



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 25 584 T2** 2006.04.27

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 064 091 B1**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 27/26** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 25 584.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/01863**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 915 676.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/048607**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.03.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **30.09.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.01.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **01.06.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.04.2006**

(30) Unionspriorität:

45584 20.03.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, PT

(73) Patentinhaber:

Bayer Antwerpen N.V., Antwerpen, BE

(72) Erfinder:

COMBS, George, Downingtown, US

(74) Vertreter:

**Feldhues, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
51467 Bergisch Gladbach**

(54) Bezeichnung: **DOPPELMETALLCYANIDKOMPLEXKATALYSATOREN DIE MIT CALCIUM VERBINDUNGEN MODIFIZIERT SIND**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysatoren, die durch Einfügen einer cyanidfreien Calcium-Verbindung modifiziert sind, sowie auf Verfahren zur Herstellung solcher Katalysatoren. Epoxide können unter Verwendung dieser modifizierten Katalysatoren polymerisiert werden, um Polyetherpolyole bereitzustellen, die niedrige Nichtsättigungsgehalte und/oder hohe Molmassen haben.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysatoren sind dafür bekannt, dass sie äußerst brauchbare und aktive Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von heterocyclischen Monomeren wie Epoxiden sind. Katalysatoren dieses Typs werden insbesondere verwendet, um Polyetherpolyole herzustellen, die sich von Propylenoxid ableiten, wie z.B. in den US Patenten Nr. 3,404,109, 3,829,505, 3,900,518, 3,941,849, 4,455,188, 5,032,671 und 4,472,560 beschrieben wird. Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysatoren werden im Allgemeinen als Katalysatoren angesehen, die gegenüber alkalischen Katalysatoren überlegen sind, welche herkömmlicherweise zur Herstellung von Polyetherpolyolen verwendet werden, die in Polyurethanschäumen, Beschichtungen, Klebstoffen, Dichtungsmitteln und Elastomeren verwendet werden sollen, und zwar wegen der reduzierten Nichtsättigungsgehalte und der höheren Funktionalität der Polyole, die unter Verwendung solcher Katalysatoren erhalten werden, wie in den US Patenten Nr. 4,239,879, 4,242,490 und 4,985,491 beschrieben wird.

[0003] Die Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysatoren werden im Allgemeinen durch Umsetzung eines Salzes wie Zinkchlorid mit einem Alkalimetallhexacyanometallat wie Kaliumhexacyanocobaltat in wässriger Lösung hergestellt.

[0004] Um einen Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysator zu erhalten, der eine befriedigende Leistungsfähigkeit bei der Epoxid-Polymerisation hat, haben Techniker auf diesem Gebiet im Allgemeinen angenommen, dass es notwendig ist, eine Menge des Metallsalzes zu verwenden, die größer als diejenige ist, die notwendig ist, um das Alkalimetallhexacyanometallat vollständig umzusetzen. Z.B. wird im US Patent Nr. 5,158,922 (Hinney et al.) festgestellt, dass, "um einen Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysator zu erhalten, der auf reproduzierbare Weise eine hohe Polymerisationsaktivität hat, es entscheidend ist, dass ein Überschuss des wasserlöslichen Metallsalzes, bezogen auf die Menge an Metallcyanidsalz, verwendet wird". Gemäß dieser Literaturstelle wird

ein Teil des überschüssigen Metallsalzes in dem Katalysator nach der Isolierung zurückgehalten und scheint als Promotor oder Co-Katalysator zu fungieren. Später – wie im US Patent Nr. 5,627,122 beschrieben wird – wurde gefunden, dass Katalysatoren, die einen relativ geringen Überschuss an Metallsalz enthalten, insbesondere solche, die unter Verwendung eines Alkohols wie tert-Butylalkohol als organischem Komplexbildner hergestellt werden, bestimmte Vorteile gegenüber Katalysatoren boten, die einen größeren Überschuss an Metallsalz enthalten. Das Metallsalz muss jedoch noch im Überschuss während der Katalysator-Synthese vorliegen, da Doppelmetallcyanid-Komplex-Substanzen, die kein Metallsalz enthalten, "als Epoxid-Polymerisationskatalysatoren inaktiv sind".

[0005] Obwohl ein beträchtliches Interesse vorliegt, die Leistungsfähigkeit von Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysatoren weiterhin zu verbessern, indem man die Identität des organischen Komplexbildners ändert (siehe z.B. das US Patent Nr. 5,470,813) oder indem man den Katalysator mit einem Polyether modifiziert (siehe z.B. das US Patent Nr. 5,482,908) oder mit Zinksulfat und/oder Säure modifiziert (siehe z.B. das US Patent Nr. 4,472,560), wurde die Herstellung solcher Katalysatoren unter Verwendung von cyanidfreien Calcium-Verbindungen wie Calciumchlorid bisher nicht beschrieben.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0006] Die Erfindung stellt einen Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysator bereit, der ein Doppelmetallcyanid und vorzugsweise einen organischen Komplexbildner umfasst, wobei der Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysator mit einer Calcium-Verbindung modifiziert wird, die cyanidfrei ist. Zusätzlich dazu stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysators bereit, umfassend die Umsetzung eines Metallsalzes mit einem Metallcyanidsalz, zweckmäßigerweise in einem wässrigen Medium in Gegenwart einer Calcium-Verbindung, die cyanidfrei ist.

[0007] Die Calcium-Verbindung ist vorzugsweise wasserlöslich und durch die Abwesenheit von Cyanid gekennzeichnet. Somit sind z.B. Erdalkalimetallhexacyanometallate zur Verwendung als Calcium-Verbindungs-Komponente der Erfindung nicht geeignet; solche Substanzen können jedoch als Metallcyanidsalz-Ausgangsmaterial in den Verfahren zur Synthese der modifizierten Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysatoren verwendet werden, die hierin beschrieben werden. Die Identität des der Anteils der Calcium-Verbindung, der vom Calcium-Element verschieden ist, wird nicht als entscheidend angesehen und kann z.B. Halogenid (z.B. Chlorid), Nitrat, Sulfat, Hydroxid oder dergleichen sein. Der Zweckmäßigkeit halber – wie aus der späteren Diskussion in Bezug

auf die Synthese-Verfahren ersichtlich sein wird – ist die Calcium-Verbindung vorzugsweise wenigstens etwas in Wasser oder Mischungen von Wasser und dem organischen Komplexbildner löslich. Calciumchlorid ist eine besonders bevorzugte Verbindung zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung. Kombinationen von Calcium-Verbindungen können vorteilhafterweise verwendet werden, falls dies erwünscht ist, z.B. Calciumchlorid und Calciumoxid.

[0008] Die Synthese der modifizierten Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysatoren der Erfindung kann durch Umsetzung eines Metallsalzes mit einem Metallcyanidsalz in Gegenwart der Calcium-Verbindung durchgeführt werden.

[0009] Das Metallsalz hat die allgemeine empirische Formel $M^1(X)_n$, in der M^1 aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), Sr(II), W(VI), Cu(II) und Cr(III). Vorzugsweise ist M^1 entweder Zn(II), Fe(II), Co(II) oder Ni(II), da Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysatoren, die diese Metalle enthalten, häufig die höchste Polymerisationsaktivität haben und polymere Produkte ergeben, die eine relativ niedrige Polydispersität haben. Am meisten bevorzugt ist M^1 Zn(II). Das Metallsalz hat vorzugsweise eine Löslichkeit in Wasser bei 25 °C von wenigstens etwa 10 g/100 g Wasser. Mischungen von unterschiedlichen wasserlöslichen Metallsalzen können verwendet werden, falls es erwünscht ist. X ist ein Anion, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Halogenid (z.B. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid), Hydroxid (OH), Sulfat (SO_4), Carbonat (CO_3 , CO_3H), Cyanid (CN), Thiocyanat (SCN), Isocyanat (NCO), Isothiocyanat (NCS), Carboxylat (z.B. Acetat, Propionat), Oxalat oder Nitrat (NO_3). Der Wert von n ist so ausgewählt, dass er dem Wertigkeitszustand vom M^1 entspricht, und typischerweise beträgt er 1, 2 oder 3. Die Zinkhalogenide, insbesondere Zinkchlorid, sind zur Anwendung besonders bevorzugt, Zinksulfat und Zinknitrat sind spezielle Beispiele anderer geeigneter Metallsalze.

[0010] Das Metallcyanidsalz ist vorzugsweise wasserlöslich und hat die allgemeine Formel $(Y)_a M^2(CN)_b(A)_c$, wobei M^2 mit M^1 identisch ist oder von demselben verschieden ist und aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Fe(II), Fe(III), Co(III), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Rh(III), Ru(II), V(IV), V(V), Co(II) und Cr(II). Vorzugsweise ist M^2 entweder Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) oder Ni(II), da Katalysatoren, die diese Metalle enthalten, häufig die höchste Polymerisationsaktivität aufweisen und Polyetherpolyole ergeben, die die erwünschten engen Molmassenverteilungen haben (z.B. eine niedrige Polydispersität). Am meisten bevorzugt ist M^2 Co(III). Mehr als ein Metall kann in dem Metallcyanidsalz vorliegen, z.B. Kaliumhexacyanocobaltat(II)ferrat(II). Mischungen von unterschiedlichen wasserlös-

lichen Metallcyanidsalzen können verwendet werden, falls es erwünscht ist. Y ist ein Alkalimetall (z.B. Li, Na, K) oder ein Erdalkalimetall (z.B. Ca, Ba). A ist ein zweites Anion, das mit X in dem Metallsalz identisch sein kann oder von demselben verschieden sein kann und aus der Gruppe ausgewählt sein kann, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat und dergleichen. Sowohl a als auch b sind ganze Zahlen von 1 oder größer, wobei a, b und c so ausgewählt sind, dass sich insgesamt eine Elektroneutralität des Metallcyanidsalzes ergibt. Vorzugsweise ist c 0. In den meisten Fällen entspricht b der Koordinationszahl von M^2 und ist üblicherweise 6. Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallcyanidsalze, die in dem Verfahren der Erfindung brauchbar sind, schließen – ohne aber darauf beschränkt zu sein – die folgenden ein: Kaliumhexacyanocobaltat(III) (das bevorzugte Metallcyanidsalz), Kaliumhexacyanoferrat(II), Kaliumhexacyanoferrat(III), Kaliumhexacyanocobalt(II)ferrat(II), Natriumhexacyanocobaltat(III), Natriumhexacyanoferrat(II), Natriumhexacyanoferrat(III), Kaliumhexacyanoruthenat(II), Calciumhexacyanocobaltat(III), Kaliumtetracyanonickelat(II), Kaliumhexacyanochromat(III), Kaliumhexacyanoiridat(III), Calciumhexacyanoferrat-(II), Kaliumhexacyanocobaltat(II), Calciumhexacyanoferrat(III) und Lithiumhexacyanocobaltat(III).

[0011] Obwohl ein stöchiometrischer Überschuss des Metallsalzes, bezogen auf das Metallcyanidsalz, verwendet werden könnte – falls dies erwünscht wäre –, besteht ein unterscheidendes Merkmal dieser Erfindung darin, dass Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysatoren, die eine hohe Epoxid-Polymerisationsaktivität haben und befähigt sind, Polyetherpolyole mit niedriger Polydispersität und geringer Nichtsättigung bereitzustellen, unter Verwendung einer stöchiometrischen Menge an Metallsalz oder weniger hergestellt werden können. Wenn Zinkchlorid das Metallsalz ist und Kaliumhexacyanocobaltat das Metallcyanidsalz ist, kann das Stoffmengenverhältnis von Zinkchlorid:Kaliumhexacyanocobaltat z.B. etwa 1,5:1 oder weniger betragen (wobei ein Verhältnis von 1:1 die bevorzugte untere Grenze ist), da die stöchiometrische Reaktion dieser Reaktionsteilnehmer ein Stoffmengenverhältnis von 1,5:1 erfordert. Dies war ziemlich überraschend, und zwar im Hinblick auf die in der Technik weit verbreitete Annahme, dass wenigstens ein geringer Überschuss an Metallsalz notwendig war, um eine befriedigende Leistungsfähigkeit des Katalysators zu erreichen.

[0012] Obwohl angenommen wird, dass das präzise Verfahren, durch das Metallsalz und das Metallcyanidsalz reagieren, nicht entscheidend ist, ist es wichtig, dass die Calcium-Verbindung während einer derartigen Reaktion vorliegt, um das Einfügen der Calcium-Verbindung in den sich bildenden Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysator zu begünstigen. Typischerweise ist es zweckmäßig, separate wässrige

Lösungen des Metallsalzes und des Metallcyanidsalzes mit der Calcium-Verbindung zu kombinieren, die zusätzlich dazu in einer der wässrigen Lösungen oder in beiden der wässrigen Lösungen vorliegt.

[0013] Die Reaktionsteilnehmer werden bei irgendeiner erwünschten Temperatur vereinigt. Vorzugsweise wird der Katalysator bei einer Temperatur im Bereich von etwa Raumtemperatur bis etwa 80 °C hergestellt, ein mehr bevorzugter Bereich ist 35 °C bis etwa 60 °C. Allgemein gesprochen fällt der Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysator, der gebildet wird, in Teilchenform aus der Lösung aus.

[0014] Der organische Komplexbildner und gegebenenfalls funktionalisiertes Polymer (die beide später ausführlicher beschrieben werden sollen) können in einer der wässrigen Lösungen oder beiden wässrigen Lösungen eingeschlossen sein, oder sie können unmittelbar nach dem Ausfällen des Doppelmetallcyanid-Komplexes zu der Katalysator-Aufschlammung gegeben werden. Es wird im Allgemeinen bevorzugt, den Komplexbildner vorher mit einer der wässrigen Lösungen oder beiden wässrigen Lösungen zu vermischen, bevor die Reaktionsteilnehmer vereinigt werden. Wenn der Komplexbildner stattdessen zu der Katalysator-Ausfällung gegeben wird, dann sollte die Reaktionsmischung mit einem Homogenisator oder einem Rührer mit hoher Scherung effizient vermischt werden, um die aktivste Form des Katalysators herzustellen. Es wird im Allgemeinen bevorzugt, funktionalisiertes Polymer nach dem Ausfällen der Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysatoren zuzufügen. Der Katalysator wird dann üblicherweise durch irgendein zweckmäßiges Mittel, wie Filtrieren, Zentrifugieren, Dekantieren oder dergleichen, aus der Katalysator-Aufschlammung isoliert.

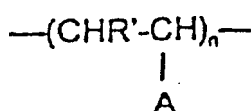
[0015] Der isolierte Katalysator wird vorzugsweise mit einer wässrigen Lösung gewaschen, die zusätzlichen organischen Komplexbildner und/oder zusätzliches funktionalisiertes Polymer enthält. Nachdem der Katalysator gewaschen wurde, wird es üblicherweise bevorzugt, ihn unter Vakuum zu trocknen, bis er ein konstantes Gewicht erreicht.

[0016] Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysatoren, die durch das Verfahren der Erfindung hergestellt werden, schließen einen organischen Komplexbildner ein. Im Allgemeinen ist der Komplexbildner in Wasser löslich. Geeignete Komplexbildner sind solche, die allgemein in der Technik bekannt sind, wie z.B. im US Patent Nr. 5,158,922 gelehrt wird. Der Komplexbildner kann entweder während der Herstellung oder unmittelbar nach dem Ausfällen der Katalysatoren zugegeben werden. Üblicherweise wird eine überschüssige Menge des Komplexbildners verwendet. Bevorzugte Komplexbildner sind wasserlösliche, Heteroatom-enhaltende organische Verbindungen, die mit der Doppelmetallcyanid-Verbindung einen

Komplex bilden können. Geeignete Komplexbildner schließen Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Ester, Amide, Harnstoffe, Nitrite, Sulfide und deren Mischungen ein, sie sind aber nicht auf dieselben beschränkt. Bevorzugte Komplexbildner sind wasserlösliche aliphatische Alkohole, besonders bevorzugt sind solche, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Ethanol, Isopropylalkohol, n-Butylalkohol, Isobutylalkohol, sec-Butylalkohol und tert-Butylalkohol besteht. Tert-Butylalkohol wird am meisten bevorzugt. Eine andere Klasse bevorzugter organischer Komplexbildner schließt die wasserlöslichen Mono- und Dialkylether von Glycolen und Glycololigomere ein, wie z.B. Glyme, Diglyme und dergleichen.

[0017] Katalysatoren, die durch das Verfahren der Erfindung hergestellt werden, schließen ein funktionalisiertes Polymer oder dessen wasserlösliches Salz ein. Unter "funktionalisiertem Polymer" verstehen wir ein Polymer, das eine oder mehrere funktionelle Gruppen enthält, die Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Halogen enthalten, wobei das Polymer oder ein wasserlösliches Salz, das sich von demselben ableitet, eine relativ gute Wasserlöslichkeit hat, d.h. wenigstens etwa 3 Gew.-% des Polymers oder seines Salzes lösen sich bei Raumtemperatur in Wasser oder Mischungen von Wasser mit einem wassermischbaren organischen Lösungsmittel. Beispiele von wassermischbaren organischen Lösungsmitteln sind Tetrahydrofuran, Aceton, Acetonitril, tert-Butylalkohol und dergleichen. Die Wasserlöslichkeit ist für das bequeme Einfügen des funktionalisierten Polymers in die Katalysatorstruktur während der Bildung und des Ausfällens der Doppelmetallcyanid-Verbindung hilfreich.

[0018] Funktionalisierte Polymere haben die allgemeine Struktur:



in der R' Wasserstoff, -COOH oder eine C₁-C₅-Alkylgruppe ist, und A eine oder mehrere funktionelle Gruppen ist, die aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SH, -SR, -COR, -CN, -O, -Br, -C₆H₄-OH, -C₆H₄-C(CH₃)₂OH, -CONH₂, -CONHR, -CO-NR₂, -OR, -NO₂, -NHCOR, -NRCOR, -COOH, -COOR, -CHO, -OCOR, -COO-R-OH, -SO₃H, -CONH-R-SO₃H, Pyridinyl und Pyrrolidonyl, wobei R eine C₁-C₅-Alkyl- oder Alkylengruppe ist und n einen Wert im Bereich von etwa 5 bis etwa 5000 hat.

[0019] Gegebenenfalls schließt das funktionalisierte Polymer auch Repetiereinheiten ein, die sich von einem nicht funktionalisierten Vinylmonomer wie einem Olefin oder Dien ableiten, z.B. Ethylen, Propylen, Butylen, Butadien, Isopren, Styrol oder dergleichen, mit der Maßgabe, dass das Polymer oder ein von

demselben abgeleitetes Salz eine relativ gute Löslichkeit in Wasser oder Mischungen von Wasser und einem wassermischbaren organischen Lösungsmittel hat.

[0020] Geeignete funktionalisierte Polymere schließen z.B. Folgendes ein: Poly(acrylamid), Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Poly(acrylsäure), Poly(2-acrylamid-2-methyl- α -propansulfonsäure), Poly(acrylsäure-co-maleinsäure), Poly(acrylnitril), Poly(alkylacrylat)e, Poly(alkylmethacrylat)e, Poly(vinylmethylether), Poly(vinylethylether), Poly(vinylacetat), Poly(vinylalkohol), Poly(N-vinylpyrrolidon), Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Poly(N,N-dimethylacrylamid), Poly(vinylmethylketon), Poly(4-vinylphenol), Poly(4-vinylpyridin), Poly(vinylchlorid), Poly(acrylsäure-co-styrol), Poly(vinylsulfat), Poly(vinylsulfat)-Natriumsalz und dergleichen.

[0021] Geeignete funktionalisierte Polymere schließen auch Polyether ein. Katalysatoren, die einen Polyether einfügen, werden in den US Patenten Nr. 5,482,908 und 5,545,601 gelehrt, wobei auf die Lehren derselben hierin vollständig Bezug genommen wird. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das funktionalisierte Polymer ein Polyetherpolyol. Vorzugsweise hat das Polyetherpolyol ein Zahlenmittel der Molmasse von größer als 500. Polypropylenglycole mit einer Funktionalität von 2 oder 3 sind für diesen Zweck besonders brauchbar.

[0022] Der Katalysator, der durch das Verfahren der Erfindung erhalten wird, kann in irgendeiner der in der Technik bekannten Polymerisationsreaktionen verwendet werden, in denen Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysatoren verwendet werden. Die Katalysatoren sind besonders geeignet, um bei der Katalyse der Polymerisation von Epoxiden wie Propylenoxid auf aktiven Wasserstoff enthaltenden Initiatoren (Telogene), verwendet zu werden, um Polyetherpolyole zu ergeben. Solche Reaktionen werden z.B. in den US Patenten Nr. 3,427,256, 3,427,334, 3,427,335, 3,301,796, 3,442,876, 3,278,457, 3,278,458, 3,279,459, 3,404,109, 3,829,505, 3,900,518, 3,941,849, 4,355,188, 3,538,043, 3,576,909, 4,279,798, 5,032,671 3,726,840 und 4,472,560 sowie EP 222,453 und in den DDR-Patenten Nr. 148,957, 203,734 und 203,735 beschrieben.

[0023] Die exakten chemischen Strukturen und Zusammensetzungen der Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysatoren, die durch die praktische Durchführung der Erfindung erhalten werden, sind nicht bekannt, obwohl aus der Elementaranalyse hervorgeht, dass die Calcium-Verbindung in irgendeiner Form in den Katalysator eingefügt wird. Eine gewisse Reaktion der Calcium-Verbindung mit den anderen anorganischen Ausgangsmaterialien, die in dem Verfahren verwendet werden, kann auch stattfinden. Typischerweise ist die Zusammensetzung des Katalysators

derartig, dass der Inhalt (berechnet als Element) im Bereich von etwa 0,1 bis 10 Gew.-% liegt. Bestimmte Mengen an organischem Komplexbildner, funktionalisiertem Polymer und Wasser liegen im Allgemeinen, zusätzlich zu dem Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysator selbst, auch vor, wobei die relativen Verhältnisse dieser Komponenten typischerweise denen ähnlich sind, die in Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysatoren gefunden werden, die gemäß dem Stand der Technik beschrieben werden (einschließlich der darin aufgeführten Patente). Wie oben diskutiert wurde, können variierende Mengen an Metallsalz (z.B. Zinkchlorid) auch vorliegen.

[0024] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele

[0025] Die relative Aktivität jeder der Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysatoren, die hierin beschrieben werden, wurde durch Berechnung einer scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten (K_{app}) für die Propylenoxid-Polymerisation bestimmt. Die zur Berechnung verwendete Methode umfasst das Kontrollieren des Abfallens des Propylenoxid-Partialdrucks während der Auskoch- oder Einweichperiode eines diskontinuierlichen Polymerisationsversuchs (d.h. die Zeitspanne nach der die schrittweise Propylenoxid-Zugabe zur Reaktionsmischung beendet ist), und bei derselben wird angenommen, dass eine schnelle Gleichgewichtseinstellung des nicht umgesetzten Propylenoxids zwischen der Flüssigkeitsphase und der Dampfphase in Bezug auf die Polymerisation erfolgt. Wenn der natürliche Logarithmus der Propylenoxid-Konzentration (Partialdruck) gegen die Zeit aufgetragen wird, wird eine gerade Linie erhalten. Dies weist darauf hin, dass der Propylenoxid-Verbrauch in Bezug auf die Propylenoxid-Konzentration erster Ordnung ist. Die Steigung der geraden Linie ist die scheinbare Geschwindigkeitskonstante K_{app} , die durch die Gleichung $K_{app} = K[cat]^n$ mit der Zeit-Geschwindigkeitskonstanten K in Beziehung gesetzt werden sollte. Der Ausdruck cat^* stellt die tatsächliche Konzentration der aktiven Katalysator-Zentren dar, die nicht mit der Katalysator-Konzentration identisch sein kann.

Beispiel 1

[0026] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung eines Calciumchlorid-modifizierten Zinkhexacyanocobaltat-Komplex-Katalysators gemäß der Erfindung.

[0027] Ein 3-l-Kessel, der mit Prallblechen, Impeller und einem Heizmantel versehen ist, wird mit 472,77 g deionisiertem Wasser beschickt. Die Rührgeschwindigkeit des Impellers wird auf 150 U/min eingestellt. Calciumchlorid-Dihydrat (163,74 g), das von Aldrich Chemical Company (98 % Reinheit und hö-

her) erhalten wird, wird zugegeben, anschließend erfolgt die Zugabe von 230,23 g deionisiertem Wasser, um die Kesselwände so zu waschen, dass sie von irgendwelchem restlichen Calciumchlorid-Dihydrat frei sind. Zinkchlorid (9,24 g), das von Aldrich Chemical Company (98 % Reinheit und höher) erhalten wird, wird dann zugegeben, und die Kesselwände werden wieder mit 346,02 g deionisiertem Wasser gewaschen. Nach dem Erhöhen der Rührgeschwindigkeit auf 200 U/min werden 165,45 g tert-Butylalkohol in den Kessel gegeben.

[0028] Die folgende Mischung wird separat hergestellt. Ein 1-l-Becherglas wird mit 193,4 g deionisiertem Wasser beschickt. Während die Inhaltsstoffe des Becherglases unter Verwendung eines Poly(perfluorethylen)-beschichteten Rührstabs schonend vermischt werden, werden 160,0 g Calciumchlorid-Dihydrat zugegeben, was einen Temperaturanstieg des Wassers auf 47 °C zur Folge hat. Während bei 50–60 °C gerührt wird, werden 0,3007 g Calciumoxid (Aldrich, 99,9 %) zugegeben. Die Mischung wird während einer Zeitspanne von 80 Minuten gerührt, wobei auf 31 °C gekühlt wird. Danach werden 232,2 g deionisiertes Wasser und 14,80 g Kaliumhexacyanocobaltat zugegeben, um eine klare, hellgelbe Mischung zu ergeben.

[0029] Die Inhaltsstoffe des 3-l-Kessels werden auf 50 °C erwärmt und mit einer Geschwindigkeit von 400 U/min gerührt. Es beginnt das Beschicken des Kessels mit der Kaliumhexacyanocobaltat-Lösung unter Verwendung einer Spritzenpumpe mit einer Rate von 5 g/min. Nachdem die Zugabe vervollständigt ist, wird das Vermischen der Inhaltsstoffe des Kessels weitere 20 Minuten lang fortgesetzt.

[0030] In einem Kunststoffbecher, der einen Poly(perfluorethylen)-beschichteten Rührstab enthält, wurde eine Lösung von 15,80 g Polypropylen glycoldiol einer Molmasse von 1000, 4,00 g tert-Butylalkohol und 62,00 g deionisiertem Wasser hergestellt. Nach einem dreiminütigen starken Rühren wird diese Lösung zu den Inhaltsstoffen des Kessels gegeben. Nach kurzem Rühren werden die Inhaltsstoffe des Kessels in einen Druckfilter überführt, der ein 5-µm-Filterpapier aufweist, und bei 20 psig filtriert. Die aus dem Filter entfernten Feststoffe (90,6 g) werden in einer vorher vermischten Lösung von 101 g tert-Butylalkohol und 55 g deionisiertem Wasser erneut suspendiert und 10 Minuten lang vermischt, bevor die sich ergebende Suspension in einen 1-l-Rundkolben gegeben wird. Die Suspension wird auf 50 °C erwärmt, und das Vermischen wird danach weitere 60 Minuten fortgesetzt, bevor 2,05 g des Polypropylen glycoldiols einer Molmasse von 1000 zugegeben werden. Nach einem weiteren Vermischen während einer Zeitspanne von 3 Minuten wird die Mischung 3 Minuten lang durch eine Filterpresse bei 20 psig filtriert, was 63,6 g farblose leicht breiige Fest-

stoffe ergibt. Die Feststoffe werden erneut in 144,0 g tert-Butylalkohol suspendiert, 10 Minuten lang vermischt und 60 Minuten lang bei 50 °C erwärmt, bevor 1,01 g des Polypropylen glycoldiols zu der Suspension gegeben werden. Nach kurzem Rühren wird die Suspension durch ein 5-µm-Filterpapier filtriert, um 44,7 g nasse Feststoffe bereitzustellen. Der Calciumchloridmodifizierte Zinkhexacyanocobaltat-Komplex-Katalysator (12,8 g) wird in abschließender Form durch 35stündiges Trocknen der nassen Feststoffe bei 55 °C in einem Vakuumofen erhalten.

[0031] Der Katalysator enthält durch Elementaranalyse 18,7 Gew.-% Zn, 8,80 Gew.-% Co, 10,9 Gew.-% Cl und 4,47 Gew.-% Ca.

Beispiel 2

[0032] Dieses Beispiel zeigt ein alternatives Verfahren zur Herstellung eines Calciumchlorid-modifizierten Zinkhexacyanocobaltat-Komplex-Katalysators gemäß der Erfindung.

[0033] Ein 3-l-Kessel, der mit Prallblechen, Impeller und einem Heizmantel versehen ist, wird mit 638,0 g deionisiertem Wasser beschickt. Die Rührgeschwindigkeit des Impellers wird auf 150 U/min eingestellt. Calciumchlorid-Dihydrat (163,7 g), wird zugegeben, anschließend erfolgt die Zugabe von 65 g deionisiertem Wasser, um die Kesselwände so zu waschen; dass sie von irgendwelchem restlichen Calciumchlorid-Dihydrat frei sind. Zinkchlorid (9,27 g) wird dann zugegeben, und die Kesselwände werden wieder mit 346 g deionisiertem Wasser gewaschen. Nach dem Erhöhen der Rührgeschwindigkeit auf 500 U/min und dem Erhöhen der Temperatur auf 44 °C werden 165,4 g tert-Butylalkohol in den Kessel gegeben.

[0034] Nachdem die Temperatur der Inhaltsstoffe des Kessels wiederum auf 44 °C erhöht wurde, wird eine wässrige Lösung von Kaliumhexacyanocobaltat (14,8 g) in Wasser (232,0 g) unter Verwendung einer Spritzenpumpe mit einer Rate von 4,94 g/min zugegeben.

[0035] Separat dazu wird ein 500-ml-Becherglas mit 193,0 g deionisiertem Wasser beschickt. Während die Inhaltsstoffe des Becherglases mit einem Rührstab gerührt werden, werden 160,18 g Calciumchlorid-Dihydrat allmählich zugegeben. Die Temperatur wird auf 54 °C erhöht, dann werden insgesamt 0,6 g Calciumoxid auf einmal zugegeben. Das Becherglas wird auf 60 °C erwärmt, während es bedeckt ist, bis das gesamte Calciumoxid in Lösung geht, dann wird weitere 20 Minuten lang gerührt, wobei auf 53 °C gekühlt wird.

[0036] Die Calciumchlorid/Calciumoxid-Lösung wird unter Verwendung einer Spritzenpumpe mit einer Zugaberate von 2,94 g/min in den Kessel gegeben. So-

bald die Zugabe vervollständigt ist (100 Minuten) wird das Vermischen weitere 20 Minuten lang bei 50 °C fortgesetzt.

[0037] Eine Lösung von 15,88 g des Polypropylen-glycoldiols einer Molmasse von 1000, 4,00 g tert-Butylalkohol und 62,2 g deionisiertes Wasser wird danach zu den Kessel-Inhaltsstoffen gegeben. Nach kurzem Vermischen werden die Kessel-Inhaltsstoffe durch ein 5-µm-Filterpapier filtriert (20 psig N₂). Der so erhaltene Filterkuchen wird erneut in einer Lösung von 101 g tert-Butylalkohol und 55 g deionisiertem Wasser suspendiert und das Rühren wird 10 Minuten lang fortgesetzt, bevor die Inhaltsstoffe in einen 1-l-Rundkolben überführt werden und mit 300 U/min vermischt werden, während auf 50 °C erwärmt wird. Nach 60 Minuten werden 2,03 g des Polypropylen-glycoldiols einer Molmasse von 1000 in den Kolben gegeben und kurz vermischt, bevor erneut durch ein 5-µm-Filterpapier filtriert (20 psig N₂) wird. Der sich ergebende Filterkuchen (33,6 g) wird erneut in 144,0 g tert-Butylalkohol suspendiert und 10 Minuten lang vermischt, bevor er in einen 1-l-Rundkolben überführt wird. Die Suspension wurde 65 Minuten lang auf 50 °C erwärmt, während mit 300 U/min gerührt wurde. Nach der Zugabe von 1,01 g Polypropylen-glycoldiol und kurzem Vermischen wird die Suspension erneut filtriert (5-µm-Filterpapier, 20 psig N₂). Der Filterkuchen wird über Nacht in einem Vakuumofen von 55 °C getrocknet, um 12,3 g des fertigen, Calciumchloridmodifizierten Zinkhexacyanocobaltat-Komplex-Katalysators zu ergeben. Die Element-Zusammensetzung des Katalysators durch Analyse ist 24,4 Gew.-% Zn, 11,40 Gew.-% Co, 2,80 Gew.-% Cl und 0,62 Gew.-% Ca.

Beispiel 3

[0038] Dieses Beispiel zeigt die Polymerisation von Propylenoxid unter Verwendung des Calciumchlorid-modifizierten Zinkhexacyanocobaltat-Komplex-Katalysators, der im Beispiel 1 hergestellt wurde. Die Polymerisation wird durchgeführt, indem man einen Rührdruckreaktor mit 680 g eines propoxylierten Glycerin-Starters (Hydroxylzahl = 240 mg KOH/g) und 0,071 g des Katalysators beschickt, unter einem Stickstoff-Schutzgas auf 130 °C erwärmt und insgesamt 5029 g Propylenoxid während einer Zeitspanne von etwa 4 Stunden mit einer durchschnittlichen Beschickungsrate von 20,3 g/min zugeibt. Die abschließende Konzentration des Katalysators ist 12,4 ppm. Die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit (K_{app}) ist 1,19. Das dabei erhaltene Polyetherpolyoltriol hat eine Hydroxylzahl von 27,9 mg KOH/g, einen Nichtsättigungsgehalt von 0,0081 Milliäquivalenten/g und eine Viskosität von 1600 cSt bei 25 °C.

Beispiel 4

[0039] Die Polymerisation des Beispiels 3 wird wie-

derholt, es werden aber 0,143 g (25,0 ppm der abschließenden Katalysator-Konzentration) des im Beispiel 2 hergestellten Calciumchlorid-modifizierten Zinkhexacyanocobaltat-Komplex-Katalysators verwendet. Insgesamt werden 5030 g Propylenoxid mit einer durchschnittlichen Beschickungsrate von 19,2 g/min während einer Zeitspanne von 4,5 Stunden zugegeben, um ein Polyetherpolyoltriol mit einer Hydroxylzahl von 27,9 mg KOH/g, einem Nichtsättigungsgehalt von 0,0045 Milliäquivalenten/g und einer Viskosität von 1509 cSt bei 25 °C zu erhalten. Die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit (K_{app}) ist 1,779 min⁻¹.

Beispiel 5

[0040] Die Arbeitsweise des Beispiels 4 wird wiederholt, man verwendet aber 0,071 g Katalysator (abschließende Katalysator-Konzentration: 12,4 ppm). Insgesamt werden 5031 g Propylenoxid mit einer durchschnittlichen Beschickungsrate von 21,5 g/min während einer Zeitspanne von 4 Stunden zugegeben, um ein Polyetherpolyoltriol mit einer Hydroxylzahl von 27,9 mg KOH/g, einer Viskosität von 1746 cSt bei 25 °C und einem Nichtsättigungswert von 0,0063 Milliäquivalenten/g zu erhalten. Die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit (K_{app}) ist 1,210 min⁻¹.

Patentansprüche

1. Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysator, umfassend ein Doppelmetallcyanid, einen organischen Komplexbildner und ein funktionalisiertes Polymer oder dessen wasserlösliches Salz, und wobei der Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysator mit einer Calcium-Verbindung, die frei von Cyanid ist, modifiziert wird.
2. Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysator gemäß Anspruch 1, wobei das Doppelmetallcyanid Zinkhexacyanocobaltat ist.
3. Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysator gemäß Anspruch 1, wobei der organische Komplexbildner aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ethern, Alkoholen und Mischungen derselben besteht.
4. Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysator gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Calcium-Verbindung ein Halogenid umfasst.
5. Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysator gemäß Anspruch 4, wobei die Calcium-Verbindung Calciumchlorid umfasst.
6. Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysator gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysator 0,1 bis 10 Gew.-% Calcium umfasst.

7. Zinkhexacyanocobaltat-Komplex-Katalysator gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der organische Komplexbildner einen wasserlöslichen aliphatischen Alkohol umfasst.

8. Zinkhexacyanocobaltat-Komplex-Katalysator gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das funktionalisierte Polymer ein Polyetherpolyol ist.

9. Verfahren zur Herstellung des Doppelmetallcyanid-Komplex-Katalysators gemäß Anspruch 1, wobei das Verfahren die Umsetzung eines Metallsalzes mit einem Metallcyanidsalz in Gegenwart einer Calcium-Verbindung, die frei von Cyanid ist, umfasst.

10. Verwendung des Katalysators gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch die Polymerisation von Epoxiden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen