

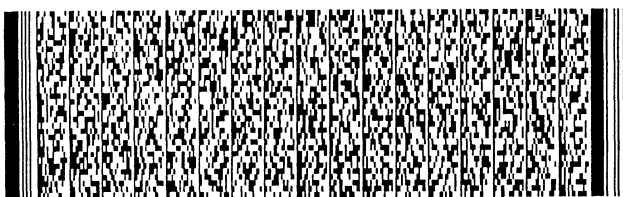
申請日期： 88.9.3	案號： 38115213
類別： C08G 65/10	公 告 本

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

553978

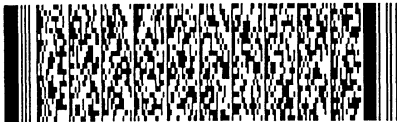
一、 發明名稱	中文	藉伸烷基氧化物之開環聚合以製備聚醚醇
	英文	PREPARATION OF POLYETHEROLS BY RING-OPENING POLYMERIZATION OF ALKYLENE OXIDES
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 喬格 海利奇 格羅希 2. 哈瑞德 拉比格 3. 倫哈德 羅倫茲 4. 迪特 強
	姓名 (英文)	1. GEORG HEINRICH GROSCH 2. HARALD LARBIG 3. REINHARD LORENZ 4. DIETER JUNGE
	國 籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國 4. 德國
	住、居所	1. 德國貝德迪克翰市柏林街16號 2. 德國來恩河勞域沙芬市卡頓街24號 3. 德國李姆柏格哈弗市莫爾路44號 4. 德國富蘭肯索爾市珍-剛斯街38號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 德商巴地斯顏料化工廠
	姓名 (名稱) (英文)	1. BASF AKTIENGESELLSCHAFT
	國 籍	1. 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國來恩河勞域沙芬市
	代表人 姓名 (中文)	1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 維拉·史塔克
	代表人 姓名 (英文)	1. ANDREAS BIEBERBACH 2. VERA STARK



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)	5. 凱斯林 哈爾
	姓名 (英文)	5. KATHRIN HARRE
	國籍	5. 德國
	住、居所	5. 德國德瑞登市西雀街4號
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

1998/09/05 19840585.5

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)

本發明關於一種藉伸烷基氧化物之開環聚合以製備聚醚醇的方法和該聚醚醇的用途。

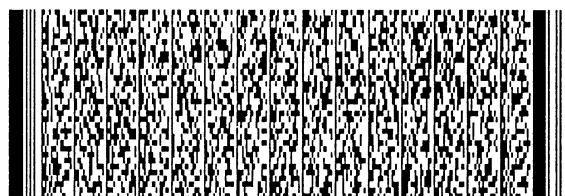
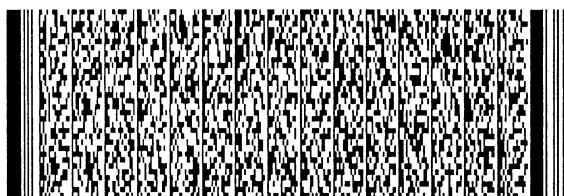
聚醚醇類在聚胺基甲酸酯的製造上是重要的起始物。他們通常是藉較低碳數烷基氧化物，特別是環氧乙烷和/或環氧丙烷在H-官能基引發劑分子上的催化加成所製成的。

目前，聚醚醇類的製備是以批次程序來完成的，其中觸媒是懸浮在引發劑物質上。

所用的觸媒通常是可溶的鹼性金屬氫氧化物或鹽類，以氫氧化鉀最具工業重要性。使用氫氧化鉀作為觸媒的主要缺點為在分子量聚醚醇類的製備中，其會造成不飽和副產物的形成，此副產物降低聚醚醇類的官能度且對聚胺基甲酸酯的製造有極不利的影響。

為了降低產物中不飽和成份的含量，EP-A 268 922曾提出利用氫氧化鉀作為觸媒。但是，使用昂貴的氫氧化鉀作為觸媒使得該方法變得較不經濟。溶於聚醚多元醇之鹼性金屬氫氧化物，如氫氧化鉀和氫氧化鈉具有其他缺點，即合成後必須以極大成本才可將他們自聚醚醇中萃取出來並且必須收拾所得廢棄物。

相同地適合作為製備聚醚多元醇之觸媒的另一類物質是有節制地可溶鹼性氧化物或氫氧化物。此類鹼性氧化物或氫氧化物可為，例如鹼土金屬氧化物或氫氧化物。所以，US-A 5 679 764描述相當粗的氧化鎂粉末作為烷氧化觸媒之用途。也曾描述摻雜鹼性鹼土金屬氧化物或氫氧化物，例如hydrotalcite的用途。一整個系列的專利描述利用煨



五、發明說明 (2)

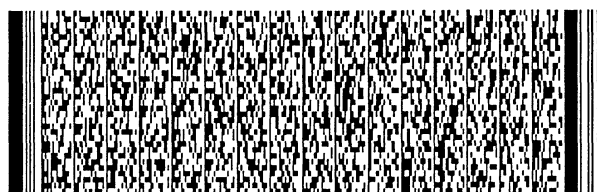
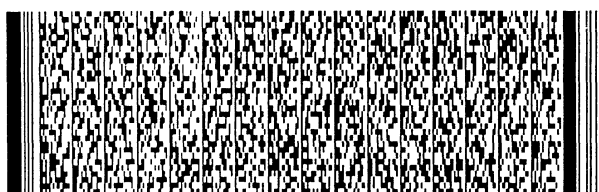
燒或疏水化hydrotalcite作為觸媒以製備分子量分佈窄小的脂肪醇乙氧基化物。許多這些專利的代表性實例為：DE-A 4 242 017、DE-A 4 137 317、DE-A 4 122 200、DE-A 4 115 149、DE-A 4 034 305、WO-A 94/11 331、WO-A 92/11 224、US-A 4 962 237。

根據所引用的專利，利用一種懸浮程序完成低分子量引發劑物質的烷氧化。可使用較粗或較細粉末，其在大部分的例子中只以極技術性的技巧即可自產物中除去的。

包含鹼土金屬氧化物/氫氧化物的觸媒可容易地烷氧化低分子量引發劑物質而且也可容易地乙氧基化高分子量引發劑物質，但具中間分子量之引發劑物質的丙氧基化反應速率是相當低的。

為了降低聚醚醇類中的不飽和成份含量並且增加環氧丙烷之分子加成的反應速率，曾提出使用多金屬氰化物，特別是六氰基金屬化鋅作為觸媒。有許多刊物曾描述此類化合物。所以，DD-A-203 734和DD-A-203 735描述一種利用六氰基鈷化鋅製備聚醚醇類的方法。

六氰基金屬化鋅的製備也是已知的。其通常可藉金屬鹽類溶液，通常為氯化鋅與鹼金屬或鹼土金屬氰基金屬化物如六氰基鈷化鋅溶液反應完成。在沈澱程序後，一般立刻將包含一個或多個雜原子之水溶性成份加入所得沈澱懸浮液中。此含雜原子成份可已存在於一種或兩種起始溶液中。該水溶性、含雜原子成份較佳係一種醚、聚醚、醇、酮或至少兩種已提及化合物之混合物。此程序描述於，例



五、發明說明 (3)

如US-A 3 278 457、US-A-3 278 458、US-A-3 278 459、US-A-3 427 256。

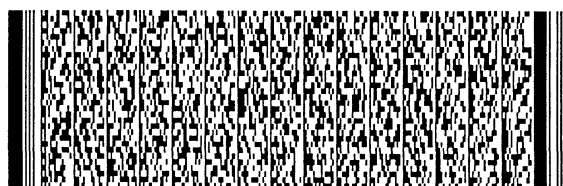
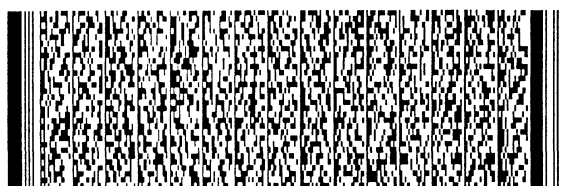
DD-A-148 957描述六氰基銦化鋅的製備和其在聚醚醇類的製備中作為觸媒的用途。在此，利用六氰基銦酸取代作為起始物之一的相對鹽類。以一種酸的方式所製成的多金屬氰化物通常比這些由六氰基金屬化鹽類所製成的多金屬氰化物具有更高的活性。

當多金屬氰基觸媒在莫耳質量大於400道耳吞之引發劑分子的丙氧基化中呈現高活性並且可丙氧基化他們獲得高分子量產物，低分子量引發劑分子的反應有顯著的困難度。

多金屬氰化物觸媒的工業用途有一個特殊的缺點，即低分子量引發劑分子的烷氧化是非常困難的。反應經常會延遲開始，造成在開始時加入太多伸烷基氧化物。除了降低空間-時間產率之外，這在製造工廠中可能導致嚴重的安全問題。

另一個有關多金屬氰基觸媒之使用上的問題是將環氧乙烷加在高分子量和低分子量引發劑分子上是不可能，例如製備特別用於製造HR聚胺基甲酸酯發泡物之具環氧乙烷末端嵌段物的聚醚醇，所以多金屬氰化物觸媒之用途受特定聚醚醇的限制。

在一程序中藉引發劑物質在鹼性觸媒的存在下先與伸烷基氧化物反應直到可使用一種雙金屬氰化物觸媒之分子量時為止，然後利用雙金屬氰化物觸媒繼續反應之兩種觸媒



五、發明說明(4)

的簡單組合失敗，特別是因為實際上應定量去除此鹼性觸媒，因為其作用為一種多金屬氰化物觸媒的觸媒毒物。即使在持續形成後，聚醚醇中所剩的鹼金屬氫氧化物含量對此目的而言是太高了。當利用懸浮在聚醚醇上之不可溶觸媒時，若這些觸媒未曾經過適當的調理，他們的去除在工業上是非常不易完成的。而且，在聚醚醇的製備過程中純化步驟是一個額外的程序步驟，其會導致產品損失、空間-時間產率的降低以及必須收拾之廢棄物的形成。

本發明的一個目的是發展一種製備聚醚多元醇的方法，其使聚醚醇具有低不飽和成份含量，在此方法中，從反應開始以高反應速率進行環氧丙烷之分子加成至高莫耳質量，並且其中可完成環氧乙烷末端嵌段物的摻入。

我們已發現此目的可以一種藉伸烷基氧化物在H-官能基引發劑分子上之開環聚合以製備聚醚醇的方法來達成，其包括至少一個程序步驟a)，其中使用式(I)化合物



其中

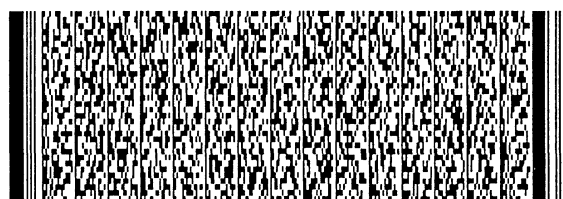
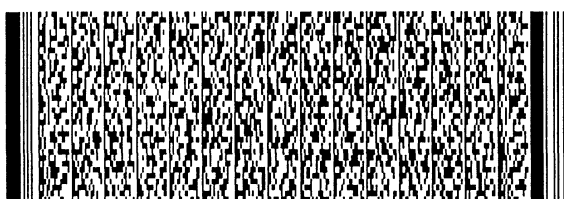
M' 是一種選自週期表族IA、IIA和Ni或Zn之金屬離子以及其混合物，

M'' 是一種選自週期表族IIIA、IVA、IB至VIIIB和As、Sb和Bi之金屬離子以及其混合物，

A 是至少一種單電荷或多電荷、無機或有機陰離子，

L 是至少一種無機或有機配位基，

其中



五、發明說明 (5)

a 是一個大於 0 的有理數，

b、c、d、e、f

是大於或等於 0 的有理數，

c 和 d

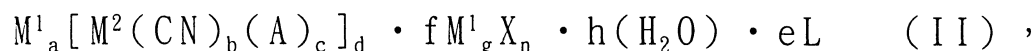
必須不可同時為 0，

a、b、c、d、e 和 f

是經過選擇使該化合物呈電中性，

作為觸媒，其中該化合物被塗敷在固體惰性載體上或被摻入後者中，或者被模製成一種成形實體，

以及至少一個程序步驟 b)，其中式 (II) 多金屬氰化物



其中

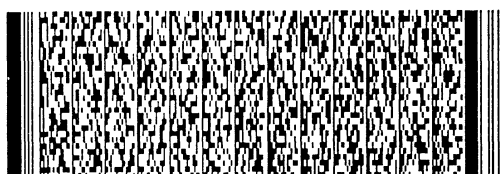
M^1 是至少一種選自包含 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mo^{4+} 、 Mo^{6+} 、 Al^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Sr^{2+} 、 W^{4+} 、 W^{6+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 之金屬離子，

M^2 是至少一種選自包含 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Ir^{3+} 之金屬離子，

而且 M^1 和 M^2 是相同或不同的，

A 是至少一種選自包含鹵化物、氫氧化物、硫酸鹽、碳酸鹽、氰化物、硫氰酸鹽、異氰酸鹽、氰酸鹽、羧酸鹽、草酸鹽和硝酸鹽的陰離子，

X 是至少一種選自包含鹵化物、氫氧化物、硫酸鹽、碳酸鹽、氰化物、硫氰酸鹽、異氰酸鹽、氰酸鹽、羧酸鹽、



五、發明說明 (6)

草酸鹽和硝酸鹽的陰離子，

L 是至少一種選自包含醇類、醛類、酮類、醚類、聚醚、酯類、脲、醯胺、腈和硫化物之水溶性配位基，以及

a、b、c、d、g 和 n

是經過選擇使化合物呈電中性，以及

e 是配位基的配位數，

e 和 f

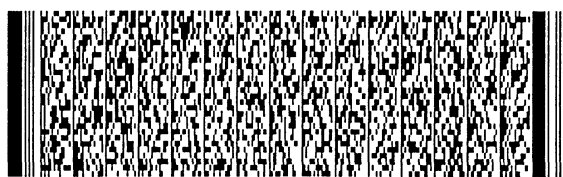
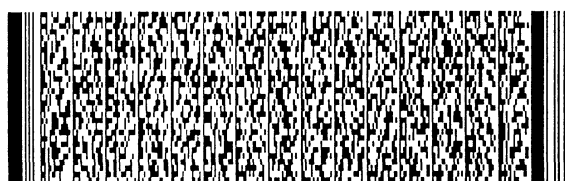
是大於或等於 0 的分數或整數，

h 是大於或等於 0 的分數或整數，

作為觸媒，其中該化合物被塗敷在固體、惰性載體上或被摻入後者中，或者被模製成一種成形實體或呈粉末或糊狀。

程序步驟 a) 最好是在反應開始時完成，因為當利用式 (I) 觸媒時，反應開始時的伸烷基氧化物聚合的反應速率最大。分子量最好達到至少 400 道耳吞之後，接著進行反應步驟 b)。這可延長至伸烷基氧化物加成反應的終點。但是，也可能加入另一個反應步驟 a)。這可能有用的，例如若將一個環氧乙烷嵌段物加在，最好在該鏈末端上時。也發現反應步驟 b) 的導入是有用的，若將環氧乙烷嵌段物導入該鏈中，接著加入另一個環氧丙烷。環氧丙烷的分子加成可藉程序步驟 b) 的方式來完成。

本發明製備聚醚多元醇的方法可以一種懸浮程序或一種固定床程序來完成。若該方法是以懸浮模式來完成，在個



五、發明說明 (7)

別步驟中，觸媒的去除必須非常簡單。較佳係在個別步驟中，該觸媒可藉簡單的過濾或離心操作而與聚醚多元醇分離。這可藉例如足夠大的觸媒粒子大小或藉適當加入助濾劑而達到。但是，特佳係固定床程序。為此目的，必須固定所用的觸媒使其保留在反應器中並且，若有可能，只需要簡單的過濾操作即可去除懸浮物質。

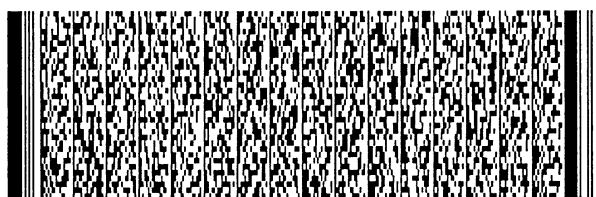
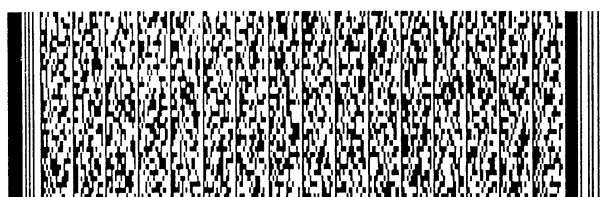
如所示，步驟a)中所用的觸媒是式(I)化合物



其中符號的定義如上。

在懸浮程序中，使用粉末或粗顆粒形式之式(I)化合物。但是，最好是將步驟a)和b)的活性組合物塗敷在固體載體上、摻入後者中或模製成一種成形實體。

根據本發明所用式(I)觸媒之載體是肉眼可見的成形實體如慣用且已知的觸媒載體，如擠出物、顆粒、丸狀物、網眼、填充元件、帆布織物、纖維、球狀物以及反應器的內壁。大成形實體可包含無機和/或有機物質。無機物質是，例如氧化物、碳化物、氮化物或惰性金屬。碳化物的實例是過渡金屬碳化物如碳化鎢以及碳化矽和碳化硼。適合的氮化物是，例如氮化硼、氮化矽和氮化鋁。對了本發明之目的，惰性金屬是不與聚醚醇合成的反應環境反應之金屬或金屬合金。惰性金屬的實例是鋼、鋁、貴重金屬、鎳、不鏽鋼、鈦、鈮和Kanthal。如氧化物，可能使用在該反應條件下呈惰性的金屬氧化物，特別是這些族IIA至IVA和IB至VIIIIB的金屬以及包含IA至VIIA元素和/或族IB



五、發明說明 (8)

至VIII B金屬之氧化化合物。

本發明觸媒可藉塗敷式(I)化合物於成形載體的表面上或藉式(I)化合物與未模製載體物質混合接著定形之而製成。也可模製粉末狀的式(I)化合物以產生未經支撐的觸媒。然後若有需要，在懸浮程序中可進一步加工這些未經支撐的觸媒以獲得較粗顆粒以便使用。

有許多製備式(I)化合物之方法和可能性。

所以，這些化合物可藉共沈澱製得。對於此目的，形成一種含所有目標金屬離子之溶液而且藉其他試劑的加入，例如藉加入鹼以改變pH可沈澱該離子。所沈澱的固體也可接受一種水熱處理以引發進一步再結晶。

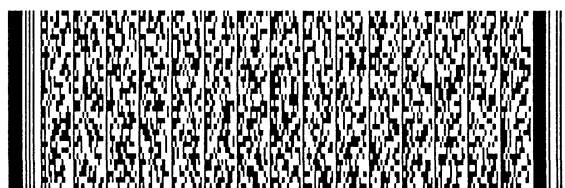
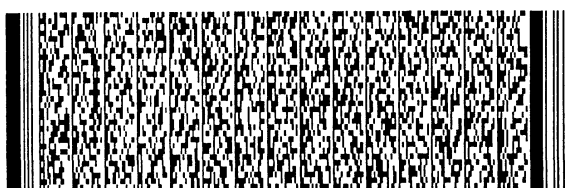
藉共同溶液在旋轉揮發儀中蒸發也可使該這些成份緊密地混合。

接著乾燥依此方法所製得的物質並煨燒之。

此類化合物也可藉注入或浸漬而製得。為了此目的，以至少一種可包含其他金屬離子之溶液處理已包含至少一種目標成份之固體。去除溶劑後，乾燥和/或煨燒步驟可相似地完成。

然後可以有機或無機配位基進一步處理依此方法所獲得的固體。

較佳的式(I)化合物是這些M'包含鹼土金屬離子或鋅離子的化合物。在此可能提及之特定化合物是純氧化物或氫氧化物，例如氧化鎂、氧化鈣、氧化鋇、氧化鋇、氧化鋇、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋇、氫氧化鋇或氫氧化



五、發明說明 (9)

鋅。但是，除了純氧化物或氫氧化物之外，在陽離子和陰離子兩側其他，可能的摻雜劑種類範圍廣泛。

摻雜其他陽離子如主族元素硼、鋁、鎵、銦、鉈、矽、鍺、錫、鉛、砷、銻和鉍以及過渡元素族IB至VIIIB，特別是鉻、鐵、鎳、錳、鈦、鈮、鈷和鈳可製備許多化合物。

可使用的陰離子是無機陰離子，例如鹵化物和含硫、磷、氮或碳之陰離子以及有機陰離子如烷氧化物、羧酸鹽、醯胺和硫化物及許多有機陰離。

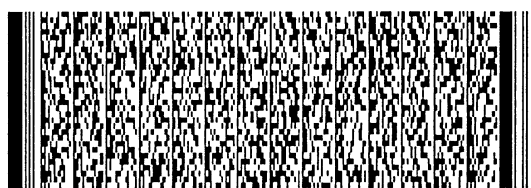
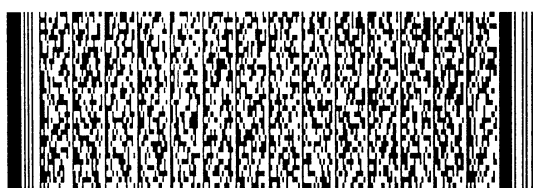
摻雜純氧化物或氫氧化物可獲得許多化合物。在此僅提供一些實例：

Hydrotalcite	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4 H_2O$
Takovite	$[Ni_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4 H_2O$
Stichtite	$[Mg_6Cr_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4 H_2O$
Hydrocalumite	$[Ca_2Al(OH)_6]OH \cdot 6H_2O$
Magaldrate	$[Mg_{10}Al_5(OH)_{31}](SO_4)_2 \cdot m H_2O$
Pyroaurite	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4.5 H_2O$
Ettringite	$[Ca_6Al_2(OH)_{12}](SO_4)_3 \cdot 26 H_2O$

依上述所製得的固體可為結晶質或非結晶質的。結晶質的化合物可為層-晶格化合物如Hydrotalcite。

有許多方法可用於模製式(I)化合物。

一種將式(I)化合物塗敷在惰性成形實體上的方法包括



五、發明說明 (10)

噴霧這些化合物在惰性液體中所形成的懸浮液。可使用該化合物的沈澱泥漿或預先合成和可能乾燥的化合物懸浮在一種適合的懸浮媒介中以作為一種噴霧的懸浮液。

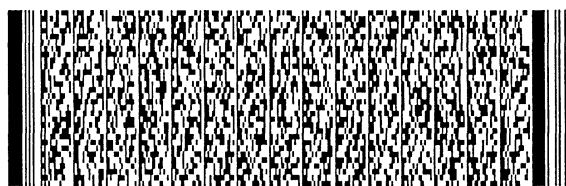
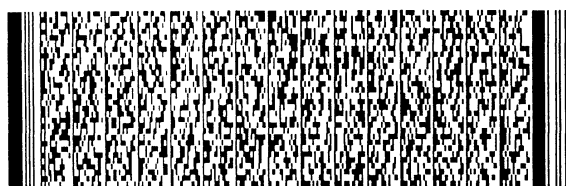
為了增加所噴上的型I化合物對成形實體的黏著力，可將作用為黏合劑之額外的無機物質加入噴霧用的懸浮液中。

然後讓依此方法所製成的成形實體進行燒步驟。這對成形實體的黏著力有正面的影響而且也可促進活性相的形成。

再者，無機或有機物質可以純形式、其溶液、分散液或乳液的形式加入以增加已噴在實體上之式(I)化合物的黏著力，其中無機或有機物質可進行熱或光化學反應即成為交聯，所以可將活性組合物強力地黏在載體上。在此較佳係利用反應性有機聚合物或反應性無機物質如金屬化酯，其中有機聚合物的交聯產物形成多孔性結構。

若欲將式(I)化合物塗敷在反應器的內壁上時，也可使用這些上述將式(I)化合物塗敷在載體物質上的方法。

除了將含式(I)化合物之懸浮液噴於其上之外，如 DE 4 442 346 中所述，這些化合物的粉末利用一種相似於高-固體塗層程序之方法可直接塗敷在成形實體上。在此程序中一般將一種促進黏著力的液體連同粉末泥漿一起噴在成形實體上。如同在噴霧例子中，可將作為黏合劑並確實增加活性成份對成形實體的黏著力之物質加入於促進黏著力的液體中。



五、發明說明 (11)

在此也可加入反應性，即交聯無機或有機成份。

另一種將式(I)化合物塗敷在成形實體上的方法是直接合成該化合物或其前驅物於此成形實體上。為此目的，讓各種包含起始物的溶液同時或以短暫時間差與成形實體接觸。藉噴霧、浸、浸漬、注入或相似程序可讓成形實體與這些溶液接觸。這些液體在成形實體上混合會使活性成份或其前驅物沈澱在成形實體上。

相似地，藉連續浸漬或注入可塗敷目標金屬離子。

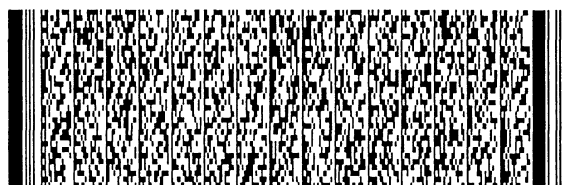
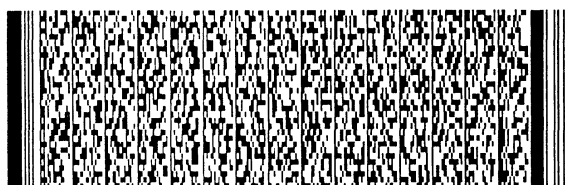
若有需要，可使依此方法所獲得的成形實體進行水熱結晶。

也可使依此方法所獲得的成形實體進行一種對產生式(I)化合物是必要的熱處理步驟。

在此，在熱處理步驟之前或後也可加入促進黏著力的物質。

在上述製造本發明觸媒的方法中，將式(I)化合物塗敷在惰性成形實體上。但是，也可藉從粉末製造未經支撐的觸媒以產生式(I)之模製化合物。這可藉壓片或擠壓而達到。以式(I)化合物的製造成本作為選擇塗敷在作為載體的惰性成形實體上或模製以製造未經支撐之觸媒的基準。當壓式(I)氧化化合物時，一般需要加入潤滑質劑。其可為石墨、氮化硼或有機分子如硬脂酸酯或藻朊酸酯。壓片也可跟著進行熱處理步驟以燒掉有機壓片助劑。

在擠壓的例子中，活性組合物粉末可先與製造液體在捏合器、碾磨盤或相似裝置中加工以製造塑膠組合物，在這



五、發明說明 (12)

混合步驟中，所製得的組合物可與其他成份摻混，其中該成份在實際成形步驟中可改善塑膠組合物的性質或提供從此組合物所製得的成形實體較佳的黏性。對於專家而言，有極大的可能性使用各種添加劑。添加劑的存在量並無限定：他們應高得足以完全發揮效力但不會高得降低式(I)化合物的催化活性。

接著可將依此方法所獲得的成形實體轉變成顆粒，然後此顆粒也可用於懸浮程序中。然後所用的顆粒粒徑為從100微米至2釐米，較佳係從250微米至1釐米。

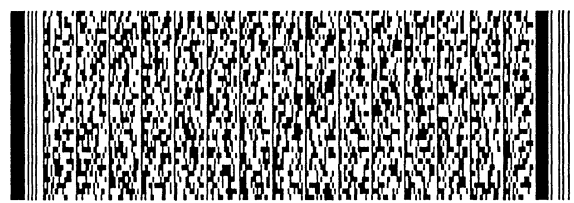
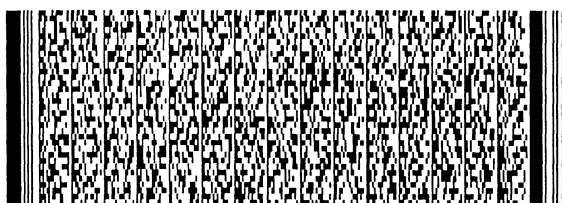
另一種製造觸媒的可能性是將式(I)化合物埋入固體基材中。此固體基材可為無機或有機性質的。

為了將式(I)化合物埋入無機基材中，可將式(I)化合物懸浮在金屬化酯類或烷氧基金屬化合物。鹼或酸的加入造成金屬化酯類進行聚合反應以獲得固體物質。在此較佳係矽酸、鋁酸、鈦酸和/或鋯酸的酯類。

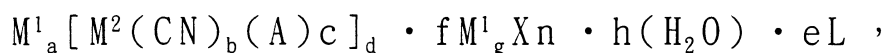
可使用所有可懸浮式(I)化合物且可以任何方式聚合形成固體之物質或物質混合物作為有機成份。

使用固定床排列方式之所形成的固體顆粒以進行聚合反應。再者，所獲得的固體顆粒應具有足夠的孔隙度使起始物和產物可進入或離開活性組合物。為了改善孔隙度，在聚合過程中可加入輔助劑，聚合後，可藉物理或化學處理再將其去除。聚合也可以此方式來完成以產生一種開口-空隙發泡物，在此發泡物中，活性組合物是固定的。

特別地，步驟b)之觸媒是下式之多金屬氰化物觸媒



五、發明說明 (13)



其中

M^1 是至少一種選自包含 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mo^{4+} 、 Mo^{6+} 、 Al^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Sr^{2+} 、 W^{4+} 、 W^{6+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 之金屬離子，較佳係包含 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cr^{2+} ，特佳係 Zn^{2+} ，

M^2 是至少一種選自包含 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Ru^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Co^{2+} 、 Ir^{3+} 和 Cr^{2+} 之金屬離子，較佳係包含 Co^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Rh^{3+} 、 Ir^{3+} ，特佳係 Co^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Ir^{3+} 和 Fe^{3+} ，相同或不同於 M^1 ，

A 是至少一種選自包含鹵化物、氫氧化物、硫酸鹽、碳酸鹽、氰化物、硫氰酸鹽、異氰酸鹽、氰酸鹽、羧酸鹽、草酸鹽和硝酸鹽的陰離子，

X 是至少一種選自包含鹵化物、氫氧化物、硫酸鹽、碳酸鹽、氰化物、硫氰酸鹽、異氰酸鹽、氰酸鹽、羧酸鹽、草酸鹽和硝酸鹽的陰離子，

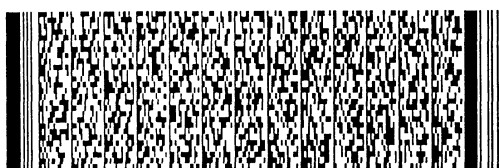
L 是至少一種選自包含醇類、醛類、酮類、醚類、聚醚、酯類、脲、醯胺、脞和硫化物之水溶性有機配位基，

a、b、c、d、g 和 n

是經過選擇使化合物呈電中性，

e 是配位基的配位數，

e 和 f



五、發明說明 (14)

是大於或等於0的分數或整數，
h是大於或等於0的分數或整數。

這些可再以粉末形式、糊狀或相當粗的顆粒形式用於懸浮程序中。對於固定床方法，根據本發明可將雙金屬氰化物塗敷在固體載體上、摻入後者中，或模製成成形實體。

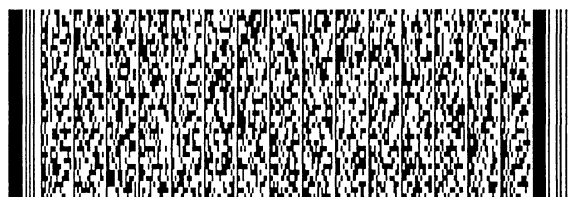
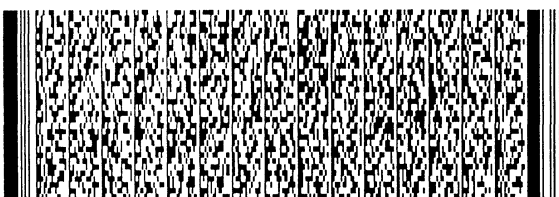
適合此隻方法已於上面細節中描述過了。

藉慣用方法可製備雙金屬氰化物錯合物。此類方法是描述於，例如 US 5,741,428、US 5,693,584、US 5,637,673、US 5,627,122、US 5,627,120、US 5,589,431、US 5,536,883、US 5,482,908、US 5,470,813。

聚醚類的製備通常被分成下列程序步驟：

在程序步驟a)中，將較低碳數的伸烷基氧化物，特別是環氧乙烷和/或環氧丙烷加入於H-官能基引發劑物質上。本發明方法中所用的H-官能基引發劑物質最好是醇類，特別是這些分子中具有從1至8，但較佳係2或3個羥基和從2至6個碳原子之醇類。實例為甘醇，特別是已二醇和丙二醇以及甘油、三羥甲基丙烷或異戊四醇。也可能使用醇類彼此或與水的混合物。伸烷基氧化物加成至引發劑物質上是在此目的慣用的條件下，即在從80至150°C的溫度範圍和從0.1至8巴的壓力範圍下完成。

在計量送入伸烷基氧化物之前，藉惰性氣體，較佳係氮氣汽提使反應混合物呈惰性。在此式(I)之觸媒可以固定床或移動床或懸浮在引發劑物質上之形式存在。



五、發明說明 (15)

藉反應器內壓力的降低可辨別反應的開始。

在伸烷基氧化物反應和若適合的，另一段反應後時間後，將伸烷基氧化物的反應產物與觸媒分離和形成。為了減少細觸媒組成和磨損的物質，可過濾伸烷基氧化物的反應產物。為了去除揮發性組成，如慣例讓產物進行蒸餾，較佳係在低壓下進行。

程序步驟a)的產物最好分子量為從100至1000克/莫耳。

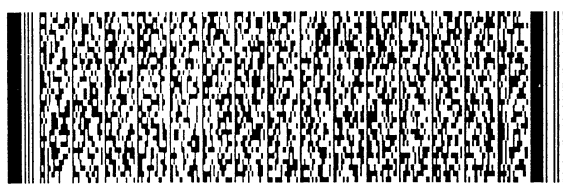
為了進程序步驟b)，將程序步驟a)的最終產物與式(II)多金屬觸媒摻混並且與伸烷基氧化物，特別是環氧丙烷反應。相似地，可將多金屬觸媒塗敷在惰性載體上或摻入後者中，或模製成成形實體，但其也可以懸浮物的形式存在於反應混合物中。該反應是在與程序步驟a)相同的反應條件下進行。程序步驟b)之最終產物的莫耳質量為從100至100,000，特別是從1000至50,000。

程序步驟b)可接著進行另一個程序步驟a)，特別是一個利用環氧乙烷作為伸烷基氧化物之程序步驟。但是，也可利用慣用鹼性觸媒如氫氧化鉀進行伸烷基氧化物末端嵌段物之分子加成。

由本發明方法所製得的聚醚醇具有低含量的不飽和化合物，即使在高莫耳質量時。此反應以非常高的空間-時間產率來進行。

特別地，由本發明方法所製得的聚醚醇可用於製造聚胺基甲酸酯。

以下列實例說明本發明。



五、發明說明 (16)

製造程序步驟a)之觸媒

實例1

在一個捏合器中，600克Hydrotalcite(C300, Giulini)與400克boehmite (Pural®SB, Condea)和610毫升甲酸水溶液(2重量%之甲酸)複合一小時並擠壓產生直徑為2釐米的圓形擠出物。該擠出物在120°C下乾燥並在500°C下煨燒5小時。將部份所獲得的擠出物轉變成1.6釐米的顆粒供實例6用。

實例2

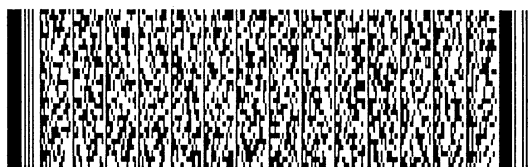
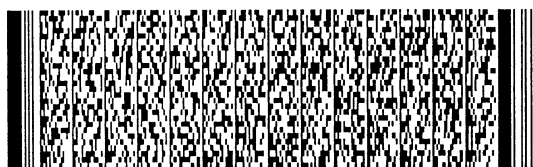
將175克碳酸鈉和398克氫氧化鈉於2公升的水中所形成的溶液放在玻璃燒杯中並加入至40°C。當連續攪拌時，以30分鐘的時間加入109克硝酸鋰和1238克硝酸鋁於1.5公升的水中所形成的溶液。然後在40°C下另外攪拌所得懸浮液2小時。然後抽氣過濾所形成的固體，以水清洗之並在110°C下乾燥16小時。

實例3

在一個捏合器中，120克實例2的粉末與80克boehmite (Pural®SB, Condea)和59毫升甲酸水溶液(2重量%之甲酸)複合一小時並擠壓產生直徑為2釐米的圓形擠出物。該擠出物在120°C下乾燥並在500°C下煨燒5小時。

實例4

在一個捏合器中，200克實例2的粉末與52毫升甲酸水溶液(2重量%之甲酸)複合一小時並擠壓產生直徑為2釐米的圓形擠出物。該擠出物在120°C下乾燥。



五、發明說明 (17)

實例5

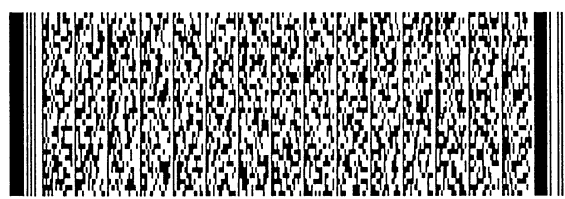
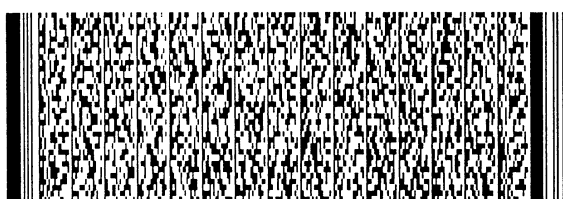
在一個捏合器中，50克氫氧化鎂碳酸鎂($4 \text{ MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$)與33.3克boehmite (Pural® SB, Condea)和78毫升甲酸水溶液(2重量%之甲酸)複合一小時並擠壓產生直徑為2釐米的圓形擠出物。該擠出物在 120°C 下乾燥並在 500°C 下燒5小時。

實例6

在一個乾淨且乾的5公升攪拌反應器中進行合成。在室溫下，將779.5克甘油和35.3克如實例1中所述已磨成顆粒的觸媒放在此反應器中。然後藉排空反應器三次並在每次排空後以氮氣充滿之使反應器的內容物呈惰性。在 95°C 下，施以優於1絕對毫巴之真空度約5小時。接著，在 125°C 下，以一次一點的方式將整個1648克環氧丙烷加入，其中此速率不會使反應器內部壓力超過7.2絕對巴。添加後並且反應完全，在 125°C 施以水幫浦真空度30分鐘。為了分離觸媒，反應產物過濾通過雙層Seitz深床濾紙。分析：OH數目=588毫克KOH/克，黏度=788毫帕*秒(在 25°C)，不飽和組成=0.0226毫當量/克，GPC： $M_n=198.3$ 克/莫耳， $M_w=208.9$ 克/莫耳， $D=1.053$ 。

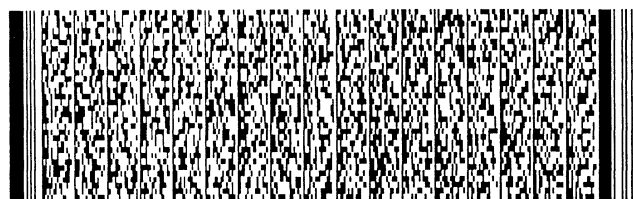
實例7

在一個乾淨且乾的5公升攪拌反應器中進行合成。在 50°C 下，放入303.2克實例6之產物。藉排空反應器三次並接著每次以氮氣充滿之使反應器的內容物呈惰性。藉在低於1絕對毫巴和 105°C 下排氣1.5小時可完成去氣。然後加入



五、發明說明 (18)

1.589克由醋酸鋅與六氰基鈷酸反應所得到的多金屬觸媒。再排空反應器三次並且每次以氮氣充滿之。然後接著在低於1絕對毫巴和125°C下排氣25分鐘。在相同溫度下，施以3.5巴的氮氣壓力並且加入195克環氧丙烷和29克環氧乙烷。以壓力下降辨反應開始。接著以3.3小時的時間計量加入3996克環氧丙烷和570.5克環氧乙烷之混合物。另外在125°C下30分鐘後，在低壓下去除粗多元醇中的揮發性組成。反應產物藉過濾通過雙層Seitz深床濾紙分離出觸媒。分析：OH數目=35.8毫克KOH/克，黏度=1024毫帕*秒(在25°C)，不飽和組成=0.0028毫當量/克，GPC： $M_n=3525$ 克/莫耳， $M_w=3673$ 克/莫耳， $D=1.042$ 。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：藉伸烷基氧化物之開環聚合以製備聚醚醇)

一種藉伸烷基氧化物在H-官能基引發劑分子上之開環聚合以製備聚醚醇的方法，其包括至少一個程序步驟a)，其中使用式(I)化合物



其中

M' 是一種選自週期表族IA、IIA和Ni或Zn之金屬離子及其混合物，

M'' 是一種選自週期表族IIIA、IVA、IB至VIIIIB和As、Sb和Bi之金屬離子及其混合物，

A 是至少一種單電荷或多電荷、無機或有機陰離子，

L 是至少一種無機或有機配位基，

其中

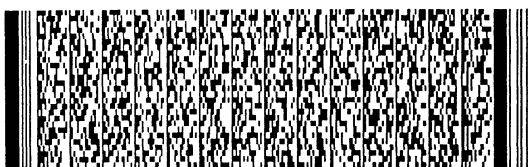
英文發明摘要 (發明之名稱：PREPARATION OF POLYETHEROLS BY RING-OPENING POLYMERIZATION OF ALKYLENE OXIDES)

A process for preparing polyetherols by ring-opening polymerization of alkylene oxides onto H-functional initiator molecules comprises at least one process step a) in which a compound of the formula (I)



where

M' is a metal ion selected from groups IA, IIA of the Periodic Table and Ni or Zn, and mixtures thereof,



四、中文發明摘要 (發明之名稱：藉伸烷基氧化物之開環聚合以製備聚醚醇)

a 是一個大於0的有理數，

b、c、d、e、f

是大於或等於0的有理數，

c和d

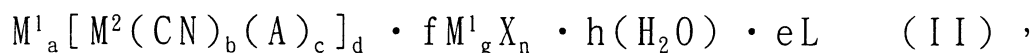
必須不可同時為0，

a、b、c、d、e和f

是經過選擇使該化合物呈電中性，

作為觸媒，其中該化合物被塗敷在固體惰性載體上或被摻入後者中，或者被模製成一種成形實體，

以及至少一個程序步驟b)，其中式(II)多金屬氰化物



其中

英文發明摘要 (發明之名稱：PREPARATION OF POLYETHEROLS BY RING-OPENING POLYMERIZATION OF ALKYLENE OXIDES)

M' ' is a metal ion selected from groups IIIA, IVA, IB to VIIIB of the Periodic Table and As, Sb and Bi, and mixtures thereof,

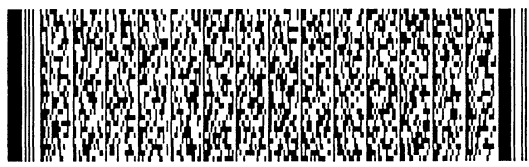
A is at least one singly charged or multiply charged, inorganic or organic anion,

L is at least one inorganic or organic ligand, where

a is a rational number greater than zero,

b, c, d, e, f

are rational numbers greater than or equal to



四、中文發明摘要 (發明之名稱：藉伸烷基氧化物之開環聚合以製備聚醚醇)

M^1 是至少一種選自包含 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mo^{4+} 、 Mo^{6+} 、 Al^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Sr^{2+} 、 W^{4+} 、 W^{6+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 之金屬離子，

M^2 是至少一種選自包含 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Ir^{3+} 之金屬離子，

而且 M^1 和 M^2 是相同或不同的，

A 是至少一種選自包含鹵化物、氫氧化物、硫酸鹽、碳酸鹽、氰化物、硫氰酸鹽、異氰酸鹽、氰酸鹽、羧酸鹽、草酸鹽和硝酸鹽的陰離子，

英文發明摘要 (發明之名稱：PREPARATION OF POLYETHEROLS BY RING-OPENING POLYMERIZATION OF ALKYLENE OXIDES)

zero,

c and d

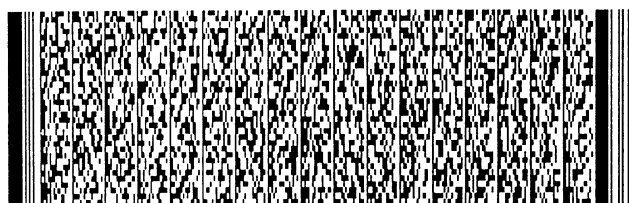
must not simultaneously be zero,

a, b, c, d, e and f

are selected such that the compound is electrically neutral,

applied to a solid inert support or incorporated in the latter or molded to form a shaped body is used as catalyst,

and at least one process step b) in which a



四、中文發明摘要 (發明之名稱：藉伸烷基氧化物之開環聚合以製備聚醚醇)

X 是至少一種選自包含鹵化物、氫氧化物、硫酸鹽、碳酸鹽、氰化物、硫氰酸鹽、異氰酸鹽、氰酸鹽、羧酸鹽、草酸鹽和硝酸鹽的陰離子，

L 是至少一種選自包含醇類、醛類、酮類、醚類、聚醚、酯類、脲、醯胺、腈和硫化物之水溶性配位基，以及

a、b、c、d、g 和 n

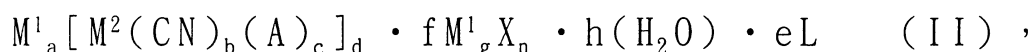
是經過選擇使化合物呈電中性，以及

e 是配位基的配位數，

e 和 f

英文發明摘要 (發明之名稱：PREPARATION OF POLYETHEROLS BY RING-OPENING POLYMERIZATION OF ALKYLENE OXIDES)

multimetal cyanide compound of the formula (II)



where

M^1 is at least one metal ion selected from the group consisting of Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} ,

M^2 is at least one metal ion selected from the group consisting of Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ,



四、中文發明摘要 (發明之名稱：藉伸烷基氧化物之開環聚合以製備聚醚醇)

是大於或等於 0 的分數或整數，

h 是大於或等於 0 的分數或整數，

作為觸媒，其中該化合物被塗敷在固體、惰性載體上或被摻入後者中，或者被模製成一種成形實體或呈粉末或糊狀。

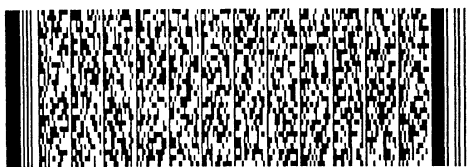
英文發明摘要 (發明之名稱：PREPARATION OF POLYETHEROLS BY RING-OPENING POLYMERIZATION OF ALKYLENE OXIDES)

and M^1 and M^2 are identical or different,

A is at least one anion selected from the group consisting of halide, hydroxide, sulfate, carbonate, cyanide, thio-cyanate, isocyanate, cyanate, carboxylate, oxalate and nitrate,

X is at least one anion selected from the group consisting of halide, hydroxide, sulfate, carbonate, cyanide, thio-cyanate, isocyanate, cyanate, carboxylate, oxalate and nitrate,

L is at least one water-miscible ligand selected



四、中文發明摘要 (發明之名稱：藉伸烷基氧化物之開環聚合以製備聚醚醇)

英文發明摘要 (發明之名稱：PREPARATION OF POLYETHEROLS BY RING-OPENING
POLYMERIZATION OF ALKYLENE OXIDES)

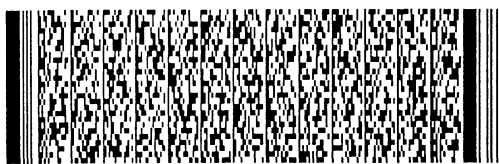
from the group consisting of alcohols, aldehydes, ketones, ethers, polyethers, esters, ureas, amides, nitriles and sulfides, and

a, b, c, d, g and n

are selected such that the compound is electrically neutral, and

e is the coordination number of the ligand, e and f

are fractional numbers or integers greater than



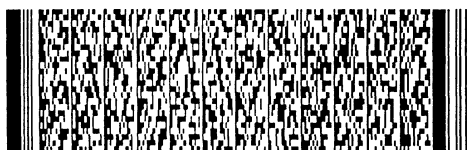
四、中文發明摘要 (發明之名稱：藉伸烷基氧化物之開環聚合以製備聚醚醇)

英文發明摘要 (發明之名稱：PREPARATION OF POLYETHEROLS BY RING-OPENING POLYMERIZATION OF ALKYLENE OXIDES)

or equal to 0

h is a fractional number or integer greater than or equal to 0,

applied to a solid, inert support or incorporated in the latter or molded to form a shaped body or in powder or paste form is used as catalyst.



六、申請專利範圍

公告本

1. 一種製備聚醚醇之方法，其係藉由伸烷基氧化物在H-官能基引發劑分子上之開環聚合，其中，伸烷基氧化物係環氧乙烷及/或環氧丙烷，其包括至少一個程序步驟a)，其中使用式(I)化合物



其中

M' 是一種選自週期表族IA、IIA和Ni或Zn之金屬離子及其混合物，

M'' 是一種選自週期表族IIIA、IVA、IB至VIII B和As、Sb和Bi之金屬離子及其混合物，

A 是至少一種單電荷或多電荷、無機或有機陰離子，

L 是至少一種無機或有機配位基，

其中

a 是一個大於0的有理數，

b、c、d、e、f

是大於或等於0的有理數，

c和d

必須不可同時為0，

a、b、c、d、e和f

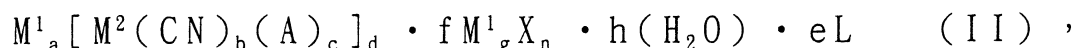
是經過選擇使該化合物呈電中性，

作為觸媒，其中該化合物被塗敷在固體惰性載體上或被摻入後者中，或者被模製成一種成形實體，其中伸烷基氧化物加入引發劑分子係在80至150°C之溫度及0.1至8巴之壓力下進行，



六、申請專利範圍

以及至少一個程序步驟b)，其中式(II)多金屬氰化物



其中

M^1 是至少一種選自包含 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mo^{4+} 、 Mo^{6+} 、 Al^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Sr^{2+} 、 W^{4+} 、 W^{6+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 之金屬離子，

M^2 是至少一種選自包含 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Ir^{3+} 之金屬離子，

而且 M^1 和 M^2 是相同或不同的，

A 是至少一種選自包含鹵化物、氫氧化物、硫酸鹽、碳酸鹽、氰化物、硫氰酸鹽、異氰酸鹽、氰酸鹽、羧酸鹽、草酸鹽和硝酸鹽的陰離子，

X 是至少一種選自包含鹵化物、氫氧化物、硫酸鹽、碳酸鹽、氰化物、硫氰酸鹽、異氰酸鹽、氰酸鹽、羧酸鹽、草酸鹽和硝酸鹽的陰離子，

L 是至少一種選自包含醇類、醛類、酮類、醚類、聚醚、酯類、脛、醯胺、脛和硫化物之水溶性配位基，

以及

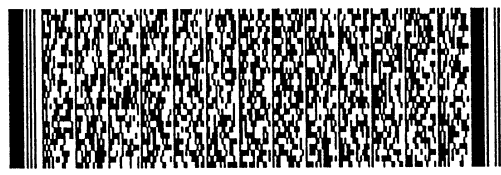
a、b、c、d、g 和 n

是經過選擇使化合物呈電中性，以及

e 是配位基的配位數，

e 和 f

是大於或等於 0 的分數或整數，



六、申請專利範圍

h 是大於或等於0的分數或整數，
作為觸媒，其中該化合物被塗敷在固體、惰性載體上或被
摻入後者中，或者被模製成一種成形實體或呈粉末或糊
狀。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在程序步驟a)
中先將伸烷基氧化物加在引發劑分子上，然後進行程序步
驟b)。

3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在程序步驟a)
中先將伸烷基氧化物加在引發劑分子上，然後進行程序步
驟b)，接著進行另一個程序步驟a)。

4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中程序步驟a)中
所用的伸烷基氧化物是環氧乙烷和/或環氧丙烷以及在程
序步驟b)中所用的伸烷基氧化物是環氧丙烷。

5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中進行此方法終
了之程序步驟a)所用的伸烷基氧化物是環氧乙烷。

6. 一種根據申請專利範圍第1至5項中任一項之方法所製
得之聚醚醇，其係用於製造聚胺基甲酸酯。

