



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101300074 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 10

(21) 申请号 200680007793. 3

审查员 杨秀娟

(22) 申请日 2006. 03. 07

(30) 优先权数据

102005011581. 0 2005. 03. 10 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 09. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/060517 2006. 03. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02006/094979 DE 2006. 09. 14

(73) 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 E·博雷斯 M·特里勒 R·鲁佩尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

*B01J 27/26* (2006. 01)

*C08G 65/26* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

生产 DMC 催化剂的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过使氰基金属化合物, 优选氰基金属盐, 尤其是氰基碱金属盐或碱土金属盐与金属盐反应而生产 DMC 催化剂的方法, 其中本发明方法的特征在于其在布朗斯台德酸存在下进行。

1. 一种通过使氰基金属化合物与金属盐反应而制备 DMC 催化剂的方法,其中所述反应在布朗斯台德酸存在下进行并且 pH 在沉淀后为 3-6。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述氰基金属化合物为氰基金属盐。
3. 根据权利要求 2 的方法,其中所述氰基金属化合物为氰基碱金属盐或碱土金属盐。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中将在室温下稳定的所有可溶于水的无机酸和 / 或羧酸用作所述布朗斯台德酸。
5. 根据权利要求 4 的方法,其中羧酸在分子中包含一个或多个羧基和至多 20 个碳原子。
6. 根据权利要求 4 的方法,其中羧酸选自氯乙酸、氟乙酸或卤代苯甲酸。
7. 根据权利要求 4 的方法,其中无机酸选自硫酸,盐酸,亚硫酸,焦硫酸,氢氯酸,氯酸,高氯酸,氢溴酸,氢碘酸,氢氟酸,硫化氢,磷酸,亚磷酸,次磷酸,四氟硼酸,六氟磷酸,硝酸,亚硝酸。
8. 根据权利要求 4 的方法,其中无机酸选自硫酸、盐酸、高氯酸、氢溴酸、氢碘酸、氢氟酸、磷酸、硝酸。
9. 根据权利要求 4 的方法,其中无机酸选自硫酸和盐酸。

## 生产 DMC 催化剂的方法

[0001] 本发明涉及一种制备也称作 DMC 催化剂的多金属氰化合物方法。

[0002] DMC 催化剂用于通过使氧化烯加成到 H 官能起始物质,尤其是醇上而制备聚醚醇。当使用 DMC 催化剂时可增加制备中的时空产率。通过该方法制备的聚醚醇具有降低含量的不饱和组分。

[0003] DMC 催化剂通常通过使六氰基金属化合物,优选六氰基钴酸盐或六氰基钴酸与金属盐反应而制备。在反应混合物中使用六氰基金属酸例如描述在 EP 862 997、WO 03/080239、WO 03/080240 和 WO 03/080241 中。

[0004] 六氰基金属酸的制备如 EP 862 997 中所述通常借助离子交换剂进行。

[0005] 在 WO 03/080239、WO 03/080240 和 WO 03/080241 中,制备 DMC 经由另一路线进行。

[0006] 这里使六氰基金属盐溶解于水中并用硫酸酸化。将有机溶剂如甲醇加入该溶液,导致硫酸钾沉淀。将硫酸钾过滤出并将以该方式获得的六氰基金属化合物溶液与金属盐组分的水溶液合并以使其转化为 DMC 催化剂。在该反应中,可存在或可加入配体和 / 或有机添加剂。

[0007] 该方法在下文中也称作“盐置换”,其代表通过离子交换制备六氰基金属酸的一种选择。同离子交换一样,通过过滤除去硫酸钾为额外的方法步骤,在该情况下其也涉及固体的处理,这通常涉及困难的工艺工程。此外,必须使用用于沉淀的有机溶剂,这产生了额外的成本。此外,不能排除至少部分所形成的盐残留在催化剂中。

[0008] WO 99/56874 描述了一种用质子酸处理的催化剂。酸的加入在催化剂合成过程中或之后,但在任何情况下仅在从金属盐和氰基金属化合物组分中沉淀出 DMC 化合物之后进行。可使用这些催化剂制备具有降低比例的高分子量材料的聚醚醇。

[0009] US 4, 477, 489 描述了以嵌入形式含有无机酸,尤其是氢卤酸的 DMC 催化剂。为此用嵌入催化剂中的无机酸处理沉淀的 DMC 化合物。根据所述酸的掺入改进了 DMC 催化剂悬浮液的粘度。此外,据说沉淀后存在于催化剂中的任何羟基均因此反应。

[0010] 所述方法要求其中用无机酸处理沉淀的 DMC 化合物的额外方法步骤。当酸如 US4, 477, 589 所述残留在 DMC 催化剂中时,例如在作为优选描述于 US4, 477, 589 中的盐酸的情况下可能出现腐蚀问题。因此必须使制备多元醇的反应器耐腐蚀,这导致了较高的成本。此外,不能排除仅吸附在 DMC 催化剂上并因此较易挥发进入借助 DMC 催化剂制备的产物中。在含氯酸的情况下,这可因为可能形成氯代有机化合物而成为问题。例如不能排除盐酸会催化醚离解,因此发生其中又形成氯代有机化合物的不希望的反应。

[0011] 本发明的目的为找到一种制备 DMC 催化剂的简化方法,其产生具有高催化活性的 DMC 催化剂。

[0012] 已令人惊讶地发现当在布朗斯台德酸存在下使氰基金属化合物与金属盐反应时可获得具有高催化活性的 DMC 催化剂。

[0013] 因此本发明提供了一种通过使氰基金属化合物,优选氰基金属盐,尤其是氰基碱金属盐或碱土金属盐与金属盐反应而制备 DMC 催化剂的方法,其中所述反应在布朗斯台德

酸存在下进行。

[0014] 本发明进一步提供了通过本发明方法制备的 DMC 催化剂。

[0015] 使金属盐和氰基金属化合物以溶液,尤其是以水溶液形式互相反应。

[0016] 本发明进一步提供了一种通过使用本发明方法制备的 DMC 催化剂使氧化烯加成到 H 官能起始物质上而制备聚醚醇的方法。

[0017] 作为布朗斯台德酸,原则上可使用在室温下稳定的所有可溶于水的无机酸或羧酸。在可包含一个或多个羧基和至多 20 个碳原子的羧酸中,优选由电负性元素取代的羧酸,例如氯乙酸、氟乙酸或卤代苯甲酸。然而,特别优选使用无机酸。这些无机酸优选选自硫酸,盐酸,亚硫酸,其中 X 为卤素、具有 1-20 个碳原子的烷基、芳基,优选苯基或萘基的烷基磺酸、芳基磺酸和卤代磺酸  $\text{HSO}_3\text{X}$ , 焦硫酸,氢氯酸,氯酸,高氯酸,氢溴酸,氢碘酸,氢氟酸,硫化氢,磷酸,亚磷酸,次磷酸,四氟硼酸,六氟磷酸,硝酸,亚硝酸。特别优选硫酸,烷基磺酸、芳基磺酸和卤代磺酸,盐酸、高氯酸、氢溴酸、氢碘酸、氢氟酸、磷酸、硝酸,非常特别优选硫酸和盐酸。

[0018] 酸优选以使 pH 在 DMC 沉淀结束后为 3-6,优选 4-6 的量加入。

[0019] 可将酸加入起始化合物的至少一种或两种中或将其作为单独料流引入反应容器。优选将酸加入六氰基金属化合物中。重要的是酸正好存在于反应起始时,即当将金属盐溶液与氰基金属化合物溶液合并时。

[0020] 本发明的多金属氰化合物以常规方式制备,其中如上所述反应在布朗斯台德酸存在下进行。

[0021] 为此,将氰基金属化合物,尤其是氰基金属盐的水溶液与金属盐水溶液合并。这通常使用化学计量过量的金属盐进行。优选使用摩尔比为 1.1-7.0,更优选 1.2-5.0,特别优选 1.3-3.0 的金属离子与氰基金属化合物组分进行。有利的是将氰基金属化合物溶液与布朗斯台德酸一起放在反应容器中并加入金属盐溶液,但也可使用相反程序。良好的混合如搅拌在合并起始溶液的过程中或之后是必需的。

[0022] 水溶液中氰基金属化合物的含量基于水溶液质量为 0.1-30 重量%,优选 0.1-20 重量%,尤其是 0.2-10 重量%。金属盐溶液中金属盐组分的含量基于金属盐溶液的质量为 0.1-50 重量%,优选 0.2-40 重量%,尤其是 0.5-30 重量%。

[0023] 在本发明方法的实施方案中,至少一种原料水溶液包含在通式 (I) 中以 L 表示并解释的含杂原子的配体。还可将含杂原子的配体加入通过合并两种起始溶液而形成的悬浮液中,其中必须确保良好的混合。

[0024] 如果使用含杂原子的配体,则沉淀后形成的悬浮液中这类化合物的含量应为 1-60 重量%,优选 5-40 重量%,尤其是 10-30 重量%。

[0025] 为设定多金属氰化合物的形态,已经发现有用的是在表面活性物质存在下进行这些化合物的制备。通常首先将表面活性物质投入两种溶液的至少一种中,或优选将其在沉淀过程中和/或之后立即加入。沉淀溶液中表面活性物质的含量基于沉淀悬浮液的总质量优选为 0.01-40 重量%,尤其是 0.05-30 重量%。另一优选实施方案提供了按比例分配在两种起始溶液中的表面活性物质。

[0026] 在如 WO 01/64772 所述的制备多金属氰化合物的另一优选实施方案中,金属盐与氰基金属化合物的反应在两段中进行。这里首先制备多金属氰化合物的催化惰性,尤其是

立方晶体的相,然后通过再结晶将其转化为多金属氰化物的催化活性相。再结晶可以各种方式进行。因此,可将其它起始溶液,尤其是金属盐溶液加入反应后形成的悬浮液中。还可以在沉淀结束后改变沉淀悬浮液的温度,尤其是加热悬浮液。还可以将其它含杂原子配体和 / 或表面活性物质在沉淀结束后加入沉淀悬浮液中。

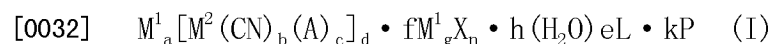
[0027] 在本发明方法的特别优选的实施方案中,例如如 WO 99/16775 中所述,首先制备多金属氰化合物,尤其是结晶的多金属氰化合物。然后在另一步骤中,优选在惰性气体存在下,例如借助热处理将其转变为本发明的多金属氰化合物。

[0028] 为进行热处理,可将多金属氰化合物从沉淀悬浮液中分离出来并干燥。在本方法的实施方案中,还可使多金属氰化合物在沉淀悬浮液中经受热处理。在本方法的另一实施方案中,可将通过常规方法制备的多金属氰化合物加入用于制备聚醚醇的起始物质中,并使该混合物合适的话在减压下和 / 或使惰性气体通过混合物的情况下经受热处理。

[0029] 热处理优选在 90-200°C,尤其是 100-160°C 的温度下进行。

[0030] 沉淀之后,将沉淀的多金属氰化合物从沉淀悬浮液中分离出来。这可通过离心或优选通过过滤进行。将已分离出来的沉淀物优选用水洗涤一次或多次。还可将有机配体和 / 或表面活性化合物加入洗涤水中。

[0031] 由本发明方法制备的多金属氰化物催化剂具有如下通式:



[0033] 其中

[0034]  $M^1$  为选自如下的金属离子:  $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Mo^{4+}$ 、 $Mo^{6+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $V^{4+}$ 、 $V^{5+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $W^{4+}$ 、 $W^{6+}$ 、 $Cr^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Ce^{4+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $A^{g+}$ 、 $Rh^{2+}$ 、 $Ru^{2+}$ 、 $Ru^{3+}$ 、 $Pd^{2+}$ , 优选  $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Co^{3+}$ ,  $M^2$  为选自如下的金属离子:  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $V^{4+}$ 、 $V^{5+}$ 、 $Cr^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Rh^{3+}$ 、 $Ru^{2+}$ 、 $Ir^{3+}$ , 优选  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Co^{3+}$  和  $Ir^{3+}$

[0035] 且  $M^1$  和  $M^2$  不同,

[0036] A 为选自如下的阴离子: 卤离子、氢氧根、硫酸根、硫酸氢根、碳酸根、碳酸氢根、氰离子、硫氰酸根、异氰酸根、氰酸根、羧酸根、草酸根、硝酸根、亚硝酰基、磷酸根、磷酸氢根和磷酸二氢根

[0037] X 为选自如下的阴离子: 卤离子、氢氧根、硫酸根、硫酸氢根、碳酸根、碳酸氢根、氰离子、硫氰酸根、异氰酸根、氰酸根、羧酸根、草酸根、硝酸根和亚硝酸根 ( $NO_2^-$ ),

[0038] L 为选自如下的水溶性配体: 醇、醛、酮、醚、聚醚、酯、聚酯、聚碳酸酯、脲、酰胺、腈、硫化物及其混合物,

[0039] P 为选自如下的有机添加剂: 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(丙烯酰胺 / 丙烯酸)、聚丙烯酸、聚(丙烯酰胺 / 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、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚 N-乙基吡咯烷酮、聚(N-乙基吡咯烷酮 / 丙烯酸)、聚乙烯基甲基酮、聚(4-乙基苯酚)、聚(丙烯酸 / 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、聚乙酸酯、表面活性离子化合物和界面活性离子化合物, 胆汁酸及其盐、酯和酰胺, 多元醇和苷的羧酸酯,

[0040] 和

[0041] a、b、d、g 和 n 为大于 0 的整数或分数,

[0042] c、f、e、h 和 k 为大于或等于 0 的整数或分数，

[0043] 其中

[0044] 选择 a、b、c 和 d，以及 g 和 n 以确保化合物为电中性。

[0045] 如上所述，DMC 催化剂优选通过使通式  $M^1 X_n$  的金属盐与通式  $M^3_a [M^2 (CN)_b (A)_c]_d$  的氰基金属化合物反应而制备，其中  $M^3$  为碱金属或碱土金属且余下的符号如上所定义。

[0046] 通过本发明方法制备的催化剂可为结晶或无定型。当 k 为 0 时，优选结晶的双金属氰化合物。当 k 大于 0 时，优选结晶、半结晶以及基本无定型的催化剂。

[0047] 存在通过本发明方法制备的 DMC 催化剂的各种优选实施方案。

[0048] 一个优选实施方案包括其中 k 大于 0 的式 (I) 的催化剂。

[0049] 因此，优选催化剂包含：

[0050] a) 至少一种多金属氰化合物

[0051] b) 至少一种有机配体

[0052] c) 至少一种有机添加剂 P。

[0053] 在另一优选实施方案中，k 为 0，e 也任选为 0 且 X 仅为羧酸根，优选甲酸根、乙酸根和丙酸根。这类 DMC 催化剂例如描述在 WO 99/16775 中。在该实施方案中，优选结晶的双金属氰化合物催化剂。

[0054] 在催化剂的另一优选实施方案中，f、e 和 k 不为 0。在该情况下，如 WO 98/06312 中所述，DMC 催化剂为包含通常为 0.5-30 重量%的水溶混性有机配体，通常为 5-80 重量%的有机添加剂的化合物。如 US 5,158,922 中所述，催化剂可在搅拌下，优选在剧烈搅拌下，例如借助 Turrax 在 24000rpm 下制备。

[0055] 同样适合的催化剂描述在专利申请 WO 01/03830 中。这类 DMC 催化剂使用通式  $R-S(O)_2-R$  的有机砜或通式  $R-S(O)-R$  的亚砜作为有机配合剂而制备。该催化剂的优点为在氧化烯的加成反应中诱导时间短且放热温和。WO 01/03831 描述了催化剂合成的另一变型方案。此处 DMC 催化剂通过“初始润湿方法 (Incipient Wetness Method)”合成。这些催化剂同样可通过本发明方法制备。

[0056] 如上所述，使用通过本发明方法制备的 DMC 催化剂制备聚醚醇通过在所述催化剂存在下使氧化烯加成到 H 官能起始物质上而进行。

[0057] 作为氧化烯，可使用所有已知的氧化烯，例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯。尤其是将氧化乙烯、氧化丙烯和所述化合物的混合物用作氧化烯。

[0058] 所用起始物质为 H 官能化合物。尤其是使用官能度为 1-8，优选 2-8 的醇。为制备用于柔性聚氨酯泡沫的聚醚醇，所用的起始物质尤其为官能度为 2-6，尤其是 2 和 3 的醇。实例为乙二醇、丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇。在借助 DMC 催化剂的氧化烯加成反应中，有利的是使用所述醇和氧化烯，尤其是氧化丙烯的反应产物代替所述醇或与所述醇一起使用。这类化合物优选具有至多 1000g/mol 的摩尔质量。在这些反应产物的制备中，氧化烯的加成反应可用任何催化剂如用碱性催化剂进行。用于生产柔性聚氨酯泡沫的聚醚醇通常具有 20-100mg KOH/g 的羟值。

[0059] 通常而言，首先投入所有起始物质并在活化之后计量加入氧化烯。

[0060] 在制备聚醚醇的具体实施方案中，在开始时仅将部分起始物质放入反应容器中并通过加入氧化烯开始反应。其它起始物质和氧化烯至少在部分反应过程中计量加入。该程

序例如描述在 EP 879 259 中。以该方式进行的方式使得能够抑制聚醚醇中很高分子量组分的形成。

[0061] 为制备表面活性的化合物,特别优选将双官能醇用作起始物质。为制备载体油,将主链中具有 5-20 个碳原子的单官能醇用作起始物质。

[0062] 在制备用于本发明方法的聚醚醇的过程中,氧化烯的加成反应可通过已知方法进行。因此,聚醚醇可仅包含一种氧化烯。当使用多种氧化烯时,其中分开地依次加入氧化烯的嵌段加成,或其中氧化烯一起引入的无规加成是可以的。在制备过程中,还可将嵌段区和无规区均建立在聚醚链中。为制备表面活性的化合物和载体油,通常嵌段加成氧化烯。

[0063] 为生产柔性聚氨酯块状料泡沫,优选使用具有高仲羟基含量且在聚醚链中氧化乙烯单元含量基于聚醚醇重量不超过 30 重量%的聚醚醇。优选这些聚醚醇在链端具有氧化丙烯嵌段。为生产模制的柔性聚氨酯泡沫,尤其使用具有高伯羟基含量且氧化乙烯末端嵌段的量基于聚醚醇的重量 < 20 重量%的聚醚醇。在仅借助 DMC 催化剂制备用于模制的柔性聚氨酯泡沫的聚醚醇的情况下,也可使用 WO 01/44347 中所述的烷氧基化方法和其中得到的聚醚醇。

[0064] 氧化烯的加成反应通常在如下常规条件下进行:在 60-180°C,优选 90-140°C,尤其是 100-130°C 的温度,以及 0-20 巴,优选 0-10 巴,尤其是 0-5 巴的压力下。根据 WO 98/52689 的教导,在烷氧基化开始前,可通过汽提来预处理起始物质和 DMC 催化剂的混合物。

[0065] 氧化烯的加成反应完成之后,通过如下常规方法后处理聚醚醇:通常通过蒸馏、蒸汽汽提或气体汽提和 / 或其它除臭方法来除去未反应的氧化烯和挥发性组分。需要的话,也可进行过滤。

[0066] 以该方式制备的聚醚醇例如可用于生产聚氨酯,用作表面活性剂或载体油。

[0067] 令人惊讶的是使用本发明的 DMC 催化剂可制备具有非常优异性能的聚醚醇。分子量分布窄导致产物粘度低和高分子量组分含量低。此外,显著减少了烷氧基化反应开始时的诱导时间,且反应在较低的总压力和较低的游离氧化烯浓度下进行。

[0068] 与其中首先在单独的步骤中制备六氰基金属酸的用于制备 DMC 催化剂的现有技术中所述的方法相比,节省了工艺步骤。与通过离子交换或盐置换制备的  $H_3[Co(CN)_6]$  与金属盐的反应获得的 DMC 催化剂(在下文中称作常规 DMC 催化剂)相比,催化活性相当或更好。在起始醇与氧化烯的反应中,通过本发明方法制备的 DMC 催化剂导致具有优异质量如粘度低、分子量分布窄和高分子量组分含量低的聚醚醇,其与使用常规 DMC 催化剂合成的多元醇相当或更好。同时,本发明的改进的 DMC 催化剂不包含酸作为组分。

[0069] 本发明通过如下实施例阐述。

[0070] 制备催化剂

[0071] 实施例 1

[0072] 将 1000g  $K_3[Co(CN)_6]$  水溶液 (0.9 重量%的 Co) 放入 2L 搅拌容器中。将温度设置为 25°C。借助 5M 硫酸将 pH 设置为 1.1。在 1W/1 的搅拌功率下,经 45 分钟计量加入 580g 乙酸锌溶液 (2.6 重量%的 Zn)。将搅拌功率降低至 0.4W/1。加入 100g 购自 BASF AG 的 Pluronic<sup>®</sup> PE 6200 并将溶液加热至 55°C。经 10 分钟加入 200g 乙酸锌溶液 (2.6% 的 Zn)。加成后 pH 为 4.8。选择后反应时间以使实验的总持续时间为 200 分钟。过滤出催化

剂,随后在 1L 水中再悬浮 2 次。在最终过滤之后,将催化剂在 60°C 下干燥 16 小时。

[0073] 实施例 2

[0074] 使用 40g Pluronic®PE 6200 代替 100g Pluronic®PE 6200,重复实施例 1 的程序。

[0075] 实施例 3

[0076] 使用 40g 购自 BASF AG 的 Lutensol®AP20 代替 100g Pluronic®PE6200,重复实施例 1 的程序。

[0077] 实施例 4

[0078] 使用 40g 购自 BASF AG 的 Lutensol®AP8 代替 100g Pluronic®PE6200,重复实施例 1 的程序。

[0079] 测试催化剂活性

[0080] 在 250ml 搅拌高压釜中,借助 Ultraturrax 设备将摩尔质量为约 900g/mol 的 64g 甘油丙氧基化物(下文中称作 VP900)和合适量的 DMC 催化剂一起良好分散 5 分钟。随后关闭反应器并在 3 毫巴和 100°C 的温度下抽真空 2 小时。随后在 130°C 下经 2 分钟供入 36g 氧化丙烯并记录压力和温度曲线。在氧化丙烯反应结束后(可由压力降低至恒定水平辨别),用氮气覆盖反应产物并在 10 毫巴下脱气,然后在 100°C 下从高压釜中排出并测定产量。将记录曲线中测定的最大值的出现时间作为活性的量度。

[0081]

来自如下实施 例的催化剂	浓度 [ppm]	诱导时间 [分钟]	最大温度 [°C]	最大压力 [巴]	产量 [g]
4	100	1	231	9.4	97
4	50	1	239	9.5	97
4	25	2	194	8.5	96
3	50	2	237	9.5	97
3	25	8	156	7.7	96
2	50	2	246	10.4	96
2	25	2	206	9.6	97
1	50	2	243	10.4	97
1	25	3	185	8.6	96

[0082] 多元醇合成的实施例

[0083] 将 2.5kg 上述 VP900 放入 20L 搅拌高压釜中并与分散在 VP900 中的计算量的 DMC 催化剂(TK085)(基于最终的聚醚醇为 100ppm)混合。在 130°C 和减压下的脱水段之后,将 1.67kg 甘油和 DEG 的混合物以及 15.84kg 氧化丙烯以使压力不超过 5 巴的速率平行地计量加入。以该方式获得的中间体具有 151.5mg KOH/g 的 OHN。在 120°C 下使 6.34kg 该中间体与总共为 13.67kg 的氧化丙烯和氧化乙烯的混合物在不另外加入催化剂的情况下在相同反应器中反应。

[0084] 在约 15 分钟的短暂后反应段之后,通过蒸馏从反应混合物中除去挥发性组分,将产物冷却并从反应器中排出。所得无色、清澈的液体具有如下性能:OHN = 49.0mg KOH/g,



酸值 = 0.034mg KOH/g, 粘度 (25℃) = 577mPas, 碘值 = 0.04g I<sub>2</sub>/100g。