

[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 02119030.5

[43] 公开日 2002 年 12 月 11 日

[11] 公开号 CN 1383919A

[22] 申请日 2002.4.30 [21] 申请号 02119030.5

[30] 优先权

[32]2001.5.7 [33]DE [31]10122020.0

[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

W·谢菲尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 谭明胜

权利要求书 3 页 说明书 32 页 附图 0 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

本发明涉及一种双金属氰化物催化剂,它用于通过烯化氧与含有活性氢原子的起始化合物的加聚作用制备聚醚多元醇,其中 DMC 催化剂含有 a) 至少一种双金属氰化物化合物;b) 至少一种有机络合配位体;以及 c) 两种不同的络合组分。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

- 1、一种双金属氰化物催化剂，该催化剂含有：
 - a) 至少一种双金属氰化物化合物；
 - b) 至少一种有机络合配位体，它不是聚醚、聚酯、聚碳酸酯、
5 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-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、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、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
10 酚)、聚(丙烯酸-共-苯乙烯)、咪唑啉聚合物、聚亚烷基亚胺、马来酸共聚物、马来酸酐共聚物、羟乙基纤维素、聚缩醛、缩水甘油醚、苷、羧酸多元醇酯、胆汁酸或胆汁酸盐、胆汁酸酯、胆汁酸酰胺、环糊精、磷化合物、 α , β -不饱和羧酸酯、或离子表面或介面活性化合物；以及
 - c) 两种不同的络合组分，每种络合组分各自包括聚醚、聚酯、
15 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-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、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、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、
20 聚(4-乙烯基酚)、聚(丙烯酸-共-苯乙烯)、咪唑啉聚合物、聚亚烷基亚胺、马来酸共聚物、马来酸酐共聚物、羟乙基纤维素、聚缩醛、缩水甘油醚、苷、羧酸多元醇酯、胆汁酸或胆汁酸盐、胆汁酸酯、胆汁酸酰胺、环糊精、磷化合物、 α , β -不饱和羧酸酯、或离子表面活性或界面活性化合物。
- 25 2、根据权利要求1所述的双金属氰化物催化剂，它还含有水和/或水溶性金属盐。
- 3、根据权利要求1所述的双金属氰化物催化剂，其中双金属氰化物化合物是六氰钴(III)酸锌。
- 4、根据权利要求1所述的双金属氰化物催化剂，其中有机络合配
30 位体是醇、醛、酮、醚、酯、酰胺、脲、腈、硫化物和/或它们的混合物。
- 5、根据权利要求1所述的双金属氰化物催化剂，其中有机络合配

位体是叔丁醇。

6、根据权利要求1所述的双金属氰化物催化剂，其中双金属氰化物催化剂含有以双金属氰化物催化剂总重量计直到约80重量%络合组分c)的混合物。

5 7、一种制备权利要求1所述的双金属氰化物催化剂的方法，该方法包括步骤：

(a) 在水溶液中，在(iii)有机络合配位体存在下，(i)至少一种金属盐，与(ii)至少一种金属氰化物盐反应，该有机络合配位体不是聚酯、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、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、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-乙烯基酚)、聚(丙烯酸-共-苯乙烯)、咪唑啉聚合物、
10 聚亚烷基亚胺、马来酸共聚物、马来酸酐共聚物、羟乙基纤维素、聚缩醛、缩水甘油醚、苷、羧酸多元醇酯、胆汁酸或胆汁酸盐、胆汁酸酯、胆汁酸酰胺、环糊精、磷化合物、 α, β -不饱和羧酸酯、或离子表面或介面活性化合物；以及

(b) 用两种不同的络合组分处理该悬浮液，每种络合组分各自包括聚醚、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、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚-N-乙烯基吡咯烷酮、聚(N-乙烯基吡咯烷酮-共-丙烯酸)、聚
20 乙烯基甲基酮、聚(4-乙烯基酚)、聚(丙烯酸-共-苯乙烯)、咪唑啉聚合物、聚亚烷基亚胺、马来酸共聚物、马来酸酐共聚物、羟乙基纤维素、聚缩醛、缩水甘油醚、苷、羧酸多元醇酯、胆汁酸或胆汁酸盐、胆汁酸酯、胆汁酸酰胺、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。

30 8、根据权利要求7所述的方法，它还包括下述步骤：

(c) 在(b)后从悬浮液分离该催化剂；

(d) 洗涤分离的催化剂；

(e) 干燥分离的催化剂。

9、一种通过烯化氧与含有活性氢原子的起始化合物的加聚作用生产聚醚多元醇的方法，其中在权利要求 1 的双金属氰化物催化剂存在下进行烯化氧的加聚反应。

5 10、一种采用权利要求 9 的方法制备的聚醚多元醇。

用于制备聚醚多元醇的双金属氰化物催化剂

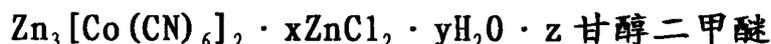
发明的技术领域

- 5 本发明涉及新的双金属氰化物 (“DMC”) 催化剂, 涉及制备这些新 DMC 催化剂的方法, 还涉及通过烯化氧与含有活性氢原子的起始化合物的加聚作用制备聚醚多元醇的方法, 以及涉及采用该方法生产的聚醚多元醇。

发明的技术背景

- 10 用于烯化氧与含有活性氢原子的起始化合物的加聚作用的 DMC 催化剂是已知的。例如参见 US 3 404 109、3 829 505、3 941 848 和 5 158 922。与用碱金属催化剂 (例如碱金属氢氧化物) 制备聚醚多元醇相比, 使用这些 DMC 催化剂制备聚醚多元醇降低了具有末端双键的单官能聚醚, 即所谓的 “一元-醇” 的含量。

- 15 采用 DMC 催化剂生产的聚醚多元醇可以用于生产高质量的聚氨酯 (例如弹性体、泡沫塑料和涂料)。通常地, 在例如醚之类的有机络合配位体的存在下, 金属盐水溶液与金属氰化物水溶液反应可得到 DMC 催化剂。在典型的 DMC 催化剂制备方法中, 将氯化锌 (过量) 水溶液与六氰钴酸钾混合生成一种分散体。然后, 往这种分散体加入二甲氧基乙烷 (甘醇二甲醚)。在过滤与用甘醇二甲醚水溶液洗涤之后, 得到通式如下的活性催化剂:



例如参见 EP 700949。

- 25 下面参考文献公开了 DMC 催化剂, 在制备聚醚多元醇时该催化剂使用叔丁醇作为有机络合配位体 (本身或与聚醚结合使用), 从而更进一步降低具有末端双键的单官能聚醚的含量: JP 4 145 123; US 5 470 813; EP 700 949; EP 743 093; EP 761 708 和 WO 97/40086。另外, 使用这些 DMC 催化剂降低了烯化氧与相应起始化合物的加聚作用的诱导时间。催化剂活性也有增加。由于缩短了烷氧基化时间, 所以聚醚多元醇的制备方法变得效能成本更合算。此外, 由于它们的活性提高, 30 DMC 催化剂可以低浓度 (25ppm 或更低) 使用, 所以不再需要从聚醚多元醇中除去催化剂的费钱过程。

发明的简要说明

本发明的目的是提供改进的 DMC 催化剂，它用于由烯化氧与起始化合物的加聚作用生产聚醚多元醇。与已知的 DMC 催化剂相比，本发明的 DMC 催化剂提高了催化剂的活性。

5 发明的详细描述

通过提供一种 DMC 催化剂可实现本发明的目的，该催化剂含有：a) 至少一种 DMC 化合物；b) 至少一种有机络合配位体，它不是聚醚、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-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、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚-N-乙基吡咯烷酮、聚(N-乙基吡咯烷酮-共-丙烯酸)、聚乙烯基甲基酮、聚(4-乙基酚)、聚(丙烯酸-共-苯乙烯)、咪唑啉聚合物、聚亚烷基亚胺、马来酸共聚物、马来酸酐共聚物、羟乙基纤维素、聚缩醛、缩水甘油醚、苷、羧酸多元醇酯、胆汁酸或胆汁酸盐、胆汁酸酯、胆汁酸酰胺、环糊精、磷化合物、 α, β -不饱和羧酸酯、或离子表面或介面活性化合物；以及 c) 两种不同的络合组分，每种络合组分各自包括聚醚、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-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、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚-N-乙基吡咯烷酮、聚(N-乙基吡咯烷酮-共-丙烯酸)、聚乙烯基甲基酮、聚(4-乙基酚)、聚(丙烯酸-共-苯乙烯)、咪唑啉聚合物、聚亚烷基亚胺、马来酸共聚物、马来酸酐共聚物、羟乙基纤维素、聚缩醛、缩水甘油醚、苷、羧酸多元醇酯、胆汁酸或胆汁酸盐、胆汁酸酯、胆汁酸酰胺、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。

本发明的 DMC 催化剂可以选择性地含有优选地以得到的 DMC 催化剂总重量计 1-10 重量%水。另外，本发明的 DMC 催化剂可以选择性地含有优选地以得到的 DMC 催化剂总重量计 5-25 重量%一种或多种水溶性金属盐。

DMC 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



式中:

M 如式(I)中所定义;

M' 如式(II)中所定义;

5 x, x', y 和 z 是整数, 它们如此选择, 以致 DMC 化合物为电中性。

优选地, x = 3, x' = 1, y = 6 和 z = 2;

M = Zn(II)、Fe(II)、Co(II) 或 Ni(II); 以及

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

10 在本发明中可使用的合适 DMC 化合物实例是六氰钴(III)酸锌、六氰铀(III)酸锌、六氰铁(III)酸锌和六氰钴(III)酸钴。在 US 5 158 922 中还有其他合适的 DMC 化合物实例。六氰钴(III)酸锌是本发明中可使用的优选 DMC 化合物。

在本发明中可使用的有机络合配位体 b) 是已知的, 并且在下述参
15 考文献中描述过: US 5 158 922; US 3 404 109; US 3 829 505; US 3 941 849; EP 700 949; EP 761 708; JP 4 145 123; US 5 470 813; EP 743 093 和 WO 97/40086。在本发明中可使用的有机络合配位体是有例如氧、氮、磷或硫杂原子的水溶性有机化合物, 它们可以与 DMC 化合物 a) 生成配合物。

20 在本发明中可使用的合适有机络合配位体是(但不限于)醇、醛、酮、醚、酯、酰胺、脲、腈、硫化物及其混合物。优选的有机络合配位体是水溶性的脂族醇, 例如乙醇、异丙醇、正-丁醇、异-丁醇、仲丁醇或叔丁醇。叔丁醇是特别优选的。

有机络合配位体 b) 或者在制备 DMC 催化剂期间加入, 或者在 DMC
25 化合物 a) 沉淀后直接加入。通常使用过量的有机络合配位体 b)。

DMC 化合物 a) 的量是以 DMC 催化剂总重量计为约 20-90 重量%,
优选地是 25-80 重量%。有机络合配位体 b) 的量是以 DMC 催化剂总重量计为约 0.5-30 重量%, 优选地是 1-25 重量%。本发明的 DMC 催化剂优选地含有以 DMC 催化剂总重量计约 1-80 重量%, 优选地 1-40 重
30 量%的络合组分 c) 的混合物。

适合制备本发明催化剂的络合组分 c) 包括缩水甘油醚、苷、羧酸多元醇酯、胆汁酸、胆汁酸盐、胆汁酸酯或胆汁酸酰胺、环糊精、磷

化合物、 α - β 不饱和羧酸酯，离子表面或界面活性化合物。

制备本发明催化剂时适合作为组分 c) 的官能化聚合物在下述参考文献中是已知的并作过描述：EP 700 949；WO 97/40086；WO 98/16310 和德国专利申请号 197 45 120.9、197 57 574.9、198 10 269.0、198 5 34 573.9 和 198 42 382.9 以及 US 6 291 388。合适的官能化聚合物包括聚醚，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-丙烯酰胺)，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，聚醋酸乙烯酯，聚 10 乙烯醇，聚-N-乙基吡咯烷酮，聚(N-乙基吡咯烷酮-共-丙烯酸)，聚乙烯基甲基酮，聚(4-乙基酚)，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 15 醇脱水山梨糖醇酯，聚亚烷基二醇缩水甘油醚。

用于组分 c) 的聚醚是羟基官能度为 1-8，优选地 1-3，和数均分子量为 150-10⁷，优选地 200-5 × 10⁴ 的聚醚多元醇。典型地，在碱性、酸性或配位的催化剂(例如，DMC 催化剂)与含有活性氢原子的相应起始化合物存在下，通过环氧化物的开环聚合，可制备本发明中使用的 20 聚醚。

本发明中使用的合适的聚醚多元醇包括聚氧亚丙基多醇、聚氧亚乙基多醇、EO 为主要成分的聚氧亚丙基多醇、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以及聚氧四亚甲基二醇。

在组分 c) 中优选使用的聚酯包括直链和部分支链的聚酯，它们具有端羟基基团，其平均分子量低于 10 000。在德国专利申请号 197 45 120.9 中比较详细地描述过这些聚酯。平均分子量为 400-6000，OH 数为 28-300 毫克 KOH/克的聚酯适合于制备聚氨酯，它们可优选地用于 25 本发明。合适的聚酯实例包括聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸二甘醇酯、聚己二酸二丙二醇酯、有三羟甲基丙烷支链的聚己二酸二甘醇酯、聚己二酸丁二醇酯和聚戊二酸-2-甲基-1,3-丙二酯。

在组分 c) 中优选使用的聚碳酸酯包括脂族碳酸酯，它具有端羟基

基团，其平均分子量低于 12 000。在德国专利申请号 197 57 574.9 中比较详细地描述过这些聚碳酸酯。在本发明中优选地使用平均分子量 400-6 000 的脂族聚碳酸酯-二醇。合适的聚碳酸酯-二醇实例包括聚(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-间羟基甲基环己烷)-碳酸酯、聚(1,4-丁二醇)-碳酸酯和聚(三丙二醇)-碳酸酯。

在组分 c) 中优选地使用的聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯包括聚乙二醇脱水山梨糖醇酯(聚山梨酸酯)。在 EP 1 115 489(WO 00/15336) 中详细地描述过这些聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯，其说明以参考文献引入本文。在本发明中优选地使用具有 6-18 个碳原子和 2-40 摩尔环氧乙烷的脂肪酸聚乙二醇脱水山梨糖醇单酯、二酯和三酯。

在组分 c) 中优选地使用聚亚烷基二醇缩水甘油醚包括聚丙二醇和聚乙二醇的单-和二缩水甘油醚。在德国专利申请号 198 34 573.9 中比较详细地描述过这些聚亚烷基二醇脱水山梨糖醇酯。

在组分 c) 中优选地使用单体或聚合的(具有至少两个单体单元)脂族、芳族或芳脂族的单-、二-、三-、四-或多官能醇的缩水甘油醚。

单-、二-、三-、四-或多官能脂族醇的缩水甘油醚，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-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都是可取的。单-、二-、三-、四-或多醚在本发明中也是可使用的。

在本发明中优选地使用丁醇、己醇、辛醇、癸醇、十二烷醇、十四烷醇、乙二醇和 1,4-丁二醇以及聚丙二醇和聚乙二醇的单-或二缩水甘油醚，优选地它们的聚合度为 2-1000 单体单元。

在本发明中可使用的缩水甘油醚典型制备方法如下：在 Lewis 酸，例如像四氯化锡或三氯化硼的存在下，单-、二-、三-、四-或多官能醇与表氯醇反应，得到相应的氯乙醇。然后用碱(例如氢氧化物)脱去卤化氢。

在 Kirk-Othmer, 《化学工艺学百科全书》(Encyclopedia of Technology), 第 9 卷, 第 4 版, 1994 年, 第 739 页及其后续页中, 以及在 Ullmann, 《工业化学百科全书》(Encyclopedia of Industrial

Chemistry), 第 A9 卷, 第 5 版, Weinhein/New York, 1987 年, 第 552 页中知道并描述了缩水甘油醚的制备方法。

本发明中使用的缩水甘油醚可以原来使用的形式或化学改性的形式(例如水解形式)存在于制成的催化剂中。

- 5 合适的组分 c) 的苷是由碳氢化合物(糖)和非-糖(配质)得到的化合物, 其中配质用氧原子通过苷键与碳氢化合物的半-乙缩醛 C 原子键合得到完全的乙缩醛。

单糖, 例如葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、树胶醛糖、木糖和核糖, 二糖, 例如蔗糖和麦芽糖, 以及低聚糖和多糖, 例如淀粉, 都
10 可用作糖的组分。

C_1-C_{30} -烷基, 例如芳基、芳烷基和烷基, 优选地芳烷基和烷基, 更优选地具有 1-30 个碳原子的烷基, 可以用作非-糖组分。

优选使用的苷是烷基多苷, 它们可典型地通过下述方法得到: 碳
15 氢化合物与例如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇之类的醇反应, 或在酸存在下, 短-链烷基苷与具有 8-12 个碳原子的脂肪醇的缩醛转移作用。

以葡萄糖作为链中重复单元, 并且烷基链长度为 C_8-C_{16} 与平均聚合度为 1-2 的烷基多苷是优选的。

在 Kirk-Othmer, 《化学工艺学百科全书》, 第 4 卷, 第 4 版, 1992 年, 第 916 页及其后续页中, 在 Römpp, Lexikon Chemie, 《Römpp's
20 Chemical Dictionary》, 第 2 卷, 第 10 版, Stuttgart/New York, 1996 年, 第 1581 页及其后续页; 以及在《Angewandte Chemie》, 110, 第 1394-1412 页(1998)中知道并描述过苷的制备方法。

对组分 c) 有用的合适羧酸多元醇酯包括 C_2-C_{30} 羧酸与每个分子有两个或多个羟基的脂族或脂环族醇的酯, 例如乙二醇、1, 2-丙二醇、
25 1, 3-丙二醇、二甘醇、三二甘醇、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、碳氢化合物(糖)和糖醇, 例如山梨糖醇和脱水山梨糖醇。合适的糖是单糖, 例如葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、树胶醛糖、木糖和核糖, 二糖, 例如蔗糖和麦芽糖, 以及低聚糖和多
30 糖, 例如淀粉。

C_2-C_{30} 羧酸, 例如芳基-、芳烷基-和烷基羧酸, 优选地芳烷基-和烷基羧酸, 更优选地烷基羧酸, 例如醋酸、丁酸、异戊酸、己酸、辛

酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸，都可以用作羧酸组分。

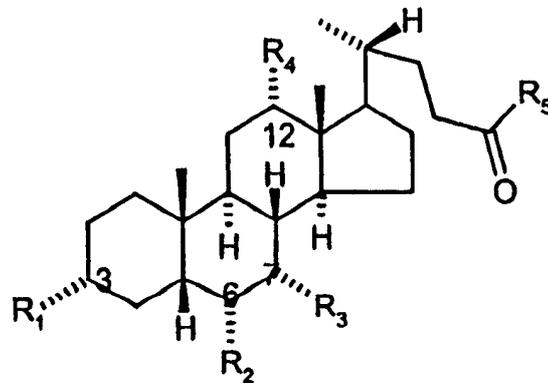
优选的羧酸多元醇酯包括 1, 2, 3-丙三醇(甘油)、1, 1, 1-羟甲基丙烷、季戊四醇、麦芽糖和脱水山梨糖醇与 C_2-C_{18} 烷基羧酸的酯。

- 5 更优选的羧酸多元醇酯包括 1, 2, 3-丙三醇(甘油)、季戊四醇和脱水山梨糖醇与 C_2-C_{18} 烷基羧酸的酯。

在 Kirk-Othmer, 《化学工艺学百科全书》, 第 9 卷, 第 3 版, 1980 年, 第 795 页及其后续页中, 在 Römpp, Lexikon Chemie, 《Römpp's Chemical Dictionary》, 第 8 版, Stuttgart/New York, 1981 年;
10 以及《Ullmann's 工业化学百科全书》, 第 10A 卷, 第 5 版, 1987 年, 第 173-218 页中知道并描述了羧酸多元醇酯的制备方法。

对组分 c 有用的胆汁酸包括 C_{24} -类固醇-羧酸, 它们是胆固醇的降解产物, 并且一般地通过在 C-3、C-6、C-7 和 C-12 的 α -位加入羟基, 可由 5β -胆烷-24-酸得到。

- 15 可用下述通式表示优选的胆汁酸:



式中:

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此各自代表 H 或 OH; 以及

- 20 R_5 代表 OH、 $NH-CH_2-COOH$ 、 $NH-CH_2-CH_2-SO_3H$ 、 $NH-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2-CH_2-CHOH-SO_3^-$ 或 $NH-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_3-SO_3^-$; 它们的游离酸或盐, 优选地, 碱金属或碱土金属盐, 它们的酯, 优选地具有 1-30 个碳原子的烷基酯, 它们的酰胺, 优选地具有烷基或磺烷基、磺烷基氨基烷基、磺基羟基烷基氨基烷基和呈酸或盐形式的羧基烷基的酰胺, 都可
25 以用于本发明。

合适的胆汁酸、其胆汁酸的盐、酯和酰胺实例包括胆酸 (3 α , 7 α , 12 α -三羟基-5 β -胆烷-24-酸; $R_1=R_3=R_4=R_5=OH$, $R_2=H$), 胆酸钠盐(胆酸钠)、胆酸锂、胆酸钾、乙二醇-胆酸 (3 α , 7 α , 12 α -三羟基-5 β -胆烷-24-酸 N-[羧甲基]酰胺; $R_1=R_3=R_4=OH$, $R_2=H$, $R_5=NH-CH_2-COOH$)、
 5 甘胆酸钠、牛磺胆酸 (3 α , 7 α , 12 α -三羟基-5 β -胆烷-24-酸 N-[2-磺基乙基]酰胺; $R_1=R_3=R_4=OH$, $R_2=H$, $R_5=NH-CH_2-CH_2-SO_3H$)、牛磺胆酸钠、脱氧胆酸 (3 α , 12 α -二羟基-5 β -胆烷-24-酸; $R_1=R_4=R_5=OH$, $R_2=R_3=H$), 脱氧胆酸钠、脱氧胆酸钾、脱氧胆酸锂、甘脱氧胆酸 (3 α , 12 α -二羟基-5 β -胆烷-24-酸 N-[羧甲基]酰胺; $R_1=R_4=OH$, $R_2=R_3=H$, $R_5=NH-$
 10 CH_2-COOH), 甘脱氧胆酸钠、牛磺脱氧胆酸 (3 α , 12 α -二羟基-5 β -胆烷-24-酸 N-[2-磺基乙基]酰胺; $R_1=R_4=OH$, $R_2=R_3=H$, $R_5=NH-CH_2-CH_2-SO_3H$), 牛磺脱氧胆酸钠、鹅脱氧胆酸 (3 α , 7 α -二羟基-5 β -胆烷-24-酸; $R_1=R_3=R_5=OH$, $R_2=R_4=H$), 鹅脱氧胆酸钠、甘鹅脱氧胆酸 (3 α , 7 α -二羟基-5 β -胆烷-24-酸 N-[羧甲基]酰胺; $R_1=R_3=OH$, $R_2=R_4=H$, $R_5=NH-$
 15 CH_2-COOH)、甘鹅脱氧胆酸钠、牛磺鹅脱氧胆酸 (3 α , 7 α -二羟基-5 β -胆烷-24-酸 N-[2-磺代乙基]酰胺; $R_1=R_3=OH$, $R_2=R_4=H$, $R_5=NH-CH_2-CH_2-SO_3H$)、牛磺鹅脱氧胆酸钠、石胆酸 (3 α -羟基-5 β -胆烷-24-酸; $R_1=R_5=OH$, $R_2=R_3=R_4=H$), 石胆酸钠、石胆酸钾、猪胆酸 (3 α , 6 α , 7 α -三羟基-5 β -胆烷-24-酸; $R_1=R_2=R_3=R_5=OH$, $R_4=H$)、猪胆酸钠、猪胆酸锂、
 20 猪胆酸钾、猪脱氧胆酸 (3 α , 6 α -二羟基-5 β -胆烷-24-酸; $R_1=R_2=R_5=OH$, $R_3=R_4=H$)、猪脱氧胆酸钠、猪脱氧胆酸锂、猪脱氧胆酸钾、胆酸甲酯、胆酸乙酯、脱氧胆酸乙酯和猪胆酸甲酯。

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、
 25 猪脱氧胆酸及其混合物的钠、锂和钾盐和甲酯或乙酯都是优选的。

胆汁酸, 例如熊胆酸 (3 α , 7 β , 12 α -三羟基-5 β -胆烷-24-酸)、熊脱氧胆酸 (3 α , 7 β -二羟基-5 β -胆烷-24-酸)、7-氧代-石胆酸 (3 α -羟基-7-氧代-5 β -胆烷-24-酸)、石胆酸 3-硫酸酯 (3 α -羟基-5 β -胆烷-24-酸 3-硫酸酯)、降胆酸和双降胆酸及其盐、酯和酰胺也可用于本发明。

30 在《Nachr. Chem. Tech. Lab.》43(1995)1047; 在 Setchell 等人:《胆汁酸》, 第4卷, Plenum, New York, 1998年; 以及在 Römpp, Lexikon Chemie, 《Römpp's Dictionary of Naturally Occuring

Substance》, Stuttgart, New York, 1997 年, 第 248 页及其后续页中知道并描述了胆汁酸及其盐、酯和酰胺。

对组分 c) 有用的环糊精包括未取代的环糊精及其它们的酯、烷基醚、羟基烷基醚、烷氧基羰基烷基醚和羧基烷基醚衍生物及其盐。

5 环糊精是具有 6、7 或 8 1,4-连接的葡萄糖单元的环己-、环庚-或环辛直链淀粉, 它们是在环糊精转糖基酶的作用下, 使用 macerans 杆菌或 circulans 杆菌降解淀粉得到的, 例如像 α -、 β -、 γ -或 δ -环糊精。

10 具有 2-30 个碳原子, 优选地 2-24 个碳原子, 更优选地 2-20 个碳原子的芳基-、芳烷基-和烷基羧酸, 更优选地, 烷基羧酸都适合作为环糊精酯的羧酸组分。

具有 1-30 个碳原子, 优选地 1-24 个碳原子, 更优选地 1-20 个碳原子的直链或支链烷基都可以用作环糊精烷基醚、环糊精羟烷基醚、环糊精烷氧基羰基烷基醚和环糊精羧基烷基醚的烷基组分。

15 本发明中优选地使用的环糊精包括 α -、 β -和 γ -环糊精及其单醚、二醚和三醚、单酯、二酯和三酯和单酯/二醚, 它们典型地可采用下述方法得到: 使用烷基化剂, 例如像硫酸二甲酯或具有 1-30 个碳原子的烷基卤, 例如像甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基和辛基氯化物、溴化物和碘化物, 酯化 α -、 β -和 γ -环糊精, 和/或在酸
20 存在下用醋酸或琥珀酸酯化。

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、部分或完全乙酰基化和琥珀酸酯化的 α -、 β -和 γ -环糊精、2,6-二甲基-3-乙酰基- β -环糊精和 2,6-二丁基-3-乙酰基- β -环糊精是优选的。
25
30

在 Römpp, Lexikon Chemie, 《Römpp's Chemical Dictionary》, 第 10 版, Stuttgart/New York, 1997 年, 第 845 页及其后续页中,

以及在《化学评论》(Chemical Reviews) 98(1988)1743 中知道并描述了环糊精的制备方法。

适合作为组分 c) 的磷化合物包括有机磷酸酯, 例如像具有 1-30 个碳原子醇的磷酸一酯、磷酸二酯和磷酸三酯、焦磷酸一酯、焦磷酸二酯、焦磷酸三酯和焦磷酸四酯、多磷酸一酯、多磷酸二酯、多磷酸三酯、多磷酸四酯和多磷酸多酯。

合适的有机亚磷酸酯包括亚磷酸与具有 1-30 个碳原子醇的一酯、二酯和三酯。

合适的有机膦酸酯包括膦酸、烷基膦酸、芳基膦酸、烷氧基羰基烷基膦酸、烷氧基羰基膦酸、氰基烷基膦酸和氰基膦酸与具有 1-30 个碳原子醇的一酯和二酯、烷基二膦酸与具有 1-30 个碳原子醇的一酯、二酯、三酯和四酯。

合适的亚膦酸酯包括亚膦酸和芳基亚膦酸与具有 1-30 个碳原子醇的二酯。

合适的次膦酸酯包括次膦酸、烷基次膦酸、二烷基次膦酸和芳基次膦酸与具有 1-30 个碳原子醇的酯。

合适的次亚膦酸酯包括烷基次亚膦酸、二烷基次亚膦酸和芳基次亚膦酸与具有 1-30 个碳原子醇的酯。

具有 1-30 个碳原子, 优选地 1-24 个碳原子, 更优选地 1-20 个碳原子的单羟基和多羟基的芳基-、芳烷基-、烷氧基烷基和烷基醇, 优选地, 芳烷基-、烷氧基烷基和烷基醇, 更优选地烷氧基烷基和烷基醇都可作为醇组分使用。

在本发明中使用的有机磷酸酯、亚磷酸酯、膦酸酯、亚膦酸酯、次膦酸酯和次亚膦酸酯典型地是采用如下方法得到的: 磷酸、焦磷酸、多磷酸、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、氰基烷基膦酸、氰基膦酸、烷基二膦酸、亚膦酸、亚磷酸、次膦酸、次亚膦酸或其卤素衍生物或氧化磷与具有 1-30 个碳原子的羟基化合物反应, 这些羟基化合物如甲醇、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、十七烷醇、十八烷醇、二十烷醇、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、酚、羟基醋酸乙酯、羟基醋酸丙酯、

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、1,1,1-三羟甲基丙烷和季戊四醇。

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、丁基磷酸二丁酯、苯基磷酸二辛酯、磷酰基甲酸三乙酯、磷酰基醋酸三甲酯、磷酰基醋酸三乙酯、2-磷酰基丙酸三甲酯、2-磷酰基丙酸三乙酯、2-磷酰基丙酸三丙酯、2-磷酰基丙酸三丁酯、3-磷酰基丙酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三月桂酯、三-(3-乙氧基乙基-3-甲基)亚磷酸酯和七(二丙二醇)亚磷酸酯是优选的。

10 在 Kirk-Othmer, 《化学工艺学百科全书》, 第 18 卷, 第 4 版, 1996 年, 第 737 页及其后续页中, 在 Römpp, Lexikon Chemie, 《Römpp's Chemical Dictionary》, 第 4 卷, 第 10 版, Stuttgart/New York, 1998 年, 第 3280 页及其后续页中; 以及 Ullmann's 工业化学百科全书》, 第 A19 卷, 第 5 版, 1991 年, 第 545 页及其后续页中, 以及
15 在 Houben-Weyl, 《有机化学中的方法》(Methoden der Organischen Chemie), 第 XII/I 和 XII/2 卷, Stuttgart 1963/1964 中知道并描述了制备磷酸、亚磷酸、膦酸、亚膦酸、次膦酸和次亚膦酸酯的方法。

适合作为组分 c) 的 α, β -未饱和羧酸酯包括丙烯酸, 以及烷基、烷氧基、烷氧基羰基和烷氧基羰基烷基丙烯酸与具有 1-30 个碳原子
20 醇和聚醚多元醇的一酯、二酯、三酯和多酯。

具有 1-30 个碳原子, 优选地 1-24 个碳原子, 更优选地 1-20 个碳原子的单羟基、二羟基、三羟基和多羟基的芳基-、芳烷基-、烷氧基烷基和烷基醇, 优选地, 芳烷基-、烷氧基烷基和烷基醇, 更优选地烷氧基烷基和烷基醇都可作为醇组分使用。

25 聚亚烷基二醇和聚亚烷基二醇醚, 优选地具有分子量 200-10 000, 优选地 300-9 000, 更优选地 400-8 000 的聚丙二醇和聚乙二醇及它们的醚也都可以用于醇组分。

在本发明中可使用的 α, β -未饱和羧酸包括丙烯酸, 以及具有 1-20 个碳原子的烷基丙烯酸、烷氧基丙烯酸和烷氧基羰基烷基丙烯酸, 例
30 如 2-甲基丙烯酸(甲基丙烯酸)、3-甲基丙烯酸(巴豆酸)、反-2,3-二甲基丙烯酸(惕各酸)、3,3-二甲基丙烯酸(千里光酸)和 3-甲氧基丙烯酸, 优选地, 丙烯酸、2-甲基丙烯酸、3-甲基丙烯酸和 3-甲氧基丙烯

酸,更优选地丙烯酸和2-甲基丙烯酸。

在本发明中可使用的 α, β -未饱和羧酸酯典型地采用下述方法得到:选择性地 5 在催化剂存在下,用相应的 α, β -未饱和羧酸进行酯化具有1-30个碳原子的一羟基-、二羟基-、三羟基-、四羟基-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、异-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 10 醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、羟基醋酸甲酯、羟基醋酸乙酯、羟基醋酸丙酯、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。

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- 15 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一酯、二酯和三酯是优选的。

更优选的 α, β -未饱和羧酸酯是聚丙烯酸乙二醇酯、聚二丙烯酸乙 20 二醇酯、聚甲基丙烯酸乙二醇酯、聚二甲基丙烯酸乙二醇酯、聚丙烯酸丙二醇酯、聚二丙烯酸丙二醇酯、聚甲基丙烯酸丙二醇酯、聚二甲基丙烯酸丙二醇酯、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、二丙烯酸-1,2,3-丙三醇-1,3-(2-羟基丙基化)酯、三丙烯酸-1,2,3-丙三醇-丙基化物酯、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 25 二醇酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯、三丙烯酸-1,1,1-三(羟甲基)丙烷酯、三丙烯酸-1,1,1-三(羟甲基)丙烷-乙氧基化酯、三甲基丙烯酸-1,1,1-三(羟甲基)丙烷-乙氧基化酯、三丙烯酸-1,1,1-三(羟甲基)丙烷-丙氧基化酯和三甲基丙烯酸-1,1,1-三(羟甲基)丙烷-丙氧基化酯。

30 在Kirk-Othmer,《化学工艺学百科全书》,第18卷,第4版,1996年,第737页及其后续页中,在Römpp, Lexikon Chemie,《Römpp's Chemical Dictionary》,第4卷,第10版,Stuttgart/New York,

1998年,第3286页及其后续页中;以及《Ullmann's 工业化学百科全书》,第A19卷,第5版,1991年,第545页及其后续页中,以及在 Houben-Weyl,《有机化学中的方法》,第XII/I和XII/2卷,Stuttgart 1963/1964中知道并描述了制备 α,β -未饱和羧酸酯的方法。

适合作为组分c)的离子表面或界面活性化合物的结构特征包括两性分子结构。“两性分子结构”是指离子表面或界面活性化合物具有至少一个亲水离子基团(或至少一个亲水的离子分子部分)和至少一个疏水基团(或至少一个疏水的分子部分)。这样的离子表面或界面活性化合物实例包括表面活性剂、皂、乳化剂、洗涤剂 and 分散剂。

亲水的离子基团在本质上可以是阴离子、阳离子或两性离子(两性的)基团。阴离子基团实例包括羧酸基、磺酸基、硫酸根、硫代硫酸根、膦酸根、次膦酸根、磷酸根和二硫代硫酸根基团。阳离子基团实例包括铵、磷鎓和铈基团。两性离子基团实例包括甜菜碱、磺基甜菜碱和氧化胺基团。

疏水基团优选地是 C_2-C_{50} 烃基,例如芳基、芳烷基和烷基,但是氟烷基、硅杂烷基、硫杂烷基和氧杂烷基也适合用于本发明。

合适的具有亲水阴离子基团的化合物实例包括羧酸酯,例如羧酸烷基酯(皂),醚-羧酸酯(羧甲基化乙氧基化物)、多羧酸盐,例如丙二酸盐和琥珀酸盐,胆汁酸盐,例如呈盐形式的有磺烷基和羧烷基的胆汁酸酰胺、氨基酸衍生物,例如肌氨酸(链烷酰基肌氨酸盐),磺酰胺基羧酸盐、硫酸盐,例如硫酸烷基酯、醚-硫酸盐,例如脂肪醇醚-硫酸盐、芳基醚-硫酸盐和酰胺基醚-硫酸盐、硫酸化羧酸盐、硫酸化羧酸甘油酯、硫酸化羧酸酯、硫酸化羧酸酰胺,磺酸盐,例如烷基-、芳基-和烷基芳基磺酸酯、磺酸化羧酸盐、磺酸化羧酸酯、磺酸化羧酸酰胺、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,例如磷酸烷基酯和磷酸甘油酯、膦酸盐、次膦酸盐和二硫代磷酸盐。

合适的具有亲水阳离子基团的化合物实例包括具有烷基、芳基和芳烷基的伯、仲、叔胺和季铵盐、烷氧基化铵盐、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、氧化胺盐、硫鎓盐、喹啉鎓盐、异喹啉鎓盐和卓鎓盐。

合适的具有亲水两性离子(两性的)基团化合物的实例包括氧化胺、咪唑啉鎓衍生物、例如羧酸咪唑啉鎓、甜菜碱,例如烷基-和氨基丙基甜菜碱、磺基甜菜碱、氨基酸和磷脂,例如磷脂酰胆碱(卵磷脂)。

- 5 离子表面或界面活性化合物还可以含有几种亲水的(阴离子和/或阳离子和/或两性离子的)基团或分子部分。

在《Ullmann's 工业化学百科全书》,第5版,第A25卷,第747-817页, VCH, Weinheim, 1994年中;在 Kirk-Othmer,《化学工艺学百科全书》,第23卷,第4版,第477-541页, John Wiley & Sons, New York, 1997年中,在 Cart Hanser Verlag,《Tensid - Taschenbuch》[表面活性剂手册],第2版, H Stache Munich, 1982年;在 Marcel Decker,《表面活性剂科学丛书》,第1-74卷, M. J. Schick (Consulting 编辑), New York, 1967-1998年;以及在《酶学中的方法》(Methods in Enzymology),第182卷, M. P. Deutscher (ed.),第239-253页, 15 学术出版社, San Diego, 1990年中知道并描述了适合在本发明中使用的离子表面或界面活性化合物。

本发明的 DMC 催化剂含有所描述络合组分中的两种不同络合组分。

在一种本发明优选实施方案中, DMC 催化剂含有络合组分,它们 20 含有磷化合物与 α, β -不饱和羧酸酯、磷化合物与环糊精、磷化合物与聚酯、磷化合物与苷,或磷化合物与胆汁酸或其盐、酯或酰胺的组合。含有磷化合物与 α, β -不饱和羧酸酯、磷化合物与聚酯、磷化合物与苷,或磷化合物与胆汁酸或其盐、酯或酰胺的组合的络合组分是优选的。

在另一种本发明优选实施方案中, DMC 催化剂含有络合组分,它们 25 含有羧酸多羟基醇酯与 α, β -不饱和羧酸酯、羧酸多羟基醇酯与环糊精、羧酸多羟基醇酯与聚酯、羧酸多羟基醇酯与苷、羧酸多羟基醇酯与缩水甘油醚、羧酸多羟基醇酯与胆汁酸或其盐、酯或酰胺,或多羟基醇羧酸酯与磷化合物的组合。含有羧酸多羟基醇酯与 α, β -不饱和羧酸酯、羧酸多羟基醇酯与聚酯、羧酸多羟基醇酯与苷、羧酸多羟基醇酯与缩水甘油醚、羧酸多羟基醇酯与胆汁酸或其盐、酯或酰胺组合的 30 络合组分是特别优选的。

在另一种本发明优选实施方案中, DMC 催化剂含有络合组分,它

们含有 α, β -不饱和羧酸酯与环糊精、 α, β -不饱和羧酸酯与聚酯、 α, β -不饱和羧酸酯与苷、 α, β -不饱和羧酸酯与胆汁酸或其盐、酯或酰胺、 α, β -不饱和羧酸酯与磷化合物、 α, β -不饱和羧酸酯与羧酸多羟基醇酯的组合。含有 α, β -不饱和羧酸酯与苷、 α, β -不饱和羧酸酯与胆汁酸或其盐、酯或酰胺，或 α, β -不饱和羧酸酯与磷化合物的组合的络合组分是特别优选的。

在另一种本发明优选实施方案中，DMC 催化剂含有络合组分，它们含有环糊精与缩水甘油醚、环糊精与胆汁酸或其盐、酯或酰胺、环糊精与磷化合物、环糊精与羧酸多羟基醇酯、环糊精与 α, β -不饱和羧酸酯的组合。含有环糊精与缩水甘油醚、环糊精与胆汁酸或其盐、酯或酰胺，或环糊精与 α, β -不饱和羧酸酯组合的络合组分是特别优选的。

在另一种本发明优选实施方案中，DMC 催化剂含有络合组分，它们含有聚酯与磷化合物、聚酯与羧酸多羟基醇酯、聚酯与 α, β -不饱和羧酸酯的组合。

在另一种本发明优选实施方案中，DMC 催化剂含有络合组分，它们含有苷与缩水甘油醚、苷与胆汁酸或其盐、酯或酰胺、苷与磷化合物、苷与羧酸多羟基醇酯、苷与 α, β -不饱和羧酸酯的组合。

在另一种本发明优选实施方案中，DMC 催化剂含有络合组分，它们含有缩水甘油醚与胆汁酸或其盐、酯或酰胺、缩水甘油醚与磷化合物、缩水甘油醚与羧酸多羟基醇酯、缩水甘油醚与 α, β -不饱和羧酸酯、缩水甘油醚与环糊精、缩水甘油醚与苷的组合。

在另一种本发明优选实施方案中，DMC 催化剂含有络合组分，它们含有胆汁酸或其盐、酯或酰胺与磷化合物、胆汁酸或其盐、酯或酰胺与羧酸多羟基醇酯、胆汁酸或其盐、酯或酰胺与 α, β -不饱和羧酸酯、胆汁酸或其盐、酯或酰胺与环糊精、胆汁酸或其盐、酯或酰胺与苷、胆汁酸或其盐、酯或酰胺与缩水甘油醚的组合。

采用元素分析、热重分析或萃取除去络合组分与接着重量测定的方法，代表性地分析了本发明的 DMC 催化剂。本发明的 DMC 催化剂可以是结晶，部分结晶或无定形的。采用粉末 X-射线衍射法代表性地分析了结晶性。

本发明一种优选的 DMC 催化剂含有组分 a) 的六氟钴(III)酸锌和

组分 b) 的叔丁醇。

本发明的 DMC 催化剂典型制备方法如下：在水溶液中，在有机络合配位体 b) 存在下，它不是官能化聚合物，缩水甘油醚、苷、羧酸多羟基醇酯、胆汁酸或其盐、酯或酰胺、环糊精、磷化合物或 α, β -不饱和羧酸酯，也不是离子表面或界面活性化合物，与在络合组分 c) 存在下，金属盐，优选地用式 (I) 表示的金属盐，与金属氰化物盐，优选地用式 (II) 表示的金属氰化物盐进行反应。

优选地，在有机络合配位体 b) (例如叔丁醇) 存在下，金属盐 (例如氯化锌，以化学计算量过量使用 (至少 50 摩尔%，以金属氰化物盐计)) 水溶液与金属氰化物盐 (例如六氰钴酸钾) 首先反应。生成了含有 DMC 化合物 a) (例如六氰钴酸锌)、水、过量金属盐和有机络合配位体 b) 的悬浮液。

有机络合配位体 b) 存在于金属盐和/或金属氰化物盐的水溶液中，或直接加到在 DMC 化合物 a) 沉淀后的悬浮液中。优选地，水溶液与有机络合配位体 b) 的混合物进行激烈搅拌。生成的悬浮液再用络合组分 c) 的混合物处理。优选地以水和有机络合配位体 b) 混合物使用络合组分 c) 的混合物。

采用已知的技术，例如离心或过滤的方法从悬浮液中分离 DMC 催化剂。在本发明优选实施方案中，分离的 DMC 催化剂用有机络合配位体 b) 水溶液洗涤 (例如，采用再制悬浮液，然后采用过滤或离心的方法重新分离)。使用有机络合配位体 b) 水溶液洗涤 DMC 催化剂，可从 DMC 催化剂除去水溶性的副产物，例如氯化钾。

在洗涤水溶液中有有机络合配位体 b) 的量优选地是以洗涤水溶液总重量计为 40-80 重量%。优选地，将少量有机络合配位体 b)，优选地以洗涤水溶液总重量计为 0.5-5 重量%，加到洗涤水溶液中。

优选地，DMC 催化剂经洗涤一次以上。通过重复上述的洗涤水溶液程序可以完成这种洗涤。然而，为进一步洗涤操作而使用非水洗涤溶液是优选的。非水洗涤溶液含有有机络合配位体 b) 和络合组分 c) 的混合物。

然后，洗涤的催化剂，选择性地在粉碎之后，在温度一般为 20-100 $^{\circ}\text{C}$ 与在压力一般为 0.1 毫巴-1013 毫巴下进行干燥。

本发明还提供本发明的 DMC 催化剂用于烯化氧与含有活性氢原子

的起始化合物的加聚作用制备聚醚-多元醇的方法中。

本发明中优选使用的烯化氧是环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷及其混合物。使用仅一种单体环氧化物，或随机地或嵌段方式使用 2 或 3 种不同的单体环氧化物可以完成通过烷氧基化作用建立聚醚链。这个问题 5 的更多细节可以参见《Ullmann's 工业化学百科全书》，第 A21 卷，第 670 页及其后续页，1992 年。

在本发明中优选地使用的含有活性氢原子的起始化合物是平均分子量 18-2000 和有 1-8 个羟基的化合物。这样的起始化合物实例是乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、六亚甲基二醇、10 双酚 A、三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、降解淀粉和水。

曾由上述低分子量起始化合物经通常的碱催化制得的含有活性氢原子的起始化合物，是平均分子量为 200-2 000 的低聚的烷氧基化产物，它优选地用于本发明中。

15 用本发明 DMC 催化剂催化的烯化氧与含有活性氢原子的起始化合物的加聚反应是在温度 20-200℃，优选地 40-180℃，更优选地 50-150℃下进行的。该反应是在总压力 0.0001-20 巴下进行的。该加聚反应可以在本体或惰性有机溶剂，例如甲苯和/或四氢呋喃(THF)中进行。溶剂的量通常是按待制备的聚醚多元醇总重量计为 10-30 重量%。

20 DMC 催化剂浓度的选择，要使在一定的反应条件下可充分控制加聚反应。催化剂的浓度典型地是按待制备的聚醚多元醇总重量计为 0.0005-1 重量%，优选地 0.001-0.1 重量%，更优选地 0.001-0.0025 重量%。

25 采用本发明方法制备的聚醚多元醇的数均分子量是 500-100 000 克/摩尔，优选地 1 000-50 000 克/摩尔，更优选地 2 000-20 000 克/摩尔。

该加聚反应可连续或间断地进行(例如以分批或半分批方法进行)。

30 因为本发明的 DMC 催化剂活性明显增加，所以它们的使用浓度很低(以待制备的聚醚多元醇总重量计为 100ppm 或更低)。在制备聚氨酯时，如果在本发明 DMC 催化剂存在下制备聚醚多元醇时，可以取消从聚醚多元醇中除去 DMC 催化剂的步骤，同时对得到的聚氨酯产品质

量没有有害影响。

Kunststoffhandbuch (塑料手册), 第7卷, 聚氨酯, 第3版, 1993年, 第25-32页和第57-67页。

实施例

5 催化剂的制备

实施例 1

制备含有磷化合物和 α, β -不饱和羧酸酯的 DMC 催化剂 (催化剂 1):

在剧烈搅拌 (24 000 转/分) 下, 把 12.5 克 (91.5 毫摩尔) 氯化锌
10 在 20 毫升蒸馏水中的溶液加到 4 克 (12 毫摩尔) 六氰钴酸钾在 70 毫升
蒸馏水中的溶液中。此后立刻往生成的悬浮液加入 50 克叔丁醇和 50
克蒸馏水的混合物, 接着, 该混合物经剧烈搅拌 (24 000 转/分) 10 分
钟。然后, 加入 0.5 克聚乙二醇二丙烯酸酯 (M_n 575 克/摩尔) 和 0.5 克
2-膦酰基丙酸三乙酯的混合物、1 克叔丁醇和 100 克蒸馏水, 该混合
15 物经搅拌 (1 000 转/分) 3 分钟。过滤分离固体, 接着与 70 克叔丁醇、
30 克蒸馏水、0.5 克三己酸甘油酯和 0.5 克 2-膦酰基丙酸三乙酯的混
合物一起搅拌 (10 000 转/分) 10 分钟, 再过滤。最后, 该固体与 100
克叔丁醇、0.5 克聚二丙烯酸乙二醇酯 (M_n 575 克/摩尔) 和 0.5 克 2-膦
酰基丙酸三乙酯的混合物一起再搅拌 (10 000 转/分) 10 分钟。过滤后,
20 催化剂在常压于 50°C 干燥至恒重。

干粉状催化剂的产率: 6.0 克。

元素分析:

钴 = 10.9 重量%, 锌 = 24.9 重量%。

实施例 2

25 制备含有磷化合物和环糊精的 DMC 催化剂 (催化剂 II):

采用与实施例 1 中提出的相同程序, 只是使用 2,6-二甲基- β -环
糊精 (BETA W 7 M 1.8, 购自 Wacker-Chemie GmbH, D-81737 Munich)
和 2-膦酰基丙酸三乙酯作为络合组分, 代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯
和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

30 干粉状催化剂的产率: 4.8 克。

元素分析:

钴 = 10.7 重量%, 锌 = 24.3 重量%。

实施例 3

制备含有磷化合物和聚酯的 DMC 催化剂 (催化剂 III):

采用与实施例 1 中提出的相同程序, 只是使用聚(戊二酸-2-甲基-1, 3-丙二酯) (M_n 1 020) 和 2-膦酰基丙酸三乙酯作为络合组分, 代替
5 使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

干粉状催化剂的产率: 4.4 克。

元素分析:

钴 = 9.9 重量%, 锌 = 23.4 重量%。

实施例 4

10 制备含有磷化合物和苷的 DMC 催化剂 (催化剂 IV):

采用与实施例 1 中提出的相同程序, 只是使用烷基多苷 (GLUCOPON® 650 EC, 购自 Henkel KG Aa, D-40589 Düsseldorf) 和 2-膦酰基丙酸三乙酯作为络合组分, 代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

15 干粉状催化剂的产率: 4.3 克。

元素分析:

钴 = 11.2 重量%, 锌 = 25.2 重量%。

实施例 5

制备含有磷化合物和胆汁酸衍生物的 DMC 催化剂 (催化剂 V):

20 采用与实施例 1 中提出的相同程序, 只是使用胆酸钠和 2-膦酰基丙酸三乙酯作为络合组分, 代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

干粉状催化剂的产率: 5.7 克。

元素分析:

25 钴 = 14.0 重量%, 锌 = 32.0 重量%。

实施例 6

制备含有羧酸多羟基醇酯和 α, β -不饱和羧酸酯的 DMC 催化剂 (催化剂 VI):

采用与实施例 1 中提出的相同程序, 只是使用聚单油酸乙二醇脱水山梨糖醇酯 (DISPONIL® SMO 120, 购自 Henkel KG Aa, D-40589 Düsseldorf) 和聚二丙烯酸乙二醇酯 (M_n 575 克/摩尔) 作为络合组分,
30 代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

干粉状催化剂的产率：5.2克。

元素分析：

钴 = 9.6 重量%，锌 = 21.9 重量%。

实施例 7

5 制备含有羧酸多羟基醇酯和环糊精的 DMC 催化剂 (催化剂 VII)：

采用与实施例 1 中提出的相同程序，只是使用聚单油酸乙二醇脱水山梨糖醇酯 (DISPONIL[®] SMO 120) 和 2,6-二甲基-β-环糊精 (BETA W 7 M 1.8) 作为络合组分，代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

10 干粉状催化剂的产率：4.6克。

元素分析，热重分析和萃取：

钴 = 10.1 重量%，锌 = 22.1 重量%。

实施例 8

制备含有羧酸多羟基醇酯和聚酯的 DMC 催化剂 (催化剂 VIII)：

15 采用与实施例 1 中提出的相同程序，只是使用三己酸甘油酯和聚(戊二酸-2-甲基-1,3-丙二酯) (M_n 1020) 作为络合组分，代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

干粉状催化剂的产率：5.2克。

元素分析：

20 钴 = 10.1 重量%，锌 = 23.8 重量%。

实施例 9

制备含有羧酸多羟基醇酯和苷的 DMC 催化剂 (催化剂 IX)：

25 采用与实施例 1 中提出的相同程序，只是使用三己酸甘油酯和烷基多苷 (GLUCOPON[®] 650 EC) 作为络合组分，代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

干粉状催化剂的产率：3.8克。

元素分析，热重分析和萃取：

钴 = 10.2 重量%，锌 = 24.7 重量%。

实施例 10

30 制备含有羧酸多羟基醇酯和缩水甘油醚的 DMC 催化剂 (催化剂 X)：

采用与实施例 1 中提出的相同程序，只是使用三己酸甘油酯和聚丙二醇二缩水甘油醚 (M_n 640 克/摩尔) 作为络合组分，代替使用聚乙

二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

干粉状催化剂的产率：5.4 克。

元素分析：

钴 = 11.1 重量%，锌 = 24.9 重量%。

5 实施例 11

制备含有羧酸多羟基醇酯和胆汁酸衍生物的 DMC 催化剂(催化剂 XI)：

采用与实施例 1 中提出的相同程序，只是使用三己酸甘油酯和胆酸钠盐作为络合组分，代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

10

干粉状催化剂的产率：4.5 克。

元素分析：

钴 = 13.0 重量%，锌 = 30.0 重量%。

实施例 12

15 制备含有 α, β -不饱和羧酸酯和环糊精的 DMC 催化剂(催化剂 XII)：

采用与实施例 1 中提出的相同程序，只是使用聚乙二醇二丙烯酸酯 (M_n 575 克/摩尔)和 2,6-二甲基- β -环糊精(Beta W 7 M 1.8)作为络合组分，代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

20

干粉状催化剂的产率：4.7 克。

元素分析：

钴 = 10.5 重量%，锌 = 23.5 重量%。

实施例 13

制备含有 α, β -不饱和羧酸酯和聚酯的 DMC 催化剂(催化剂 XIII)：

25 采用与实施例 1 中提出的相同程序，只是使用聚乙二醇二丙烯酸酯 (M_n 575 克/摩尔)和聚(戊二酸-2-甲基-1,3-丙二酯) (M_n 1020)作为络合组分，代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

干粉状催化剂的产率：5.6 克。

元素分析：

30 钴 = 11.3 重量%，锌 = 25.6 重量%。

实施例 14

制备含有 α, β -不饱和羧酸酯和苷的 DMC 催化剂(催化剂 XIV)：

采用与实施例 1 中提出的相同程序,只是使用聚乙二醇二丙烯酸酯(M_n 575 克/摩尔)和烷基多苷(GLUCOPON®650 EC)作为络合组分,代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

干粉状催化剂的产率: 4.7 克。

5 元素分析,热重分析和萃取:

钴 = 9.5 重量%, 锌 = 21.9 重量%。

实施例 15

制备含有 α , β -不饱和羧酸酯和缩水甘油醚的 DMC 催化剂(催化剂 XV):

10 采用与实施例 1 中提出的相同程序,只是使用聚乙二醇二丙烯酸酯(M_n 575 克/摩尔)和聚丙二醇二缩水甘油醚(M_n 640 克/摩尔)作为络合组分,代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

干粉状催化剂的产率: 5.3 克。

元素分析:

15 钴 = 8.4 重量%, 锌 = 20.4 重量%。

实施例 16

制备含有 α , β -不饱和羧酸酯和胆汁酸衍生物的 DMC 催化剂(催化剂 XVI):

20 采用与实施例 1 中提出的相同程序,只是使用聚乙二醇二丙烯酸酯(M_n 575 克/摩尔)和胆酸钠盐作为络合组分,代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

干粉状催化剂的产率: 5.6 克。

元素分析:

钴 = 11.5 重量%, 锌 = 26.4 重量%。

25 实施例 17

制备含有环糊精和缩水甘油醚的 DMC 催化剂(催化剂 XVII):

采用与实施例 1 中提出的相同程序,只是使用聚丙二醇二缩水甘油醚(M_n 640 克/摩尔)和 2,6-二甲基- β -环糊精(BETA W 7 M 1.8)作为络合组分,代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

30 干粉状催化剂的产率: 5.1 克。

元素分析:

钴 = 9.4 重量%, 锌 = 22.4 重量%。

实施例 18

制备含有环糊精和胆汁酸衍生物的 DMC 催化剂 (催化剂 XVIII):

采用与实施例 1 中提出的相同程序, 只是使用 2,6-二甲基- β -环糊精 (BETA W 7 M 1.8) 和胆酸钠盐作为络合组分, 代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

干粉状催化剂的产率: 4.3 克。

元素分析:

钴 = 11.4 重量%, 锌 = 26.7 重量%。

实施例 19

制备含有苷和缩水甘油醚的 DMC 催化剂 (催化剂 XIX):

采用与实施例 1 中提出的相同程序, 只是使用烷基多苷 (GLUCOPON®650 EC) 和聚丙二醇二缩水甘油醚 (M_n 640 克/摩尔) 作为络合组分, 代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

干粉状催化剂的产率: 6.3 克。

元素分析:

钴 = 10.0 重量%, 锌 = 22.6 重量%。

实施例 20

制备含有苷和胆汁酸衍生物的 DMC 催化剂 (催化剂 XX):

采用与实施例 1 中提出的相同程序, 只是使用烷基多苷 (GLUCOPON®650 EC) 和胆酸钠盐作为络合组分, 代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

干粉状催化剂的产率: 4.4 克。

元素分析:

钴 = 11.6 重量%, 锌 = 27.8 重量%。

实施例 21

制备含有缩水甘油醚和胆汁酸衍生物的 DMC 催化剂 (催化剂 XXI):

采用与实施例 1 中提出的相同程序, 只是使用聚丙二醇二缩水甘油醚 (M_n 640 克/摩尔) 和胆酸钠盐作为络合组分, 代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

干粉状催化剂的产率: 6.6 克。

元素分析:

钴 = 9.0 重量%, 锌 = 21.4 重量%。

实施例 22

制备含有磷化合物和 α, β -不饱和羧酸酯的 DMC 催化剂 (催化剂 XXII):

5 采用与实施例 1 中提出的相同程序, 只是使用三丙烯酸三羟甲基丙烷乙氧基化(14/3 EO/OH)酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯作为络合组分, 代替使用聚乙二醇二丙烯酸酯和 2-膦酰基丙酸三乙酯。

干粉状催化剂的产率: 6.3 克。

元素分析:

钴 = 9.2 重量%, 锌 = 21.2 重量%。

10 实施例 23(对比)

制备含有羧酸多羟基醇酯的 DMC 催化剂 (催化剂 XXIII):

在剧烈搅拌(24 000 转/分)下, 把 12.5 克(91.5 毫摩尔)氯化锌在 20 毫升蒸馏水中的溶液加到 4 克(12 毫摩尔)六氰钴酸钾在 75 毫升蒸馏水中的溶液中。此后立刻往生成的悬浮液加入 50 克叔丁醇和 50 克蒸馏水的混合物, 接着, 该混合物经剧烈搅拌(24 000 转/分)10 分钟。然后, 加入 1 克三己酸甘油酯、1 克叔丁醇和 100 克蒸馏水混合物, 该混合物经搅拌(10 000 转/分)3 分钟。过滤分离固体, 接着与 70 克叔丁醇、30 克蒸馏水和 1 克三己酸甘油酯混合物一起搅拌 10 分钟, 再过滤。最后, 该固体与 100 克叔丁醇和 0.5 克三己酸甘油酯混合物一起再搅拌(10 000 转/分)10 分钟。过滤后, 催化剂在常压于 50℃ 干燥至恒重。

干粉状催化剂的产率: 5.3 克。

元素分析, 热重分析和萃取:

25 钴 = 12.3 重量%, 锌 = 27.0 重量%; 叔丁醇 = 7.2 重量%; 三己酸甘油酯 = 3.7 重量%。

实施例 24(对比)

制备含有磷化合物的 DMC 催化剂 (催化剂 XXIV):

采用与实施例 23 中提出的相同程序, 只是使用 2-膦酰基丙酸三乙酯, 代替三己酸甘油酯。

30 干粉状催化剂的产率: 5.9 克。

元素分析, 热重分析和萃取:

钴 = 10.2 重量%, 锌 = 23.5 重量%; 叔丁醇 = 2.3 重量%; 2-膦

酰基丙酸三乙酯 = 26.1 重量%。

实施例 25 (对比)

制备含有缩水甘油醚的 DMC 催化剂 (催化剂 XXV):

5 采用与实施例 23 中提出的相同程序,只是使用其平均分子量为 640 的聚丙二醇二缩水甘油醚,代替三己酸甘油酯。

干粉状催化剂的产率: 6.0 克。

元素分析,热重分析和萃取:

钴 = 8.7 重量%, 锌 = 20.2 重量%; 叔丁醇 = 4.2 重量%; 聚丙二醇二缩水甘油醚配位体 = 30.5 重量%。

10 实施例 26 (对比)

制备含有聚酯的 DMC 催化剂 (催化剂 XXVI):

采用与实施例 23 中提出的相同程序,只是使用经三羟甲基丙烷弱支化的己二酸和其平均分子量为 2 300 的二甘醇的聚酯, (OH 数 = 50 毫克 KOH/克), 代替三己酸甘油酯。

15 干粉状催化剂的产率: 3.9 克。

元素分析,热重分析和萃取:

钴 = 12.2 重量%, 锌 = 25.7 重量%; 叔丁醇 = 7.1 重量%; 聚酯 = 12.3 重量%。

实施例 27 (对比)

20 制备含有胆汁酸衍生物的 DMC 催化剂 (催化剂 XXVII):

采用与实施例 23 中提出的相同程序,只是使用胆酸钠盐,代替三己酸甘油酯。

干粉状催化剂的产率: 4.2 克。

元素分析,热重分析和萃取:

25 钴 = 12.6 重量%, 锌 = 27.3 重量%; 叔丁醇 = 10.9 重量%; 胆汁酸钠盐 = 4.3 重量%。

聚醚多元醇的制备

一般的步骤

30 开始将 50 克聚丙二醇起始化合物 (数均分子量 = 1 000 克/摩尔) 和 20 毫克 DMC 催化剂 (100ppm, 以待制备聚醚多元醇的量计) 加入 500 毫升在惰性气体 (氩气) 下的压力反应器中, 再加热到 105℃, 同时进行搅拌。然后立刻计量加入环氧丙烷 (约 5 克), 直到总压力升到 2.5

巴。观察到反应器中压力加速降低时，再次只计量加入环氧丙烷。这种压力加速降低表明 DMC 催化剂已被活化。然后在恒定的总压力 2.5 巴下连续计量加入余下的环氧丙烷(145 克)。环氧丙烷计量加入完成时与在 105℃ 下后反应时间 2 小时后，在 90℃ (1 毫巴) 蒸去挥发性内
5 含物，并将该反应混合物冷却到室温。

得到的聚醚多元醇可用测定 OH 数，双键含量和粘度表征。

借助时间/转化率曲线(环氧丙烷消耗量[克]对反应时间[分])监测反应过程。从时间/转化率曲线最陡点的正切与延长的曲线基线交叉点可测定诱导时间。对催化剂活性是决定性的丙氧基化时间相应于
10 在催化剂活化作用(诱导期结束)与环氧丙烷计量加入结束之间的时间周期。总反应时间是诱导时间和丙氧基化时间的和。

实施例 28

用催化剂 1 (100ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 251 分
15 丙氧基化时间: 27 分
总反应时间: 278 分
聚醚多元醇: OH 数(毫克 KOH/克): 29.2
双键含量(毫摩尔/千克): 7
粘度 25℃ (毫帕. 秒): 871

实施例 29

用催化剂 III (25ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 126 分
丙氧基化时间: 50 分
总反应时间: 176 分
25 聚醚多元醇: OH 数(毫克 KOH/克): 29.9
双键含量(毫摩尔/千克): 9
粘度 25℃ (毫帕. 秒): 878

实施例 30

用催化剂 IV (25ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 163 分
30 丙氧基化时间: 52 分
总反应时间: 215 分

聚醚多元醇: OH数(毫克 KOH/克): 30.1
双键含量(毫摩尔/千克): 7
粘度 25℃(毫帕.秒): 821

实施例 31

- 5 用催化剂 V(100ppm) 制备聚醚多元醇:
诱导时间: 165 分
丙氧基化时间: 10 分
总反应时间: 175 分

实施例 32

- 10 用催化剂 VI(100ppm) 制备聚醚多元醇:
诱导时间: 160 分
丙氧基化时间: 10 分
总反应时间: 170 分

实施例 33

- 15 用催化剂 VII(100ppm) 制备聚醚多元醇:
诱导时间: 240 分
丙氧基化时间: 5 分
总反应时间: 245 分

实施例 34

- 20 用催化剂 VIII(100ppm) 制备聚醚多元醇:
诱导时间: 165 分
丙氧基化时间: 10 分
总反应时间: 175 分

实施例 35

- 25 用催化剂 IX(100ppm) 制备聚醚多元醇:
诱导时间: 100 分
丙氧基化时间: 10 分
总反应时间: 110 分

实施例 36

- 30 用催化剂 X(100ppm) 制备聚醚多元醇:
诱导时间: 150 分
丙氧基化时间: 10 分

总反应时间: 160分

实施例 37

用催化剂 XI (100ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 155分

5 丙氧基化时间: 10分

总反应时间: 165分

实施例 38

用催化剂 XII (100ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 320分

10 丙氧基化时间: 5分

总反应时间: 325分

实施例 39

用催化剂 XIII (25ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 106分

15 丙氧基化时间: 43分

总反应时间: 149分

聚醚多元醇: OH 数(毫克 KOH/克): 29.3

双键含量(毫摩尔/千克): 6

粘度 25℃(毫帕·秒): 835

20 实施例 40

用催化剂 XIV (100ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 205分

丙氧基化时间: 5分

总反应时间: 210分

25 实施例 41

用催化剂 XV (100ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 320分

丙氧基化时间: 10分

总反应时间: 330分

30 实施例 42

用催化剂 XVI (25ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 160分

丙氧基化时间: 43分
总反应时间: 203分
聚醚多元醇: OH数(毫克KOH/克): 29.5
双键含量(毫摩尔/千克): 8
5 粘度25℃(毫帕·秒): 842

实施例 43

用催化剂 XVII (100ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 265分

丙氧基化时间: 5分

10 总反应时间: 270分

实施例 44

用催化剂 XVIII (100ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 250分

丙氧基化时间: 5分

15 总反应时间: 255分

实施例 45

用催化剂 XIX (100ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 105分

丙氧基化时间: 10分

20 总反应时间: 115分

实施例 46

用催化剂 XX (100ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 265分

丙氧基化时间: 5分

25 总反应时间: 270分

实施例 47

用催化剂 XXI (100ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 135分

丙氧基化时间: 5分

30 总反应时间: 140分

实施例 48

用催化剂 XXII (100ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 135分

丙氧基化时间: 10分

总反应时间: 145分

实施例 49(对比)

5 用催化剂 XXIII (100ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 133分

丙氧基化时间: 50分

总反应时间: 183分

聚醚多元醇: OH数(毫克 KOH/克): 30.0

10 双键含量(毫摩尔/千克): 6

粘度 25℃(毫帕.秒): 845

实施例 50(对比)

用催化剂 XXIV (25ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 99分

15 丙氧基化时间: 110分

总反应时间: 209分

聚醚多元醇: OH数(毫克 KOH/克): 29.9

双键含量(毫摩尔/千克): 10

粘度 25℃(毫帕.秒): 862

20 实施例 51(对比)

用催化剂 XXV (25ppm) 制备聚醚多元醇:

诱导时间: 145分

丙氧基化时间: 37分

总反应时间: 191分

25 聚醚多元醇: OH数(毫克 KOH/克): 30.7

双键含量(毫摩尔/千克): 7

粘度 25℃(毫帕.秒): 809

实施例 52(对比)

用催化剂 XXVI (25ppm) 制备聚醚多元醇:

30 诱导时间: 130分

丙氧基化时间: 150分

总反应时间: 280分

聚醚多元醇: OH 数(毫克 KOH/克): 29.5
双键含量(毫摩尔/千克): 5
粘度 25℃(毫帕.秒): 861

实施例 53(对比)

5 用催化剂 XXVII (25ppm) 制备聚醚多元醇:
诱导时间: 217 分
丙氧基化时间: 33 分
总反应时间: 250 分
聚醚多元醇: OH 数(毫克 KOH/克): 29.6
10 双键含量(毫摩尔/千克): 6
粘度 25℃(毫帕.秒): 855