

公告本

申請日期： 91.8.28

案號： 91119473

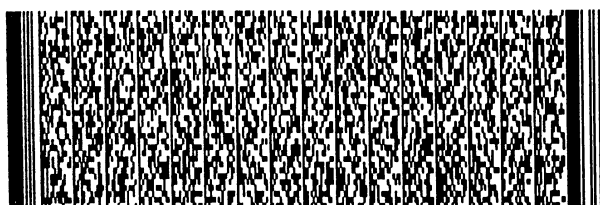
類別： B01J27/26, 23/80, C08G65/34

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

592815

一、發明名稱	中文	製備聚醚多元醇用之雙金屬氰化物觸媒(一)
	英文	Double-metal cyanide catalysts for preparing polyether polyols
二、發明人	姓名(中文)	1. 施沃特 2. 霍夫曼
	姓名(英文)	1. Walter SCHAFER 2. Jorg HOFMANN
	國籍	1. 德國 2. 德國
	住、居所	1. 德國列支力根市般威登街25號(In den Weiden 25, 42799 Leichlingen, Germany) 2. 德國可列佛市歐登伯格街10號(Oldenburger Weg 10, 47829 Krefeld, Germany)
三、申請人	姓名(名稱)(中文)	1. 德商拜耳廠股份有限公司
	姓名(名稱)(英文)	1. Bayer Aktiengesellschaft
	國籍	1. 德國
	住、居所(事務所)	1. 德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 (D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany)
	代表人姓名(中文)	1. 白羅夫、羅勞斯
	代表人姓名(英文)	1. Dr. Rolf Braun, Dr. Klaus Reuter



申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		
一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	3. 歐母斯
	姓 名 (英文)	3. Pieter OOMS
	國 籍	3. 荷蘭
	住、居所	3. 德國可列佛市多普費街16號(Doerperhofstr. 16, 47800 Krefeld, Germany)
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	
		

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
德國 DE	2001/08/31	10142747.6	有

有關微生物已寄存於	寄存日期	寄存號碼
-----------	------	------

無



五、發明說明 (1)

發明之技術領域

本發明有關一種製備聚醚多元醇用之雙金屬氰化物(DMC)觸媒，其係將氧化烯加成聚合於具有活性氫原子之起始化合物上。

5

發明背景

用以將氧化烯加成聚合於具有活性氫原子之起始化合物上之 DMC 觸媒係已知。參照例如美國專利第 3,404,109 號、第 3,829,505 號、第 3,941,849 號及第 5,158,922 號。與使用鹼金屬觸媒諸如例如鹼金屬氫氧化物所製備之聚醚多元醇比較之下，經 DMC 催化之聚醚多元醇係具有較低含量之具有末端雙鍵的單官能基聚醚，所謂之“單元醇”。使用 DMC 觸媒製備之聚醚多元醇可用以產製高級聚胺基甲酸酯，諸如例如彈料、發泡物及塗料。

DMC 觸媒一般係藉由金屬鹽之水溶液與金屬氰化物鹽之水溶液於有機絡合配位基例如醚存在下進行反應而製備。典型 DMC 觸媒製備中，氯化鋅之水溶液(過量)與六氰基鈷酸鉀係混合以形成懸浮液。之後添加二甲氧基乙烷(葛來米(glyme))於該懸浮液中。之後濾出 DMC 觸媒，以葛來米水溶液洗滌。此種方法所製備之 DMC 觸媒可由以下通式表示



參照例如 EP-A 700 949。

以下參考資料揭示使用第三丁醇作為有機絡合配位基(本身或與聚醚結合)之 DMC 觸媒，其係用以製備聚醚多

五、發明說明(2)

元醇，以進一步降低單元醇之含量：JP 4145123、U.S. 5,470,813; EP 700 949; EP 743 093; EP 761 708;及 WO 97/40086。此外，此等 DMC 觸媒於製造聚醚多元醇之用途係縮短氧化烯與對應之起始化合物之加成聚合反應的導
5 入時間。觸媒活性亦因使用此等 DMC 觸媒而增加。

然而，仍需要一種活性較技藝界已知之觸媒高而可用以產製聚醚多元醇之 DMC 觸媒。

發明概述

本發明 DMC 觸媒係包含：a)至少一種 DMC 化合物；b)至少一種有機絡合配位基，其不為環狀多元醇；及
10 c)至少一種環狀多元醇。

本發明 DMC 觸媒具有高於技藝界已知之觸媒的活性。

發明描述

15 本發明 DMC 觸媒係包含：a)至少一種 DMC 化合物；b)至少一種有機絡合配位基，其不為環狀多元醇；及 c)至少一種環狀多元醇。本發明 DMC 觸媒具有較已知觸媒高之活性。

20 本發明 DMC 觸媒可視情況包含水，含量以 DMC 觸媒總重計由 1 至 10 重量百分比為佳。而且，本發明 DMC 觸媒可視情況包含一或多種水溶性金屬鹽，含量以 DMC 觸媒總重計由 5 至 25 重量百分比為佳。

可使用於本發明之水溶性金屬鹽可由通式(I)表示



五、發明說明 (3)

其中

- M 係選自 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
5 Cr(III)(以 Zn(II)、Fe(II)、Co(II)及 Ni(II)為佳);

各個 X 係相同或相異，以相同為佳，陰離子係選自鹵基、氫氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫代氰酸根、異氰酸根、異硫代氰酸根、羧酸根、草酸根及硝酸根；且

- 10 n 係為 1、2 或 3。

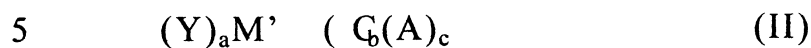
- 本發明 DMC 化合物係為水溶性金屬鹽與水溶性金屬氰化物鹽或金屬氰化物鹽之對應酸的反應產物。可用以製備本發明 DMC 化合物之水溶性金屬鹽實例可由通式(I)表示，其中 M 係選自 Zn(II)、Fe(II)、Ni(II)、Mn(II)、
15 Co(II)、Sn(II)、Pb(II)、Fe(III)、Mo(IV)、Mo(VI)、Al(III)、V(V)、V(IV)、Sr(II)、W(IV)、W(VI)、Cu(II); 及 Cr(III)(以 Zn(II)、Fe(II)、Co(II)及 Ni(II)為佳)。各個 X 係相同或相異，以相同為佳，陰離子係選自鹵基、氫氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫代氰酸根、異氰酸根、異硫代氰酸根、羧酸根、草酸根及硝酸根。n 之值係為
20 1、2 或 3。

可使用於本發明之適當水溶性金屬鹽實例係包括氯化鋅、溴化鋅、乙酸鋅、乙醯基 α 羥基異丁酸鋅、苧酸鋅、硝酸鋅、硫酸鐵(II)、溴化鐵(II)、氯化鐵(II)、氯化鈷

五、發明說明 (4)

(II)、硫代氰酸鈷(II)、氯化鎳(II)、及硝酸鎳(II)。亦可使用水溶性金屬鹽之混合物。

可用以製備本發明 DMC 化合物之水溶性金屬氰化物鹽實例可由通式(II)表示



其中

M' 係選自 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)(以 Co(II)、Co(III)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(III)、Ir(III)及 Ni(II)為佳)且該水溶性金屬氰化物鹽可包含一或多種此等金屬;

各個 Y 係相同或相異，以相同為佳，且係選自由鹼金屬離子及鹼土金屬離子所組成之群；

A 係相同或相異，以相同為佳，係選自鹵基、氫氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫代氰酸根、異氰酸根、異硫代氰酸根、羧酸根、草酸根及硝酸根；且 a 及 b 及 c 係為整數，a、b 及 c 之值係經選擇，使得該金屬氰化物鹽達到電中性(a 以 1、2、3 或 4 為佳；b 以 4、5 或 6 為佳；且 c 以具有 0 之值為佳)。

20

可使用於本發明之水溶性金屬氰化物鹽之實例係包括六氰基鈷酸(III)鉀、六氰基鐵酸(II)鉀、六氰基鐵酸(III)鉀、六氰基鈷酸(III)鈣、及六氰基鈷酸(III)鋰。

較佳之本發明 DMC 化合物可由通式(III)表示

五、發明說明(5)



其中

M 係如通式(I)所定義；

M' 係如通式(II)所定義；且

- 5 x、x'、y 及 z 係為整數，且經選擇，使得 DMC 化合物存在電中性。

較佳係

x=3, x'=1, y 且 z=2'；

M=Zn(II)、Fe(II)、Co(II)或 Ni(II)；且

- 10 M'=Co(III)、Fe(III)、Cr(III)或 Ir(III)。

可使用於本發明之 DMC 化合物實例係包括六氰基鈷酸(III)鋅、六氰基鉍酸(III)鋅、六氰基鐵酸(III)鋅、及六
 15 氰基鈷酸(III)鈷(II)。可使用於本發明之 DMC 化合物的其他實例可參照例如美國專利第 5,158,922 號，其教示係以
 提及方式併入本文中。本發明中以使用六氰基鈷酸(III)鋅
 為佳。

本發明有機絡合配位基係已知且描述於以下參考資料
 中：美國專利第 5,470,813 號、第 5,158,922 號、第
 3,404,109 號、第 3,829,505 號、及第 3,941,849 號，其教
 20 示係以提及方式併入本文中，及 EP 700 949、EP 761
 708、JP 4145123、EP 743 093、及 WO 97/40086。本發明
 有機絡合配位基以具有可與 DMC 化合物形成絡合物之雜
 原子諸如氧、氮、磷或硫之水溶性有機化合物為佳。可使
 用於本發明中之有機絡合配位基的實例係包括例如醇類、

五、發明說明(6)

醛類、酮類、醚類、酯類、醯胺類、脲類、腈類、硫化物類及其混合物。較佳有機絡合配位基係為水溶性脂族醇類諸如乙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、及第三丁醇。以第三丁醇特佳。

- 5 本發明所使用之環狀多元醇類每個分子具有至少兩個羥基。本發明環狀多元醇以每分子具有由 2 至 4 個 OH 基團為佳，分子中碳原子及 OH 基團之數值比以不超過 4 為佳。本發明所使用之環狀多元醇可具有芳族或脂族環狀結構。以使用環脂族多元醇為佳。本發明所使用之環狀多元醇較佳係具有由 6 至 20 個碳原子為佳。環中之碳原子數目至少 8 個更佳。可使用於本發明之環狀多元醇的實例係包括 1,2-環辛二醇及 1,5-環辛二醇。

- 15 該 DMC 觸媒中之 DMC 化合物含量以 DMC 觸媒總重計可由 20 至 90 重量百分比，以由 25 至 80 重量百分比為佳。該 DMC 觸媒中有機絡合配位基之含量以 DMC 觸媒總重計可由 0.5 至 30 重量百分比，以由 1 至 25 重量百分比為佳。該 DMC 觸媒中環狀多元醇含量以該 DMC 觸媒總重計可由 1 至 80 重量百分比，以由 1 至 40 重量百分比為佳。

- 20 本發明 DMC 觸媒可藉元素分析、熱解重量分析法或離子性表面活性或界面活性化合物內容物之萃取移除及後續之重量測定而進行分析。

本發明 DMC 觸媒可為結晶、部分結晶或非晶型。結晶度一般係藉由粉末 x-射線繞射計分析。

五、發明說明 (7)

本發明 DMC 觸媒以包含六氟基鈷酸(III)鋅、第三丁醇及環狀多元醇為佳。

本發明 DMC 觸媒一般係於水溶液中製備，藉由至少一種金屬鹽(以通式(I)表示為佳)與至少一種金屬氟化物鹽
5 (以通式(II)表示為佳)在至少一種有機絡合配位基(以非環狀多元醇為佳)及至少一種環狀多元醇存在下進行反應而進行。

此製備中，超過理想配比量(以金屬氟化物鹽之莫耳數量計係至少 50 莫耳百分比)金屬鹽(例如氯化鋅)係與金
10 屬氟化物鹽(例如六氟基鈷酸鉀)於有機絡合配位基(例如第三丁醇)存在下進行反應。形成包含 DMC 觸媒(例如六氟基鈷酸鋅)、水、過量金屬鹽及有機絡合配位基之懸浮液。

該有機絡合配位基或存在於金屬鹽及/或金屬氟化物
15 鹽之水溶液中，或係於製備 DMC 觸媒之後直接添加於該懸浮液中。一般使用過量之有機絡合配位基。該水溶液與有機絡合配位基之混合物以劇烈攪拌為佳。所形成之懸浮液一般係使用環狀多元醇進行處理。環狀多元醇較佳係與水及有機絡合配位基混合使用。

20 該 DMC 觸媒係藉已知技術諸如離心或過濾而自懸浮液單離。本發明較佳具體實例中，所單離之 DMC 觸媒係使用有機絡合配位基之水溶液洗滌(例如藉由再懸浮，之後以過濾或離心進行更換單離)。水溶性副產物例如氯化鉀係藉由使用有機絡合配位基之水溶液洗滌，而自所單離

五、發明說明 (8)

之 DMC 觸媒移除。

洗滌水溶液中有機絡合配位基之量以洗滌水溶液總重計介於 20 及 80 重量百分比之間為佳。較佳係添加環狀多元醇於洗滌水溶液中。該洗滌水溶液中環狀多元醇之含量以洗滌水溶液總重計係由 0.5 至 5 重量百分比。

該 DMC 觸媒以洗滌一次以上為佳。此可藉由重複前述洗滌水溶液方法而達成。然而，使用非水性洗滌溶液進行進一步之洗滌操作為佳。該非水性洗滌溶液係包含有機絡合配位基與環狀多元醇之混合物。

經洗滌之 DMC 觸媒在視情況粉碎之後，在於介於 20 至 100°C 之間的溫度及介於 0.1 毫巴至正常壓力(1,013 毫巴)之間的壓力下乾燥。

本發明亦有關一種聚醚多元醇之製備，其係於本發明 DMC 觸媒存在下，使氧化烯加成聚合於具有活性氫原子之起始化合物上。

可使用於本發明之氧化烯實例係包括氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯及其混合物。藉烷氧基化所積聚之聚醚鏈可使用單一單體環氧化物達成，或任意地或嵌段地具有 2 或 3 個不同單體環氧化物。此情況之進一步細節可參照 Ullmanns Encyclopädie der industriellen chemie, 1992 年第 A21 冊第 670 頁以下。

較佳使用於本發明含有活性氫原子之起始化合物係為數量平均分子量為 18 至 2,000 且具有 1 至 8 個羥基之化合物。可使用於本發明之起始化合物實例係包括乙二醇、

五、發明說明 (9)

雙乙二醇、三(乙二醇)、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、己二醇、雙酚 A、三羥甲基丙烷、甘油、異戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、降解澱粉及水。

具有活性氫原子之起始化合物，以使用諸如藉由例如
5 習用鹼催化而自前述低分子量起始物所製備且係為具有由 200 至 2,000 之數量平均分子量的寡聚烷氧基化產物製備者為佳。

氧化烯藉由本發明 DMC 觸媒催化加成聚合於具有活性氫原子之起始化合物的過程一般係於由 20 至 200°C 之
10 溫度下進行，以由 40 至 180°C 為佳，而由 50 至 150°C 更佳。該反應可於由 0.0001 至 20 巴之總壓力下進行。加成聚合可本體地進行或於惰性有機溶劑諸如甲苯及/或四氫呋喃(THF)中進行。溶劑用量以欲製備之聚醚多元醇總重計一般係由 10 至 30 重量百分比。

15 該 DMC 觸媒濃度係選擇以於特定反應條件下充分控制該加成聚合反應。觸媒濃度以欲製備之聚醚多元醇之總重計，一般係介於由 0.0005 重量百分比至 1 重量百分比之範圍內，以 0.001 重量百分比至 0.1 重量百分比為佳，0.001 至 0.0025 重量百分比更佳。

20 本發明方法所製備之聚醚多元醇的數量平均分子量係介於由 500 至 100,000 克/莫耳範圍內，以 1,000 至 50,000 克/莫耳為佳，2,000 至 20,000 克/莫耳更佳。

該加成聚合可連續或不連續(例如分批或半分批方法)地進行。

五、發明說明 (10)

因為其較高之活性，本發明 DMC 觸媒可於低濃度 (以欲製備之聚醚多元醇為百萬分之 25 份數或更低) 下使用。製備聚胺基甲酸酯時，若聚醚多元醇係於本發明 DMC 觸媒存在下製備，則可省略自聚醚多元醇移除 DMC 觸媒之步驟，而不對形成之聚胺基甲酸酯的產物品質造成負面影響。參照 Kunststoffhandbuch, Vol.7, *Polyurethane*, 1993 年第 3 版第 25 至 32 頁及第 57 至 67 頁。

以下實施例僅用以說明本發明。熟習此技藝者已知可在本發明精神及申請專利範圍內進行許多變化。

實施例

實施例 1

包含 1,5-環辛二醇之 DMC 觸媒的製備：

於劇烈攪拌下，將 9 毫升 7.4 重量百分比六氟基鈷酸鉀水溶液添加於 15 毫升 11.8 重量百分比氯化鋅水溶液、13 毫升第三丁醇與 0.4 克 1,5-環辛二醇之混合物中。形成之沉澱物以 10 毫升第三丁醇與 30 毫升水之混合物洗滌，並過濾。之後添加 20 毫升第三丁醇於過濾殘留物中，再次過濾。過濾之後，觸媒於 50°C 減壓(10 毫巴)下乾燥至定重。

元素分析、熱解重量分析及萃取：鈷=10.7 重量百分比；鋅=26.1 重量百分比；第三丁醇=6.0 重量百分比；1,5-環辛二醇=20.3 重量百分比。

五、發明說明 (11)

實施例 2

包含 1,5-環辛二醇之 DMC 觸媒的製備：

於劇烈攪拌下，將 9 毫升 7.4 重量百分比六氟基鈷酸鉀水溶液添加於 15 毫升 11.8 重量百分比氯化鋅水溶液、
5 13 毫升第三丁醇、6.5 毫升 4 重量百分比菸酸水溶液與 0.4 克 1,5-環辛二醇之混合物中。形成之沉澱物以 10 毫升第三丁醇與 30 毫升水之混合物洗滌，並過濾。之後添加 20 毫升第三丁醇於過濾殘留物中，再次過濾。過濾之後，觸媒於 50°C 減壓(10 毫巴)下乾燥至定重。

10 元素分析、熱解重量分析及萃取：鈷=12.4 重量百分比；鋅=31.6 重量百分比；第三丁醇=5.9 重量百分比；1,5-環辛二醇=6.0 重量百分比。

實施例 3

包含 1,2-環辛二醇之 DMC 觸媒的製備：

15 於劇烈攪拌下，將 9 毫升 7.4 重量百分比六氟基鈷酸鉀水溶液添加於 15 毫升 11.8 重量百分比氯化鋅水溶液、13 毫升第三丁醇、6.5 毫升 7 重量百分比乳酸水溶液與 0.4 克 1,2-環辛二醇之混合物中。形成之沉澱物以 10 毫升第三丁醇與 30 毫升水之混合物洗滌，並過濾。之後添加
20 20 毫升第三丁醇於過濾殘留物中，再次過濾。過濾之後，觸媒於 50°C 減壓(10 毫巴)下乾燥至定重。

元素分析、熱解重量分析及萃取：鈷=13.2 重量百分比；鋅=30.6 重量百分比；第三丁醇=6.2 重量百分比；1,2-環辛二醇=4.82 重量百分比。

五、發明說明 (12)

實施例 4

包含 1,5-環辛二醇之 DMC 觸媒的製備

於劇烈攪拌下，將 26.1 毫升 1.84 重量百分比六氟基
鈷酸溶液添加於 10 毫升 6.6 重量百分比乙酸鋅水溶液、
5 13 毫升第三丁醇、與 0.4 克 1,5-環辛二醇之混合物中。之
後添加 15 毫升 11.8 重量百分比之氯化鋅水溶液。形成之
沉澱物以 10 毫升第三丁醇與 30 毫升水之混合物洗滌，並
過濾。之後添加 20 毫升第三丁醇於過濾殘留物中，再次
過濾。過濾之後，觸媒於 50°C 減壓(10 毫巴)下乾燥至定
10 重。

元素分析、熱解重量分析及萃取：鈷=14.9 重量百分
比；鋅=26.4 重量百分比；第三丁醇=7.0 重量百分比；
1,5-環辛二醇=4.6 重量百分比。

實施例 5

15 包含 1,2-環辛二醇之 DMC 觸媒的製備

於劇烈攪拌下，將 26.1 毫升 1.84 重量百分比六氟基
鈷酸溶液添加於 10 毫升 6.6 重量百分比乙酸鋅水溶液、
13 毫升第三丁醇、3 毫升 7 重量百分比之乳酸水溶液與
0.4 克 1,2-環辛二醇之混合物中。之後添加 15 毫升 11.8
20 重量百分比之氯化鋅水溶液。形成之沉澱物以 10 毫升第
三丁醇與 30 毫升水之混合物洗滌，並過濾。之後添加 20
毫升第三丁醇於過濾殘留物中，再次過濾。過濾之後，觸
媒於 50°C 減壓(10 毫巴)下乾燥至定重。

元素分析、熱解重量分析及萃取：鈷=14.9 重量百分

五、發明說明 (13)

比；鋅=28.0 重量百分比；第三丁醇=7.0 重量百分比；
1,2-環辛二醇=3.2 重量百分比。

實施例 6(對照例)

不包含環狀多元醇之 DMC 觸媒的製備：

- 5 於劇烈攪拌下將 9 毫升 7.4 重量百分比六氟基鈷酸鉀水溶液添加於 15 毫升 11.8 重量百分比氯化鋅水溶液與 13 毫升第三丁醇之混合物中。所形成之沉澱物以 10 毫升第三丁醇與 30 毫升水之混合物洗滌，並過濾。將 20 毫升第三丁醇添加於過濾殘留物中，其再次過濾。過濾之後，
- 10 觸媒於 50°C 減壓(10 毫巴)下乾燥至定重。

元素分析，熱解重量分析及萃取：鈷=15.7 重量百分比；鋅=27.8 重量百分比；第三丁醇=7.9 重量百分比。

聚醚多元醇之製備

15 一般方法

為測量本發明所製備之觸媒的活性，於保護性氣體(氫)下將 50 克聚丙二醇起始物(分子量=1000 克/莫耳)及 20 克觸媒導入 500 毫升高壓反應器中，於攪拌下加熱至 130°C。

- 20 在 30 分鐘內，於 2.5 巴之壓力下分配置入最多 50 克之氧化丙烯。30 分鐘之後，反應混合物冷卻至室溫，以氫沖洗而移除氧化丙烯。

該產物係藉由凝膠滲透層析(GPC)所測定之分子量分佈(重量平均值)而定性。

五、發明說明 (14)

所得之結果列於表 1 中。

表 1：實施例 1 至 6 所製備之觸媒的分子量分佈

觸媒實施例編號	M _w [克/莫耳]
1	2140
2	2200
3	2200
4	2190
5	2180
6(對照例)	1310

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

製備聚醚多元醇用之雙金屬氰化物觸媒(一)

本發明有關一種製備聚醚多元醇用之雙金屬氰化物(DMC)觸媒，其係將氧化烯加成聚合於含有活性氫原子之起始化合物上，其中該 DMC 觸媒係包含：a)至少一種 DMC 化合物；b)至少一種有機絡合配位基，其不為環狀多元醇；及 c)至少一種環狀多元醇。本發明 DMC 觸媒具有較已知觸媒高之活性。

英文發明摘要（發明之名稱：

DOUBLE-METAL CYANIDE CATALYSTS
FOR PREPARING POLYETHER POLYOLS

The invention relates to double-metal cyanide (DMC) catalysts for preparing polyether polyols by the polyaddition of alkylene oxides on to starter compounds containing active hydrogen atoms, wherein the DMC catalysts are composed of: a) at least one DMC compound; b) at least one organic complexing ligand which is not a cyclic polyol; and c) at least one cyclic polyol. The DMC catalysts of the present invention have increased activity compared to known catalyst.

六、申請專利範圍

修正替換本

年 月 日

專利申請案第 9119473 號

ROC Patent Appln. No. 9119473

修正之申請專利範圍中文本 — 附件(一)

Amended Claims in Chinese — Encl.(I)

5

(民國 93 年 4 月 8 日送呈)

(Submitted on April 8, 2004)

- 1、一種雙金屬氰化物觸媒，其包含：
 - a)至少一種雙金屬氰化物化合物；
 - 10 b)至少一種非環狀多元醇之有機絡合配位基；及
 - c)至少一種環狀多元醇。
- 2、如申請專利範圍第 1 項之雙金屬氰化物觸媒，其另外包含水及/或至少一種水溶性金屬鹽。
- 3、如申請專利範圍第 1 項之雙金屬氰化物觸媒，其中該雙
15 金屬氰化物化合物係為六氰基鈷酸(III)鋅。
- 4、如申請專利範圍第 1 項之雙金屬氰化物觸媒，其中該有機絡合配位基係為醇、醛、酮、醚、酯、醯胺、脲、腈、硫化物及/或其混合物。
- 5、如申請專利範圍第 1 項之雙金屬氰化物觸媒，其中該有
20 機絡合配位基係為第三丁醇。
- 6、如申請專利範圍第 1 項之雙金屬氰化物觸媒，其中該雙金屬氰化物觸媒中環狀多元醇之含量以該雙金屬氰化物觸媒之總重計係由約 1 至約 80 重量百分比。
- 7、一種製備如申請專利範圍第 1 項之雙金屬氰化物觸媒的
25 方法，其包括(a)於水溶液中使(i)至少一種金屬鹽與(ii)至

六、申請專利範圍

少一種金屬氰化物鹽或該金屬氰化物鹽之對應酸，於(iii)至少一種非環狀多元醇之有機絡合配位基存在下進行反應，以形成懸浮液；及(b)使用至少一種環狀多元醇處理該懸浮液。

5 8、如申請專利範圍第 7 項之方法，其另外包括：(c)自該懸浮液單離該雙金屬氰化物觸媒；及(d)洗滌該雙金屬氰化物觸媒；及(e)乾燥該雙金屬氰化物觸媒。

9、一種製備聚醚多元醇之方法，其係於如申請專利範圍第 1 項之雙金屬氰化物觸媒存在下，使氧化烯加成聚合於具有活性氫原子之起始化合物上。

10

裝

訂

線