甲烷、山梨糖醇、聚乙二醇和聚丙二醇，其中不仅仅是单-、二-、三-、四-醚，而且聚醚也可以考虑进去。

特别优选使用丁醇、己醇、辛醇、癸醇、十二烷醇、十四烷醇、乙二醇或1, 4-丁二醇以及聚丙二醇或聚乙二醇的单-或二缩水甘油醚，10 特别是具有2到1000个单体单元聚合度的那些。

缩水甘油醚一般是在例如四氯化锡或三氯化硼的路易斯酸存在下，通过单-、二-、三-、四-或多官能醇与表氯醇反应而产生相应的氯乙醇并随后用碱(例如氢氧化钠)进行脱卤化氢反应得到。

制备缩水甘油醚的方法一般已知并在例如，在 *Kirk-Othmer*, 15 *Encyclopedia of Chemical Technology*, 九卷，第四版，1994，739页及以下，和 *Ullmann, Encyclopedia of Industrial Chemistry*, A9卷，第五版，Weinheim, New York, 1987年，552页有详尽的描述。

用于制备本发明催化剂的缩水甘油醚在最终催化剂中可以以原始引入或化学改性，例如水解的形式存在。

20 对于组分c)，合适的苷是由碳水化合物(糖)和非糖(苷元(Aglykone))合成的化合物，其中苷元通过氧原子经苷键与碳水化合物的半缩醛碳原子相连，形成缩醛。

合适的糖组分包括单糖，例如葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、阿拉伯糖、木糖或核糖；二糖，例如蔗糖、麦芽糖；以及低聚糖或多聚糖，25 例如淀粉。

可以考虑的非糖组分是C₁-C₃₀的烃残基，例如芳基、芳烷基和烷基残基，优选芳烷基和烷基残基，特别优选具有1到30个碳原子的烷基残基。

30 优选使用的苷是所谓的烷基聚苷，一般通过碳水化合物与醇，例如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇的反应或通过短链烷基苷与具有8到20个碳原子的脂族醇在酸存在下的乙酰转移作用得到。

特别优选的烷基聚苷是那些在链中以葡萄糖作为重复单元，烷基链的长度从C₈到C₁₆，且平均聚合程度在1到2之间的聚苷。

制备苷的方法一般已知并在例如, Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4 卷, 第四版, 1992 年, 916 页以及以下; *Römp, Lexikon Chemie*, 二卷, 第十版, Stuttgart/New York, 1996 年, 1581 页以及以下: *Angewandte Chemie*, 110, 1394 - 1412 页 (1998 年) 有详尽的描述。

合适的多元醇的羧酸酯是例如, C_2-C_{30} 羧酸与每摩尔具有两个或更多羟基的脂族或脂环族醇的酯, 所述醇例如, 乙二醇、1, 2 - 丙二醇、1, 3 - 丙二醇、二甘醇、三甘醇、1, 2, 3 - 丙三醇 (甘油)、1, 3 - 丁二醇、1, 4 - 丁二醇、丁三醇、1, 6 - 己二醇、1, 1, 1 - 三羟甲基乙烷、1, 1, 1 - 三羟甲基丙烷、季戊四醇、碳水化合物 (糖) 或糖醇, 例如山梨糖醇或脱水山梨糖醇。合适的糖是单糖, 例如葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、阿拉伯糖、木糖或核糖; 二糖, 例如蔗糖或麦芽糖; 以及低聚或多聚糖, 例如淀粉。

例如, 可以考虑的羧酸组分是 C_2-C_{30} 羧酸, 例如芳基、芳烷基和烷基羧酸, 优选芳烷基和烷基羧酸, 特别优选烷基羧酸, 例如乙酸、丁酸、异戊酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、十四烷酸、软脂酸、硬脂酸、油酸、亚油酸或亚麻酸。

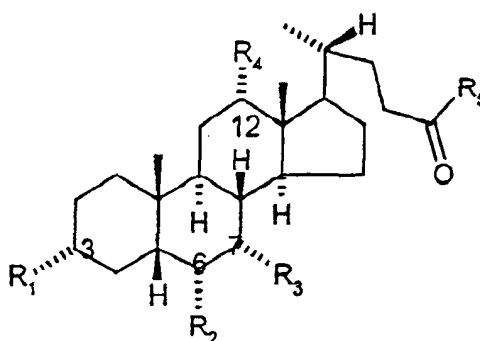
优选使用的多元醇的羧酸酯是 1, 2, 3 - 丙三醇 (甘油)、1, 1, 1 - 三羟甲基丙烷、季戊四醇、麦芽糖的酯或脱水山梨糖醇与 C_2-C_{18} 烷基羧酸的酯。

特别优选的多元醇的羧酸酯是 1, 2, 3 - 丙三醇 (甘油)、季戊四醇或脱水山梨糖醇与 C_2-C_{18} 烷基羧酸的单、二、三或四酯。

制备多元醇的羧酸酯或从脂肪中将其分离的方法一般已知并在, 例如 *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, 第 9 卷, 第三版, 1980 年, 795 页以及以下, *Römp, Lexikon Chemie*, 第八版, Stuttgart/New York, 1981 年; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, A10 卷, 第五版, 1987 年, 173 - 218 页有详尽的描述。

适于组分 c) 的胆汁酸是 C_{24} 甾族羧酸, 它是胆固醇的降解产物, 一般通过在 C-3、C-6、C-7 和 C-12 的 α 位引进羟基, 从 5β -胆甾烷 (Cholan) - 24 (säure) - 酸衍生而来。

优选的胆汁酸的通式为



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别表示 H 或 OH, R_5 表示 OH、 $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 、 $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$ 或 $\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3^-$ 。

游离酸或其盐也是适合的, 优选碱金属或碱土金属盐, 及其酯, 优选具有 1 到 30 个碳原子的烷基残基和其酰胺, 优选具有酸或盐形式的烷基残基或磺基烷基、磺基烷基氨基烷基、磺基羟基烷基氨基烷基和羧烷基残基。

合适的胆汁酸或其盐、酯或酰胺的例子是胆酸 ($3\alpha, 7\alpha, 12\alpha$ -三羟基- 5β -胆甾烷-24-酸; $R_1=R_3=R_4=R_5=\text{OH}$, $R_2=\text{H}$), 胆酸钠盐 (胆酸钠)、胆酸锂、胆酸钾、甘胆酸 ($3\alpha, 7\alpha, 12\alpha$ -三羟基- 5β -胆甾烷-24-酸 N-[羧甲基]-酰胺; $R_1=R_3=R_4=\text{OH}$, $R_2=\text{H}$, $R_5=\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$), 甘胆酸钠、牛磺胆酸 ($3\alpha, 7\alpha, 12\alpha$ -三羟基- 5β -胆甾烷-24-酸 N-[2-磺乙基]-酰胺; $R_1=R_3=R_4=\text{OH}$, $R_2=\text{H}$, $R_5=\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$), 牛磺胆酸钠、脱氧胆酸 ($3\alpha, 12\alpha$ -二羟基- 5β -胆甾烷-24-酸; $R_1=R_4=R_5=\text{OH}$, $R_2=R_3=\text{H}$), 脱氧胆酸钠、脱氧胆酸钾、脱氧胆酸锂、甘脱氧胆酸 ($3\alpha, 12\alpha$ -二羟基- 5β -胆甾烷-24-酸 N-[羧甲基]-酰胺; $R_1=R_4=\text{OH}$, $R_2=R_3=\text{H}$, $R_5=\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$), 甘脱氧胆酸钠、牛磺脱氧胆酸 ($3\alpha, 12\alpha$ -二羟基- 5β -胆甾烷-24-酸 N-[2-磺乙基]-酰胺; $R_1=R_4=\text{OH}$, $R_2=R_3=\text{H}$, $R_5=\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$), 牛磺脱氧胆酸钠、鹅脱氧胆酸 ($3\alpha, 12\alpha$ -二羟基- 5β -胆甾烷-24-酸; $R_1=R_3=R_5=\text{OH}$, $R_2=R_4=\text{H}$), 鹅脱氧胆酸钠、甘鹅脱氧胆酸 ($3\alpha, 12\alpha$ -二羟基- 5β -胆甾烷-24-酸 N[羧甲基]-酰胺; $R_1=R_3=\text{OH}$, $R_2=R_4=\text{H}$, $R_5=\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$), 甘鹅脱氧胆酸钠、牛磺鹅脱氧胆酸 ($3\alpha, 7\alpha$ -二羟基- 5β -胆甾烷-24-酸 N[磺乙基]-酰胺; $R_1=R_3=\text{OH}$, $R_2=R_4=\text{H}$, $R_5=\text{NH}-$

CH₂-CH₂-SO₃H)、牛磺鹅脱氧胆酸钠、石胆酸(3 α -羟基-5 β -胆甾烷-24-酸; R₁=R₅=OH, R₂=R₃=R₄=H)、石胆酸钠、石胆酸钾、猪胆酸(3 α , 6 α , 7 α -三羟基-5 β -胆甾烷-24-酸; R₁=R₂=R₃=R₅=OH, R₄=H)、猪胆酸钠、猪胆酸锂、猪胆酸钾、猪脱氧胆酸(3 α , 6 α -二羟基-5 β -胆甾烷-24-酸; R₁=R₂=R₅=OH, R₃=R₄=H)、猪脱氧胆酸钠、猪脱氧胆酸锂、猪脱氧胆酸钾、胆酸甲基酯、胆酸乙基酯、脱氧胆酸乙基酯和猪胆酸甲基酯。

特别优选使用胆酸、甘胆酸、牛磺胆酸、脱氧胆酸、甘脱氧胆酸、牛磺脱氧胆酸、鹅脱氧胆酸、甘鹅脱氧胆酸、牛磺鹅脱氧胆酸、石胆酸、猪胆酸、猪脱氧胆酸的钠盐、锂盐或钾盐或甲基或乙基酯或其混合物。

胆汁酸, 例如熊胆汁酸(Ursocholsäure)(3 α , 7 β , 12 α -三羟基-5 β -胆甾烷-24-酸)、熊脱氧胆酸(3 α , 7 β -二羟基-5 β -胆甾烷-24-酸)、7-氧代石胆酸(3 α -羟基-7-氧代-5 β -胆甾烷-24-酸)、石胆酸 3-硫酸盐(3 α -羟基-5 β -胆甾烷-24-酸 3-硫酸盐)、降胆酸(nor-Cholsäure)和双降胆酸、或其盐、酯或酰胺也是适合的。

胆汁酸和其盐、酯或酰胺一般已知并在 *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 43(1995)1047, Setchell 等: *The Bile Acids*, 第四卷, Plenum, New York 1998 和 *Römp, Lexikon Naturstoffe*, Stuttgart, New York 1997, 248 页及以下中有详尽描述。

用于组分 c) 的合适的环糊精是例如, 未取代的环糊精或其酯, 烷基醚、羟烷基醚、烷氧烷基烷基醚和羧基烷基醚衍生物或其盐。

环糊精是有 6、7 或 8 个 1, 4-交联的葡萄糖单元的环己-、环庚-或环辛直链淀粉, 其是在环糊精糖基转移酶作用下通过浸麻类芽孢杆菌和环状芽孢杆菌降解淀粉形成的, 例如 α -、 β -、 γ -或 δ -环糊精。

适合于环糊精酯的羧酸组分是有 2 到 30 个碳原子、优选 2 到 24 个碳原子、特别优选 2 到 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, 特别优选烷基羧酸。

具有 1 到 30 个碳原子, 优选 1 到 24 个碳原子, 特别优选 1 到 20 个碳原子的直链或支链烷基基团可以考虑作为环糊精烷基醚、羟烷基醚、烷氧基烷基烷基醚和羧基烷基醚的烷基组分。

优选使用的环糊精是 α -、 β -和 γ -环糊精和其单-、二-和三醚、单-、二-和三酯或其单酯/二酯，一般通过 α -、 β -和 γ -环糊精与烷基化试剂的醚化作用得到，烷基化试剂例如是硫酸二甲酯或具有1到30个碳原子的烷基卤，例如甲基-、乙基-、丙基-、丁基-、戊基-、己基-、庚基-、辛基-氯化物、溴化物或碘化物和/或通过在酸存在下用乙酸或琥珀酸的酯化作用得到。

甲基- α -环糊精、甲基- β -环糊精、甲基- γ -环糊精、乙基- β -环糊精、丁基- α -环糊精、丁基- β -环糊精、丁基- γ -环糊精、2,6-二甲基- α -环糊精、2,6-二甲基- β -环糊精、2,6-二甲基- γ -环糊精、2,6-二乙基- β -环糊精、2,6-二丁基- β -环糊精、2,3,6-三甲基- α -环糊精、2,3,6-三甲基- β -环糊精、2,3,6-三甲基- γ -环糊精、2,3,6-三辛基- α -环糊精、2,3,6-三辛基- β -环糊精、2,3,6-三乙酰基- α -环糊精、2,3,6-三乙酰基- β -环糊精、2,3,6-三乙酰基- γ -环糊精、(2-羟基)丙基- α -环糊精、(2-羟基)丙基- β -环糊精、(2-羟基)丙基- γ -环糊精、部分地或全部乙酰化和琥珀酰化的 α -、 β -和 γ -环糊精、2,6-二甲基-3-乙酰基- β -环糊精或2,6-二丁基-3-乙酰基- β -环糊精。

制备环糊精的方法一般已知并在，例如 *Römp, Lexikon Chemie*, 第十版, Stuttgart/NewYork, 1997, 845 页 以及以下和 *Chemical Reviews* 98(1998)1743 中有详尽描述。

适用于本发明催化剂中组分 c) 的磷化合物是有机磷酸酯，例如磷酸单-、二-或三酯、焦磷酸单-、二-、三-或四酯以及多磷酸和具有1到30个碳原子的醇的单-、二-、三-、四或聚酯。

合适的有机亚磷酸酯是亚磷酸和具有1到30个碳原子醇的单-、二-或三酯。

适用于组分 c) 的有机膦酸酯是，例如膦酸、烷基膦酸、芳基膦酸、烷氧基羰基烷基膦酸、烷氧基羰基膦酸、氟基烷基膦酸和氟基膦酸的单-或二酯或烷基二膦酸与具有1到30个碳原子醇的单-、二-、三-或四酯。

更适用于组分 c) 的亚膦酸酯是亚膦酸或芳基亚膦酸和具有1到30个碳原子醇的二酯。

适用于本发明催化剂制备的次膦酸酯(组分c))是次膦酸、烷基次膦酸、二烷基次膦酸或芳基次膦酸与具有1到30个碳原子醇的酯。

适用于本发明催化剂制备的三价膦酸酯(组分c))是烷基三价膦酸、二烷基三价膦酸或芳基三价膦酸与具有1到30个碳原子醇的酯。

- 5 合适的醇组分是有1到30个碳原子,优选1到24个碳原子,特别优选1到20个碳原子的单或多羟基的芳基、芳烷基、烷氧烷基和烷基醇,优选芳烷基、烷氧烷基和烷基醇,特别优选烷氧烷基和烷基醇。

- 用于本发明催化剂制备的有机磷酸酯、亚磷酸酯、膦酸酯、亚膦酸酯、次膦酸酯或三价膦酸酯一般是通过磷酸、焦磷酸、多磷酸、膦酸、
10 烷基膦酸、芳基膦酸、烷氧基羰基烷基膦酸、烷氧基羰基膦酸、氰基烷基膦酸、氰基膦酸、烷基二膦酸、亚膦酸、亚磷酸、次膦酸、三价膦酸或其卤素衍生物或其磷氧化物与具有1到30个碳原子的羟基化合物,例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、2-乙基己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十二烷醇、十三烷醇、十四烷醇、十五烷醇、十六烷醇、
15 十七烷醇、十八烷醇、十九烷醇、甲氧基甲醇、乙氧基甲醇、丙氧基甲醇、丁氧基甲醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、苯酚、羟基乙酸乙酯、羟基乙酸丙酯、羟基丙酸乙酯、羟基丙酸丙酯、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,2,3-三羟基丙烷、1,1,1-三羟甲基醇丙烷或季戊四醇反应得到。

- 20 磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸三(2-丁氧基乙基)酯、丁基膦酸二丁酯、苯基膦酸二辛酯、膦酰基甲酸三乙酯、膦酰基乙酸三甲酯、膦酰基乙酸三乙酯、2-膦酰基丙酸三甲酯、2-膦酰基丙酸三乙酯、2-膦酰基丙酸三丙酯、2-膦酰基丙酸三丁酯、3-膦酰基丙酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三月桂基酯、亚
25 磷酸三(3-乙氧基乙基(ethyloxethanyl)-3-甲基)酯和亚磷酸七(二丙二醇)酯。

- 制备磷酸、亚磷酸、膦酸、亚膦酸、次膦酸、三价膦酸酯的方法一般已知并在例如, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 第18卷,第四版,1996年,737页以及以下; *Römp, Lexikon Chemie*, 第四卷,第十版,Stuttgart/New York,1998年,3280页以及
30 以下; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 第A19卷,第5版,1991年,545页以及以下; *Houben-Weyl: Methoden der*

organischen Chemie, 第 XII/1 和 XII/2 卷, Stuttgart 1963/1964 年有详尽描述,。

适于制备本发明催化剂的 α, β -不饱和羧酸酯 (组分 c)) 是, 例如丙烯酸和烷基-、烷氧基-、烷氧基羰基和烷氧基羰基烷基丙烯酸与具有
5 1 到 30 个碳原子醇的单-、二-、三-或聚酯。

合适的醇组分是具有 1 到 30 个碳原子, 优选 1 到 24 个碳原子, 特别优选 1 到 20 个碳原子的单-、二-、三-或多羟芳基、芳烷基、烷氧基烷基和烷基醇, 优选芳烷基、烷氧基烷基和烷基醇, 特别优选烷氧基烷基和烷基醇。

10 适合的醇组分还有聚亚烷基二醇和聚亚烷基二醇醚, 优选聚丙二醇和聚乙二醇或其醚, 分子量为 200 到 10000, 优选从 300 到 9000, 特别优选从 400 到 8000。

可以考虑在内的 α, β -不饱和羧酸是丙烯酸和具有 1 到 20 个碳原子的烷基、烷氧基和烷氧基羰基烷基丙烯酸, 例如 2-甲基丙烯酸 (甲基丙
15 烯酸)、3-甲基丙烯酸 (丁烯酸)、反式-2, 3-二甲基丙烯酸 (惕各酸)、3, 3-二甲基丙烯酸 (异戊烯酸) 或 3-甲氧基丙烯酸, 优选丙烯酸, 2-甲基丙烯酸、3-甲基丙烯酸和 3-甲氧基丙烯酸, 特别优选丙烯酸和 2-甲基丙烯酸。

用于本发明的催化剂制备的 α, β -不饱和羧酸酯一般是通过具有 1
20 到 30 个碳原子的单-、二-、三-、四-或多羟基化合物, 例如甲醇、乙醇、乙二醇、1-丙醇、2-丙醇、1, 2-丙二醇、1, 3-丙二醇、1, 2, 3-丙三醇 (甘油)、丁醇、2-丁醇、i-丁醇、1, 2-丁二醇、1, 3-丁二醇、2, 3-丁二醇、1, 4-丁二醇、1, 2, 3-丁三醇、1-戊醇、1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、1-壬醇、1-癸醇、1-十二烷醇、1-十三
25 烷醇、1-十四烷醇、1-十六烷醇、1-十七烷醇、9-十八烷醇、1, 1, 1-三 (羟甲基) 丙烷、季戊四醇、甲氧基甲醇、乙氧基甲醇、丙氧基甲醇、丁氧基甲醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、羟基乙酸甲酯、羟基乙酸乙酯、羟基乙酸丙酯、羟基丙酸甲酯、羟基丙酸乙酯、羟基丙酸丙酯或聚醚多元醇, 例如聚乙二醇和聚丙二醇与适当的
30 α, β -不饱和羧酸的酯化作用得到, 任选在催化剂的存在下。

优选丙烯酸和甲基丙烯酸与乙二醇、1, 2-丙二醇、1, 3-丙二醇、1, 4-丁二醇、1, 6-己二醇、1, 2, 3-丙三醇、1, 1, 1-三 (羟甲

基)丙烷、1,1,1-三(羟甲基)丙烷乙氧基化物、1,1,1-三(羟甲基)丙烷丙氧基化物、聚乙二醇和聚丙二醇的单-、二-和三酯。

特别优选的 α , β -不饱和羧酸酯是丙烯酸聚乙二醇酯、二丙烯酸聚乙二醇酯、甲基丙烯酸聚乙二醇酯、二甲基丙烯酸聚乙二醇酯、丙烯酸聚丙二醇酯、二丙烯酸聚丙二醇酯、甲基丙烯酸聚丙二醇酯、二甲基丙烯酸聚丙二醇酯、二丙烯酸1,2,3-丙三醇酯、二甲基丙烯酸1,2,3-丙三醇酯、三丙烯酸1,2,3-丙三醇酯、1,2,3-丙三醇-1,3-(2-羟丙氧基化物)二丙烯酸酯、1,2,3-丙三醇丙氧基化物三丙烯酸酯、丙烯酸1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸1,4-丁二醇酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、甲基丙烯酸2-羟丙基酯、三丙烯酸1,1,1-三(羟甲基)丙烷酯、1,1,1-三(羟甲基)丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯、1,1,1-三(羟甲基)丙烷乙氧基化物三甲基丙烯酸酯、1,1,1-三(羟甲基)丙烷丙氧基化物三丙烯酸酯或1,1,1-三(羟甲基)丙烷丙氧基化物三甲基丙烯酸酯。

15 制备 α , β -不饱和羧酸酯的方法一般已知并在,例如 *Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology*, 18 卷,第四版,1996 年,737 页以及以下.; *Römpf, Lexikon Chemie*, 第4卷,第十版,Stuttgart, New York, 1998 年, 3286 页以及以下; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, A19 卷,第五版,1991 年, 545 页 以及以下; *Houben - Weyl: Methoden der organischen Chemie*, XII/1 和 XII/2 卷, Stuttgart 1963/1964 有详尽的描述。

25 适合于制备本发明催化剂的离子表面或界面活性化合物的结构特征在于其两性的分子结构,也就是说,它们包含至少一个亲水性基团(或亲水性的离子部分)和至少一个疏水性基团(或疏水性部分)。这种离子表面或界面活性化合物的例子可以在表面活性剂、肥皂、乳化剂、清洁剂和分散剂中发现。

亲水性离子基团可以具有阴离子、阳离子或两亲离子(两性的)性质。阴离子基团的例子有羧酸盐、磺酸盐、硫酸盐、硫代硫酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、磷酸盐或二硫代磷酸盐基团。阳离子的例子有铵、磷或铈基团。两亲离子基团的例子有甜菜碱、磺基甜菜碱或氧化胺基团。

30 疏水性基团优选 C_2 - C_{50} 烃残基,例如芳基、芳烷基和烷基残基。但氟烷基、硅杂烷基、硫杂烷基、氧杂烷基基团也是适合的。

具有亲水性阴离子基团的合适的化合物种类的例子是羧酸盐,例如烷基羧酸盐(肥皂)、醚羧酸盐(羧甲基化乙氧基化物)、聚羧酸盐,例如丙二酸盐和琥珀酸盐、胆汁酸盐、例如盐形式的具有磺烷基和羧基烷基残基的胆汁酸酰胺、氨基酸衍生物,例如肌氨酸盐(烷酰肌氨酸盐)、磺酰胺羧酸盐,硫酸盐,例如烷基硫酸盐、醚硫酸盐、例如脂族醇醚硫酸盐、芳基醚硫酸盐或酰胺基醚硫酸盐、硫酸化的羧酸盐、硫酸化的羧酸甘油酯、硫酸化的羧酸酯、硫酸化的羧酸酰胺,磺酸盐,例如烷基、芳基和烷芳基磺酸盐、磺化的羧酸盐、磺化的羧酸酯、磺化的羧酸酰胺,羧基酯磺酸盐、例如 α -磺基脂肪酸酯、羧酰胺磺酸盐、磺基琥珀酸酯、醚磺酸盐、硫代硫酸盐,磷酸盐,例如烷基磷酸盐或甘油磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐和二硫代磷酸盐。

具有亲水性阳离子基团的合适的化合物种类的例子是具有烷基、芳基和芳烷基残基的伯、仲、叔和季铵盐、烷氧化的铵盐、季铵酯、苄基铵盐、链烷醇铵盐、吡啶鎓盐、咪唑啉鎓盐、噁唑啉鎓盐、噻唑啉鎓盐、氧化胺的盐、铈盐、喹啉鎓盐、异喹啉鎓盐和草鎓盐。

具有亲水性两亲离子(两性的)基团的合适的化合物种类的例子有氧化胺,咪唑啉鎓盐衍生物,例如咪唑啉鎓盐羧酸盐,甜菜碱,例如烷基-和酰氨基丙基甜菜碱、磺基甜菜碱、氨基酸和磷脂,例如磷脂酰胆碱(卵磷脂)。

当然,离子表面或界面活性化合物也可以包含两个或多个亲水性(阴离子和/或阳离子和/或两亲离子)基团或部分。

适合于制备本发明催化剂的离子表面或界面活性化合物的方法一般已知并在,例如 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 第五版, A25 卷, 747-817 页, VCH, Weinheim, 1994, *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, 第四版, 23 卷, 477-541 页, John Wiley & Sons, New York, 1997, *Tensid-Taschenbuch*, 第二版, H. Stache(ed.), Carl Hanser Verlag, Munich, 1982, *Surfactant Science Series*, 1-74 卷, M. J. Schick(Consulting Editor), Marcel Dekker, New York, 1967-1998, *Methods in Enzymology*, 182 卷, M. P. Deutscher(ed.), 239-253 卷, Academic Press, San Diego, 1990 有详尽的描述。

催化剂组合物常规用元素分析法、热重量分析法或形成配合物的组

分的抽提除去与后续的重量分析测定的方法分析。

本发明的催化剂可以是结晶的、部分结晶的或无定形的。结晶度通常用粉末 X-射线衍射分析。

本发明的特别优选的催化剂包含：

- 5 a) 六氟基高钴酸 (III) 锌，
- b) 叔丁醇和
- c) 两种或多种上述类型的形成配合物的组分。

本发明的 DMC 催化剂通常在水溶液中，通过特别是式 (I) 的金属盐与特别是式 (II) 的金属氟化物盐，在有机配合物配体 b) 存在下反应而
10 制备，其中有机配合物配体 b) 既不是官能化的聚合物、缩水甘油醚、苷、多元醇的羧酸酯、胆汁酸或其盐、酯或其酰胺、环糊精、磷化合物、 α ， β - 不饱和羧酸酯，也不是离子表面或界面活性化合物，以及两种或多种配合物形成组分 c)。

在这个方法中，金属盐的水溶液（例如以化学计量过量（相对于金属氟化物盐至少 50 摩尔 %）使用的氯化锌）和金属氟化物盐的水溶液（例
15 如六氟基高钴酸钾）优选首先在有机配合物配体 b)（例如叔丁醇）存在下反应，其中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)、过量的金属盐 e)、和有机配合物配体 b) 的悬浮液。

此处有机配合物配体 b) 可以存在于金属盐的水溶液中和 / 或金属氟化物盐的水溶液中，或直接加入到双金属氟化物化合物 a) 沉淀后得到的
20 悬浮液中。将水溶液和有机配合物配体 b) 在剧烈搅拌下混合较为有利。随后通常用两种或多种形成配合物的组分 c) 的混合物处理得到的悬浮液。此处两种或多种形成配合物的组分 c) 的混合物优选使用水和有机配合物配体 b) 的混合物。

25 然后用已知的方法，例如离心或过滤将催化剂从悬浮液中分离。在优选的实施方案的变型中，然后用有机配合物配体 b) 的水溶液洗涤分离的催化剂（例如通过再悬浮随后用过滤或离心再分离的方法）。采用这种方式，可能从本发明的催化剂中除去，例如，水溶性的第二产物，例如氯化钾。

30 在水洗涤溶液中的有机配合物配体 b) 的量优选相对于全部溶液 40 到 80wt %。在水洗涤溶液中加入少量的，优选相对于全部溶液的 0.5 到 5wt % 的两种或多种形成配合物的组分 c) 的混合物。

而且,超过一次地洗涤催化剂更为有利。例如,可为该目的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,例如有机配合物配体和两种或多种形成配合物的组分 c) 混合物的混合物。

5 洗涤过的催化剂,任选在磨成粉状后,在通常 20 到 100℃ 的温度下和通常 0.1 毫巴到标准压力(1013 毫巴)下干燥。

本发明还提供了本发明的 DMC 催化剂在通过将环氧烷加聚到含活性氢原子的启动化合物上来制备聚醚多元醇方法中的用途。

10 优选使用的环氧烷是环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和其混合物。通过烷氧化作用的聚醚链的合成可以例如,仅用一种单体的环氧化物进行或也可以用 2 或 3 种不同的单体环氧化物无规或嵌段地进行。更多的细节可参见 *Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie*, A21 卷,1992 年,670 页及以下。

含活性氢原子的启动化合物优选是(数均)分子量为 18 到 2000 和具有 1 到 8 个羟基的化合物。可提及的例子是:乙二醇、二甘醇、三甘
15 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、甘油、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、降解的淀粉或水。

优选使用的含活性氢原子的启动化合物是,例如,通过常规碱金属催化作用,从上述的低分子量的启动化合物制备并包含(数均)分子量为 200 到 2000 的低聚烷氧化作用产物的那些。

20 将环氧烷加聚到含活性氢原子的启动化合物上的加聚作用由本发明的催化剂催化,一般在 20 到 200℃,优选在 40 到 180℃,特别优选在 50 到 150℃ 下进行。反应在总压力为 0.0001 到 20 巴下进行。加聚作用可以在无溶剂的条件下或在惰性的有机溶剂,例如甲苯和/或 THF 中进行。相对于制备的聚醚多元醇的量,溶剂的量一般是 10 到 30wt%。

25 催化剂浓度的选择应当使在所述反应条件下,加聚反应保持在良好的控制之下。相对于制备的聚醚多元醇的量,催化剂浓度一般在从 0.0005wt% 到 1wt%,优选从 0.001wt% 到 0.1wt%,特别优选从 0.001wt% 到 0.0025wt% 的范围内。

30 使用本发明方法制备的聚醚多元醇的(数均)分子量在从 500 到 100000g/mol,优选从 1000 到 50000g/mol,特别优选从 2000 到 20000g/mol 的范围内。

加聚作用可以连续地或非连续地进行,例如以间歇或半间歇的方

法。

由于活性有明显地提高，本发明的催化剂可以以非常低的浓度使用（25ppm 和以下，相对于制备的聚醚多元醇的量）。如果将在本发明催化剂存在下制备的聚醚多元醇用于聚氨酯的制备中（*Kunststoffhandbuch*, 第 7 卷, *Polyurethane*, 第三版, 1993 年, 25-32 页和 57-67 页），则不用从聚醚多元醇中除去催化剂也可以不会对得到的聚氨酯的产品质量产生负面影响。

具体实施方式

实施例

10 催化剂的制备

实施例 A

用三己酸甘油酯和 2-膦酰基丙酸三乙基酯制备 DMC 催化剂（催化剂 A）。

将 12.5g (91.5mmol) 氯化锌溶于 20ml 蒸馏水中的溶液在剧烈搅拌下 (24000rpm) 加入到 4g (12mmol) 六氟基高钴酸钾溶于 70ml 蒸馏水的溶液中。然后立即加入 50g 叔丁醇和 50g 蒸馏水的混合物并得到悬浮液，然后剧烈搅拌 10 分钟 (24000rpm)。然后加入 0.5g 三己酸甘油酯和 0.5g 2-膦酰基丙酸三乙基酯、1g 叔丁醇和 100g 蒸馏水的混合物并搅拌 3 分钟 (1000rpm)。过滤分离固体，然后与 70g 叔丁醇、30g 蒸馏水、0.5g 三己酸甘油酯和 0.5g 2-膦酰基丙酸三乙基酯的混合物搅拌 10 分钟 (10000rpm) 并再过滤。最后，产物再与 100g 叔丁醇、0.5g 三己酸甘油酯和 0.5g 2-膦酰基丙酸三乙基酯的混合物搅拌 10 分钟 (10000rpm)。过滤后，在 50℃ 和标准压力下干燥催化剂至恒重。

干燥的粉末状催化剂产量：5.8g。

元素分析，热解重量分析和提取：

25 钴 = 9.8wt. %、锌 = 23.2 wt. %、叔丁醇 = 3.0 wt. %、三己酸甘油酯 = 11.4 wt. %、2-膦酰基丙酸三乙基酯 = 16.9 wt. %。

实施例 B

用聚丙二醇二缩水甘油醚和 2-膦酰基丙酸三乙基酯制备 DMC 催化剂（催化剂 B）。

30 使用与实施例 A 相同的方法，除了用平均摩尔质量为 640 的聚丙二醇二缩水甘油醚和 2-膦酰基丙酸三乙基酯代替三己酸甘油酯和 2-膦酰基丙酸三乙基酯。

干燥的粉末状催化剂产量: 6.8g。

元素分析, 热解重量分析和提取:

钴 = 10.3wt. %、锌 = 23.4 wt. %、叔丁醇 = 1.3 wt. %、聚丙二醇二缩水甘油醚 = 20.5wt. %、2-膦酰基丙酸三乙基酯 = 8.5 wt. %。

5 实施例 C

用聚酯和胆酸钠盐制备 DMC 催化剂 (催化剂 C)。

使用与实施例 A 相同的方法, 除了用由己二酸和二甘醇并用三羧甲基丙烷轻微支化制备的平均摩尔质量为 2300 (OH 值=50mg KOH/g) 的聚酯和胆酸钠盐代替三己酸甘油酯和 2-膦酰基丙酸三乙基酯。

10 干燥的粉末状催化剂产量: 4.8g。

元素分析, 热解重量分析和提取:

钴 = 12.7wt. %、锌 = 25.2 wt. %、叔丁醇 = 4.2 wt. %、聚酯 = 12.8wt. %、胆酸钠盐 = 3.7 wt. %。

实施例 D(对比实施例)

15 用三己酸甘油酯在没有 2-膦酰基丙酸三乙基酯时制备 DMC 催化剂 (催化剂 D)。

将 12.5g (91.5mmol) 氯化锌溶于 20ml 蒸馏水中的溶液在剧烈搅拌下 (24000rpm) 加入到 4g (12mmol) 六氟基高钴酸钾溶于 75ml 蒸馏水的溶液中。然后立即将 50g 叔丁醇和 50g 蒸馏水的混合物加入得到悬浮液中, 然后剧烈搅拌 10 分钟 (24000rpm)。然后加入 1g 三己酸甘油酯 (Aldrich)、1g 叔丁醇和 100g 蒸馏水的混合物并搅拌 3 分钟 (10000rpm)。过滤分离固体, 然后与 70g 叔丁醇、30g 蒸馏水和 1g 上述的三己酸甘油酯的混合物搅拌 10 分钟并再过滤。最后, 产物再与 100g 叔丁醇和 0.5g 三己酸甘油酯的混合物搅拌 10 分钟(10000rpm)。过滤后, 25 在 50℃和标准压力下干燥催化剂至恒重。

干燥的粉末状催化剂产量: 5.3g。

元素分析, 热解重量分析和提取:

钴 = 12.3wt. %、锌 = 27.0 wt. %、叔丁醇 = 7.2 wt. %、三己酸甘油酯 = 3.7 wt. %。

30 实施例 E(对比实施例)

用 2-膦酰基丙酸三乙基酯在没有三己酸甘油酯时制备 DMC 催化剂 (催化剂 E)。

使用与实施例 D (对比实施例) 相同的方法, 除了用 2-膦酰基丙酸三乙基酯 (Fluka) 代替实施例 D 中三己酸甘油酯。

干燥的粉末状催化剂产量: 5.9g。

元素分析, 热解重量分析和提取:

- 5 钴 = 10.2wt. %、锌 = 23.5 wt. %、叔丁醇 = 2.3 wt. %、2-膦酰基丙酸三乙基酯 = 26.1 wt. %。

实施例 F (对比实施例)

用聚丙二醇二缩水甘油醚在没有 2-膦酰基丙酸三乙基酯时制备 DMC 催化剂 (催化剂 F)。

- 10 使用与实施例 D (对比实施例) 一样的方法, 除了用平均摩尔质量为 640 的聚丙二醇二缩水甘油醚 (Aldrich) 代替实施例 D 中三己酸甘油酯。

干燥的粉末状催化剂产量: 6.0g。

元素分析, 热解重量分析和提取:

- 15 钴 = 8.7wt. %、锌 = 20.2 wt. %、叔丁醇 = 4.2 wt. %、聚丙二醇二缩水甘油醚配体 = 30.5 wt. %。

实施例 G (对比实施例)

使用聚酯, 在没有胆酸钠盐时制备 DMC 催化剂 (催化剂 G)。

- 20 使用与实施例 D (对比实施例) 一样的方法, 除了用由己二酸和二甘醇并用三羟甲基丙烷轻微支化制备的平均摩尔质量为 2300 (OH 值=50mg KOH/g) 的聚酯代替实施例 D 中三己酸甘油酯。

干燥的粉末状催化剂产量: 3.9g。

元素分析, 热解重量分析和提取:

- 25 钴 = 12.2wt. %、锌 = 25.7 wt. %、叔丁醇 = 7.1 wt. %、聚酯 = 12.3 wt. %。

实施例 H (对比实施例)

用胆酸钠盐在没有聚酯时制备 DMC 催化剂 (催化剂 H)。

使用与实施例 D (对比实施例) 一样的方法, 除了用胆酸钠盐代替实施例 D 中的三己酸甘油酯。

干燥的粉末状催化剂产量: 4.2g。

- 30 元素分析, 热解重量分析和提取:

钴 = 12.6wt. %、锌 = 27.3 wt. %、叔丁醇 = 10.9 wt. %、胆酸钠盐 = 4.3 wt. %。

聚醚多元醇的制备

一般方法

50g 的聚丙二醇启动化合物（数均分子量 = 1000g/mol）和 5mg 催化剂（25ppm, 相对于制备的聚醚多元醇的量）开始在保护气体（氩气）下加入到 500ml 高压釜中并加热到 105℃，同时搅拌。然后一次加入环氧丙烷（约 5g）直至总压力升至 2.5 巴。然后不再分批加入环氧丙烷直至观察到反应器中加速的压力的下降。这种加速的压力的下降表明催化剂已被激活。然后在 2.5 巴的恒定总压力下分批加入剩余的环氧丙烷（145g）。当所有的环氧丙烷加入完毕且在 105℃再反应 2 小时后，在 90℃（1 毫巴）通过蒸馏除去挥发的部分，然后将温度将至室温。

得到的聚醚多元醇通过测定其 OH 值、双键含量和粘度来表征。

反应的过程用时间 / 转化曲线（环氧丙烷的消耗 [g] 对反应时间 [min]）监测。诱导时间由时间 / 转化曲线的最陡点的切线与曲线的延长基线的交叉来测定。对催化剂活性意义重大的丙氧基化时间相当于在催化剂激活（诱导阶段的末尾）和环氧丙烷加成完成之间的时段。总反应时间是诱导时间和丙氧基化时间的总和。

实施例 1

用催化剂 A（25ppm）制备聚醚多元醇

诱导时间:	100 min
20 丙氧基化时间:	40 min
总反应时间:	140 min
聚醚多元醇:	OH 值 (mg KOH/g): 29.4
	双键含量 (mmol/kg): 9
	粘度, 25℃ (mPas): 845

25

实施例 2

用催化剂 B（25ppm）制备聚醚多元醇

诱导时间:	140 min
丙氧基化时间:	37 min
30 总反应时间:	177 min
聚醚多元醇:	OH 值 (mg KOH/g): 30.0
	双键含量 (mmol/kg): 7

粘度, 25℃ (mPas): 821

实施例 3

用催化剂 C (25ppm) 制备聚醚多元醇

5 诱导时间: 80 min
丙氧基化时间: 27 min
总反应时间: 107 min
聚醚多元醇: OH 值 (mg KOH/g): 30.1
双键含量 (mmol/kg): 7
10 粘度, 25℃ (mPas): 863

如果催化剂没有除去, 在多元醇中的金属含量是: Zn=5ppm,
Co=2ppm.

实施例 4 (对比实施例)

用催化剂 D (25ppm) 制备聚醚多元醇

15 诱导时间: 166 min
丙氧基化时间: 291 min
总反应时间: 457 min
聚醚多元醇: OH 值 (mg KOH/g): 30.9
双键含量 (mmol/kg): 8
20 粘度, 25℃ (mPas): 874

实施例 5 (对比实施例)

用催化剂 E (25ppm) 制备聚醚多元醇

25 诱导时间: 99 min
丙氧基化时间: 110 min
总反应时间: 209 min
聚醚多元醇: OH 值 (mg KOH/g): 29.9
双键含量 (mmol/kg): 10
30 粘度, 25℃ (mPas): 862

实施例 6 (对比实施例)

用催化剂 F (25ppm) 制备聚醚多元醇

	诱导时间:	154 min
	丙氧基化时间:	37 min
	总反应时间:	191 min
5	聚醚多元醇:	OH 值(mg KOH/g): 30.7
		双键含量(mmol/kg): 7
		粘度, 25℃ (mPas): 809

实施例 7(对比实施例)

用催化剂 G (25ppm) 制备聚醚多元醇

10	诱导时间:	130 min
	丙氧基化时间:	150 min
	总反应时间:	280 min
	聚醚多元醇:	OH 值(mg KOH/g): 29.5
		双键含量(mmol/kg): 5
15		粘度, 25℃ (mPas): 861

实施例 8(对比实施例)

用催化剂 H (25ppm) 制备聚醚多元醇

	诱导时间:	217 min
20	丙氧基化时间:	33 min
	总反应时间:	250 min
	聚醚多元醇:	OH 值(mg KOH/g): 29.6
		双键含量(mmol/kg): 6
		粘度, 25℃ (mPas): 855

25 在上述的反应条件下, 含有除叔丁醇外的两种形成配合物的组分的催化剂 A-C, 显示了活性高于除叔丁醇外仅含一种配合物配体的催化剂 D-H。

30 这样, 包含三己酸甘油酯和 2-膦酰基丙酸三乙基酯作为形成配合物的组分的催化剂 A, 显示的活性远高于含三己酸甘油酯或 2-膦酰基丙酸三乙基酯分别作为形成配合物的组分的催化剂 D 或 E, 特别是考虑到丙氧基化时间。

实施例 1-3 表明, 由于他们明显提高的活性, 本发明中新颖的 DMC

催化剂可以在如此低的浓度下用于制备聚醚多元醇，以致于可以不用从多元醇中除去催化剂。