

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 65/26, 65/10, B01J 27/26		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/68295
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. November 2000 (16.11.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03619			(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Internationales Anmeldedatum: 20. April 2000 (20.04.00)			
(30) Prioritätsdaten: 199 20 552.3 5. Mai 1999 (05.05.99) DE 199 24 672.6 28. Mai 1999 (28.05.99) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): OOMS, Pieter [NL/DE]; Doerperhofstr. 16, D-47800 Krefeld (DE). HOFMAN, Jörg [DE/DE]; Oldenburger Weg 10, D-47829 Krefeld (DE). GUPTA, Pramond [DE/DE]; Langemarkstr. 27, D-50181 Bedburg (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).			

(54) Title: DOUBLE METAL CYANIDE CATALYSTS FOR THE PRODUCTION OF POLYETHER POLYOLS

(54) Bezeichnung: DOPPELMETALLCYANID-KATALYSATOREN FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYETHERPOLYOLEN

(57) Abstract

The invention relates to double metal cyanide catalysts(DMC) for the production of polyether polyols by polyaddition of alkylene oxides to active starter compounds with hydrogen atoms, whereby the catalyst contains a) double metal cyanide compounds, b) of c) various organic complex ligands and c) α,β unsaturated carboxylic acid esters. The activity of the inventive catalysts in the production of polyether polyols is increased substantially.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen, wobei der Katalysator: a) Doppelmetallcyanid-Verbindungen; b) von c) verschiedene organische Komplexliganden und c) α,β -ungesättigte Carbonsäureester enthält. Die erfindungsgemässen Katalysatoren besitzen bei der Polyetherpolyol-Herstellung stark erhöhte Aktivität.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

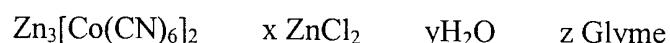
Doppelmetallcyanid-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen

Die Erfindung betrifft neue Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen sind bekannt (siehe z.B. US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 und US-A 5 158 922).

Der Einsatz dieser DMC-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen bewirkt insbesondere eine Reduzierung des Anteils an monofunktionellen Polyethern mit endständigen Doppelbindungen, sogenannten Monoolen, im Vergleich zu der konventionellen Herstellung von Polyetherpolyolen mittels Alkali-Katalysatoren, wie Alkalihydroxiden. Die so erhaltenen Polyetherpolyole können zu hochwertigen Polyurethanen (z.B. Elastomere, Schäume, Beschichtungen) verarbeitet werden. DMC-Katalysatoren werden gewöhnlich erhalten, indem man eine wäßrige Lösung eines Metallsalzes mit der wäßrigen Lösung eines Metallcyanidsalzes in Gegenwart eines organischen Komplexliganden, z.B. eines Ethers, umsetzt. In einer typischen Katalysatorpräparation werden beispielsweise wäßrige Lösungen von Zinkchlorid (im Überschuß) und Kaliumhexacyanocobaltat gemischt und anschließend Dimethoxyethan (Glyme) zur gebildeten Suspension gegeben. Nach Filtration und Waschen des Katalysators mit wäßriger Glyme-Lösung wird ein aktiver Katalysator der allgemeinen Formel

25



erhalten (siehe z.B. EP-A 700 949).

30 Aus JP-A 4 145 123, US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708 und WO 97/40086 sind DMC-Katalysatoren bekannt, die durch Einsatz von tert.-

5 Butanol als organischem Komplexliganden (allein oder in Kombination mit einem Polyether (EP-A 700 949, EP-A 761 708, WO 97/40086)) den Anteil an monofunktionellen Polyethern mit endständigen Doppelbindungen bei der Herstellung von Polyetherpolyolen weiter reduzieren. Darüber hinaus wird durch den Einsatz dieser DMC-Katalysatoren die Induktionszeit bei der Polyadditionsreaktion der Alkylenoxide mit entsprechenden Starterverbindungen reduziert und die Katalysatoraktivität erhöht.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, weiter verbesserte DMC-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden an entsprechende Starterverbindungen zur Verfügung zu stellen, die eine im Hinblick auf die bislang bekannten Katalysatortypen erhöhte Katalysatoraktivität aufweisen. Dies führt durch Verkürzung der Alkoxylierungszeiten zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit des Herstellprozesses von Polyetherpolyolen. Idealerweise kann durch die erhöhte Aktivität der Katalysator 15 dann in so geringen Konzentrationen (25 ppm oder weniger) eingesetzt werden, daß die sehr aufwendige Katalysatorabtrennung aus dem Produkt nicht mehr notwendig ist, und das Produkt direkt zur Polyurethan-Herstellung verwendet werden kann.

20 Überraschend wurde jetzt gefunden, daß DMC-Katalysatoren, die einen α,β -ungesättigten Carbonsäureester als Komplexliganden enthalten, bei der Polyetherpolyol-Herstellung stark erhöhte Aktivität besitzen.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator, enthaltend

- 30 a) eine oder mehrere, vorzugsweise eine Doppelmetallcyanid-Verbindung,
- b) einen oder mehrere, vorzugsweise einen, von c) verschiedenen organischen Komplexliganden, und
- c) einen oder mehrere, vorzugsweise einen, α,β -ungesättigte(n) Carbonsäureester

In dem erfindungsgemäßen Katalysator können gegebenenfalls d) Wasser, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und/oder e) eines oder mehrere wasserlösliche Metallsalze, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der Formel (I) $M(X)_n$ aus der Herstellung der Doppelmetallcyanidverbindungen a) enthalten sein. In Formel (I) wird M ausgewählt aus den Metallen 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) und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). X sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich und ein Anion, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

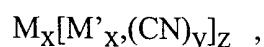
Die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren enthaltenen Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) sind die Reaktionsprodukte wasserlöslicher Metallsalze und wasserlöslicher Metallcyanidsalze.

Zur Herstellung von Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) geeignete wasserlösliche Metallsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (I) $M(X)_n$, wobei M ausgewählt wird aus den Metallen 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) und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). Die Anionen X sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich und werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallsalze sind Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinknitrat, Eisen(II)sulfat, Eisen(II)-bromid, Eisen(II)chlorid, Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)thiocyanat, Nickel(II)chlorid und Nickel(II)nitrat. Es können auch Mischungen verschiedener wasserlöslicher Metallsalze eingesetzt werden.

Zur Herstellung von Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) geeignete wasserlösliche Metallcyanidsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (II) $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$, wobei M' ausgewählt wird aus den Metallen Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II),
5 Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) und V(V). Besonders bevorzugt wird M' ausgewählt aus den Metallen Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) und Ni(II). Das wasserlösliche Metallcyanidsalz kann eines oder mehrere dieser Metalle enthalten. Die Kationen Y sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und werden ausgewählt aus der Alkalimetallionen und Erdalkalimetallionen umfassenden Gruppe. Die Anionen A sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und werden ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Sowohl a als auch b und c sind ganzzahlig, wobei die Werte für a , b und c so gewählt sind, daß die Elektroneutralität des Metallcyanidsalzes gegeben ist; a ist vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4; b ist vorzugsweise 4, 5 oder 6; 10 c besitzt bevorzugt den Wert 0. Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallcyanidsalze sind Kaliumhexacyanocobaltat(III), Kaliumhexacyanoferrat(II), Kaliumhexacyanoferrat(III), Calciumhexacyanocobaltat(III) und Lithiumhexacyanocobaltat(III).
15

20 Bevorzugte Doppelmetallcyanid-Verbindungen a), die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten sind, sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



25 worin M wie in Formel (I) und

M' wie in Formel (II) definiert ist, und

x, x', y und z ganzzahlig und so gewählt sind, daß die Elektroneutralität der Doppel-

30 metallcyanidverbindung gegeben ist.

Vorzugsweise ist

$x = 3, x' = 1, y = 6$ und $z = 2$,

5 $M = \text{Zn(II), Fe(II), Co(II) oder Ni(II)}$ und

$M' = \text{Co(III), Fe(III), Cr(III) oder Ir(III)}$.

10 Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanidverbindungen a) sind Zinkhexacyanocobaltat(III), Zinkhexacyanoiridat(III), Zinkhexacyanoferat(III) und Cobalt(II)hexacyanocobaltat(III). Weitere Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanid-Verbindungen sind z.B. US-A 5 158 922 zu entnehmen. Besonders bevorzugt verwendet wird Zinkhexacyanocobaltat(III).

15 Die in den erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthaltenen organischen Komplexliganden b) sind im Prinzip bekannt und ausführlich im Stand der Technik beschrieben (beispielsweise in US-A 5 158 922, US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP-A 4 145 123, US-A 5 470 813, EP-A 743 093 und WO 97/40086). Bevorzugte organische Komplexliganden sind wasserlösliche, organische Verbindungen mit Heteroatomen, wie Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel, die mit der Doppelmetallcyanid-Verbindung a) Komplexe bilden können. Geeignete organische Komplexliganden sind z.B. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Ester, Amide, Harnstoffe, Nitrile, Sulfide und deren Mischungen. Bevorzugte organische Komplexliganden sind wasserlösliche aliphatische Alkohole, wie Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek.-Butanol und tert.-Butanol. Besonders bevorzugt ist tert.-Butanol.

25 Der organische Komplexligand wird entweder während der Katalysatorpräparation zugegeben oder unmittelbar nach der Ausfällung der Doppelmetallcyanidverbindung a). Gewöhnlich wird der organische Komplexligand im Überschuß eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten die Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) in Mengen von 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, und die organischen Komplexliganden b) in Mengen von 0,5 bis 30, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators. Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten üblicherweise 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, an α,β -ungesättigtem Carbonsäureester c).

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete α,β -ungesättigte Carbonsäureester c) sind z.B. Mono-, Di-, Tri- oder Polyester von Acrylsäure und Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxy carbonyl- und Alkoxy carbonyl alkylacrylsäuren mit Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen oder Polyetherpolyolen.

Als Alkoholkomponente geeignet sind ein-, zwei-, drei- oder mehrwertige Aryl-, Aralkyl-, Alkoxyalkyl- und Alkylalkohole mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 24 C-Atomen, besonders bevorzugt 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Aralkyl-, Alkoxyalkyl- und Alkylalkohole, besonders bevorzugt Alkoxyalkyl- und Alkylalkohole.

Weiterhin geeignet als Alkoholkomponente sind Polyalkylenglykole und Polyalkylenglykolether, bevorzugt Polypropylenglykole und Polyethylenglykole oder deren Ether mit Molekulargewichten von 200 bis 10000, bevorzugt 300 bis 9000, besonders bevorzugt 400 bis 8000.

Als α,β -ungesättigte Carbonsäuren kommen Acrylsäure und Alkyl-, Alkoxy- und Alkoxy carbonyl alkylacrylsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen wie 2-Methylacrylsäure (Methacrylsäure), 3-Methylacrylsäure (Crotonsäure), trans-2,3-Dimethylacrylsäure (Tiglinsäure), 3,3-Dimethylacrylsäure (Seneciosäure) oder 3-Methoxyacrylsäure, bevorzugt Acrylsäure, 2-Methylacrylsäure, 3-Methylacrylsäure und 3-Methoxyacrylsäure, besonders bevorzugt Acrylsäure und 2-Methylacrylsäure in Frage.

Die zur Herstellung der erfundungsgemäßen Katalysatoren eingesetzten α,β -ungesättigten Carbonsäureester werden in der Regel durch Veresterung von Mono-, Di-, Tri-, Tetra- oder Polyhydroxyverbindungen mit 1 bis 30 C-Atomen wie Methanol, Ethanol, Ethandiol (Ethylenglykol), 1-Propanol, 2-Propanol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2,3-Propantriol (Glycerin), Butanol, 2-Butanol, i-Butanol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2,3-Butantriol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1-Nonanol, 1-Dekanol, 1-Dodekanol, 1-Tridekanol, 1-Tetradekanol, 1-Hexadekanol, 1-Heptadekanol, 9-Oktadekanol, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan, Pentaerythrit, Methoxymethanol, Ethoxymethanol, Propoxymethanol, Butoxymethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol, 2-Butoxyethanol, Hydroxyessigsäuremethylester, Hydroxyessigsäureethylester, Hydroxyessigsäurepropylester, Hydroxypropionsäuremethylester, Hydroxypropionsäureethylester, Hydroxypropionsäurepropylester oder Polyetherpolyolen wie Polyethylenglykolen und Polypropylenglykolen mit den entsprechenden α,β -ungesättigten Carbonsäuren gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren erhalten.

Bevorzugt sind Mono-, Di- und Triester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,3-Propantriol (Glycerin), 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan-ethoxylaten, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan-propoxylaten, Polyethylenglykolen und Polypropylenglykolen.

Besonders bevorzugte α,β -ungesättigte Carbonsäureester sind Polyethylenglykolacrylsäureester, Polyethylenglykoldiacrylsäureester, Polyethylenglykolmethacrylsäureester, Polyethylenglykoldimethacrylsäureester, Polypropylenglykolacrylsäureester, Polypropylenglykoldiacrylsäureester, Polypropylenglykolmethacrylsäureester, Polypropylenglykoldimethacrylsäureester, 1,2,3-Propantrioldiacrylsäureester, 1,2,3-Propantrioldimethacrylsäureester, 1,2,3-Propantrioleiacrylsäureester, 1,2,3-Propantriol-1,3-(2-hydroxypropoxyl)diacrylsäureester, 1,2,3-Propantriol-propoxylat-triacrylsäureester, 1,4-Butandiolacrylsäureester, 1,4-Butandioldimethacrylsäureester, 1,6-Hexandioldiacrylsäureester, 2-Hydroxypropylmethacryl-

säureester, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propantriacrylsäureester, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-ethoxylat-triacrylsäureester, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-ethoxylat-trimethacrylsäureester, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-propoxylat-triacrylsäureester oder 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-propoxylat-trimethacrylsäureester.

5

Methoden zur Herstellung von α,β -ungesättigten Carbonsäureestern sind allgemein gut bekannt und beispielsweise ausführlich beschrieben in „Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology“, Band 1, 4. Auflage, 1991, S. 291ff.; „Römpf:

10 Lexikon Chemie“, Band I, 10. Auflage, Stuttgart/New York 1996, S. 49, Band 4, 10. Auflage, Stuttgart/New York 1998, S. 2629ff.; „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Band A1, 5. Auflage, 1995, S. 161ff.

15 Es können auch beliebige Mischungen der vorgenannten α,β -ungesättigten Carbonsäureester eingesetzt werden.

Die Analyse der Katalysatorzusammensetzung erfolgt üblicherweise mittels Elementaranalyse, Thermogravimetrie oder extraktiver Entfernung des Anteils an α,β -ungesättigtem Carbonsäureester mit anschließender gravimetrischer Bestimmung.

20

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können kristallin, teilkristallin oder amorph sein. Die Analyse der Kristallinität erfolgt üblicherweise durch Pulverröntgendiffraktometrie.

25

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Katalysatoren enthaltend

a) Zinkhexacyanocobaltat (III),

b) tert.-Butanol und

30

c) einen α,β -ungesättigten Carbonsäureester

Die Herstellung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren erfolgt üblicherweise in wässriger Lösung durch Umsetzung von α) Metallsalzen, insbesondere der Formel (I) mit Metallcyanidsalzen insbesondere der Formel (II) β) von organischen Komplexliganden b), die von α,β -ungesättigtem Carbonsäureester verschieden sind und γ) α,β -ungesättigtem Carbonsäureester.

Bevorzugt werden dabei zunächst die wässrigen Lösungen des Metallsalzes (z.B. Zinkchlorid, eingesetzt im stöchiometrischen Überschuß (mindestens 50 Mol-% bezogen auf das Metallcyanidsalz)) und des Metallcyanidsalzes (z.B. Kaliumhexacyanocobaltat) in Gegenwart des organischen Komplexliganden b) (z.B. tert.-Butanol) umgesetzt, wobei sich eine Suspension bildet, die die Doppelmetallcyanid-Verbindung a) (z.B. Zinkhexacyanocobaltat), Wasser d), überschüssiges Metallsalz e), und den organischen Komplexliganden b) enthält.

15

Der organische Komplexligand b) kann dabei in der wässrigen Lösung des Metallsalzes und/oder des Metallcyanidsalzes vorhanden sein, oder er wird der nach Auffällung der Doppelmetallcyanid-Verbindung a) erhaltenen Suspension unmittelbar zugegeben. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die wässrigen Lösungen und den organischen Komplexliganden b) unter starkem Rühren zu vermischen. Die gebildete Suspension wird üblicherweise anschließend mit dem α,β -ungesättigten Carbonsäureester c) behandelt. Der α,β -ungesättigten Carbonsäureester c) wird dabei bevorzugt in einer Mischung mit Wasser und organischem Komplexliganden b) eingesetzt.

25

Anschließend erfolgt die Isolierung des Katalysators aus der Suspension durch bekannte Techniken, wie Zentrifugation oder Filtration. In einer bevorzugten Ausführungsvariante wird der isolierte Katalysator anschließend mit einer wässrigen Lösung des organischen Komplexliganden b) gewaschen (z.B. durch Resuspendieren und anschließende erneute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation). Auf diese Weise können zum Beispiel wasserlösliche Nebenprodukte, wie Kaliumchlorid, aus dem erfindungsgemäßen Katalysator entfernt werden.

Bevorzugt liegt die Menge des organischen Komplexliganden b) in der wäßrigen Waschlösung zwischen 40 und 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung. Weiterhin ist es vorteilhaft, der wäßrigen Waschlösung etwas α,β -ungesättigten Carbonsäureester, bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung, zuzufügen.

10 Außerdem ist es vorteilhaft, den Katalysator mehr als einmal zu waschen. Hierzu kann z.B. der erste Waschvorgang wiederholt werden. Bevorzugt ist es aber, für weitere Waschvorgänge nicht wäßrige Lösungen zu verwenden, z.B. eine Mischung aus organischem Komplexliganden und dem α,β -ungesättigten Carbonsäureester.

15 Der gewaschene Katalysator wird anschließend, gegebenenfalls nach Pulversierung, bei Temperaturen von im allgemeinen 20 - 100°C und bei Drücken von im allgemeinen 0,1 mbar bis Normaldruck (1013 mbar) getrocknet.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren in einem Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

25 Als Alkylenoxide kommen bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid sowie deren Mischungen zum Einsatz. Der Aufbau der Polyetherketten durch Alkoxylierung kann z.B. nur mit einem monomeren Epoxid durchgeführt werden oder auch statistisch oder blockweise mit 2 oder 3 unterschiedlichen monomeren Epoxiden erfolgen. Näheres ist "Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie", Band A21, 1992, S. 670f zu entnehmen.

30 Als aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen werden vorzugsweise Verbindungen mit (zahlenmittleren) Molekulargewichten von 18 bis 2.000 und 1 bis 8 Hydroxylgruppen eingesetzt. Beispielhaft seien genannt: Ethylenglykol, Diethylen-

glykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Hexamethyleneglykol, Bisphenol A, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Rohrzucker, abgebaute Stärke oder Wasser.

5 Vorteilhafterweise werden solche aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen eingesetzt, die z.B. durch konventionelle Alkalikatalyse aus den zuvor genannten niedermolekularen Startern hergestellt wurden und oligomere Alkoxylierungsprodukte darstellen mit (zahlenmittleren) Molekulargewichten von 200 bis 2000.

10 Die durch die erfindungsgemäßen Katalysatoren katalysierte Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 40 bis 180°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 50 bis 150°C. Die Reaktion kann bei Gesamtdrücken von 0,001 bis 20 bar durchgeführt werden. Die Polyaddition kann in Substanz oder einem inerten, organischen Lösungsmittel, wie Toluol und/oder THF, durchgeführt werden. Die Menge an Lösungsmittel beträgt üblicherweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

15 20 Die Katalysatorkonzentration wird so gewählt, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine gute Beherrschung der Polyadditionsreaktion möglich ist. Die Katalysatorkonzentration liegt im allgemeinen im Bereich von 0,0005 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,001 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 0,0025 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

25 30 Die (zahlenmittleren) Molekulargewichte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetherpolyole liegen im Bereich von 500 bis 100.000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 1.000 bis 50.000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 2.000 bis 20.000 g/mol.

Die Polyaddition kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, z.B. in einem Batch- oder im Semibatchverfahren durchgeführt werden.

- 5 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können wegen ihrer deutlich erhöhten Aktivität in sehr niedrigen Konzentrationen eingesetzt werden (25 ppm und weniger, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols). Werden die in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatoren hergestellten Polyetherpolyole zur Herstellung von Polyurethanen verwendet (Kunststoffhandbuch, Bd. 7, Polyurethane, 10 3. Aufl. 1993, S. 25-32 und 57-67), kann auf eine Entfernung des Katalysators aus dem Polyetherpolyol verzichtet werden, ohne daß die Produktqualitäten des erhaltenen Polyurethans nachteilig beeinflußt werden.

Beispiele**Katalysatorpräparation**

5 **Beispiel A** Herstellung eines DMC-Katalysators mit Polyethylenglykoldiacrylsäureester (Katalysator A).

Zu einer Lösung aus 4 g (12 mmol) Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24.000 U/min) eine Lösung aus 12,5 g (91,5 mmol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24.000 U/min). Dann wird eine Mischung aus 1 g Polyethylenglykoldiacrylsäureester (Sigma Aldrich Chemie GmbH, D-89552 Steinheim) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 575, 1 g tert.-Butanol und 100 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (1.000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-Butanol, 30 g destilliertem Wasser und 1 g des obigen Polyethylenglykoldiacrylsäureesters gerührt (10.000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 100 g tert.-Butanol und 0,5 g des obigen Polyethylenglykoldiacrylsäureesters gerührt (10.000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,4 g

25

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 10,9 Gew.-%, Zink = 22,8 Gew.-%, tert.-Butanol = 6,2 Gew.-%, Polyethylenglykoldiacrylsäureester = 19,5 Gew.-%

Beispiel B Herstellung eines DMC-Katalysators mit Polyethylenglykoldimethacrylsäureester (Katalysator B).

Es wurde verfahren wie in Beispiel A, jedoch wurde ein Polyethylenglykoldimethacrylsäureester mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 875 (Sigma Aldrich Chemie GmbH, D-89552 Steinheim) anstelle des Polyethylenglykoldiacrylsäureesters aus Beispiel A eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,4 g

10

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 11,2 Gew.-%, Zink = 24,3 Gew.-%, tert.-Butanol = 4,9 Gew.-%, eines Polyethylenglykoldimethacrylsäureester = 18,5 Gew.-%

15

Beispiel C Herstellung eines DMC-Katalysators mit Polypropylenglykolmethacrylsäureester (Katalysator C).

Es wurde verfahren wie in Beispiel A, jedoch wurde ein Polypropylenglykolmethacrylsäureester mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 375 (Sigma Aldrich Chemie GmbH, D-89552 Steinheim) anstelle des Polyethylenglykoldiacrylsäureesters aus Beispiel A eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 6,2 g

25

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 10,2 Gew.-%, Zink = 23,9 Gew.-%, tert.-Butanol = 6,6 Gew.-%, Polypropylenglykolmethacrylsäureester = 20,6 Gew.-%

Beispiel D Herstellung eines DMC-Katalysators mit 1,6-Hexandiol-dimethacrylsäureester (Katalysator D)

Es wurde verfahren wie in Beispiel A, jedoch wurde 1,6-Hexandiol-dimethacrylsäureester anstelle des Polyethylenglykoldiacrylsäureesters aus Beispiel A eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,5 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 10,0 Gew.-%, Zink = 23,3 Gew.-%, tert.-Butanol = 10,2 Gew.-%, 1,6-Hexandoldimethacrylsäureester = 15,5 Gew.-%

Beispiel E Herstellung eines DMC-Katalysators mit 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-triacrylsäureester (Katalysator E)

Es wurde verfahren wie in Beispiel A, jedoch wurde 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-triacrylsäureester anstelle des Polyethylenglykoldiacrylsäureesters aus Beispiel A eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,0 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 11,8 Gew.-%, Zink = 27,7 Gew.-%, tert.-Butanol = 11,8 Gew.-%, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propantriacrylsäureester = 2,4 Gew.-%

Beispiel F Herstellung eines DMC-Katalysators mit 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-ethoxylat-triacrylsäureester (Katalysator F)

Es wurde verfahren wie in Beispiel A, jedoch wurde 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-ethoxylat(14/3 EO/OH)-triacrylsäureester mit einem zahlenmittleren Mole-

kulargewicht von ca. 912 (Sigma Aldrich Chemie GmbH, D-89552 Steinheim) anstelle des Polyethylenglykoldiacrylsäureesters aus Beispiel A eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 6,1 g

5

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 10,9 Gew.-%, Zink = 24,9 Gew.-%, tert.-Butanol = 5,1 Gew.-%, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)propan-ethoxylat (14/3 EO/OH)-triacrylsäureester = 5,7 Gew.-%

10 **Beispiel G** Herstellung eines DMC-Katalysators mit 2-Hydroxypropylmethacrylat (Katalysator G)

Es wurde verfahren wie in Beispiel A, jedoch wurde 2-Hydroxypropylmethacrylat anstelle des Polyethylenglykoldiacrylsäureesters aus Beispiel A eingesetzt.

15

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 4,9 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 12,4 Gew.-%, Zink = 24,8 Gew.-%, tert.-Butanol = 11,7 Gew.-%,

20 2-Hydroxypropylmethacrylat = 9,1 Gew.-%

Beispiel H (Vergleich) Herstellung eines DMC-Katalysators ohne α,β -ungesättigten Carbonsäureester (Katalysator H, Synthese gemäß JP-A 4 145 123)

25

Zu einer Lösung aus 4 g (12 mmol) Kaliumhexacyanocobaltat in 75 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24.000 U/min) eine Lösung aus 10 g (73,3 mmol) Zinkchlorid in 15 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24.000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit 125 g einer Mischung

30

aus tert.-Butanol und destilliertem Wasser (70/30; w/w) gerührt (10.000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit 125 g tert.-Butanol gerührt (10.000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 3,08 g

Elementaranalyse:

Cobalt = 13,6 Gew.-%, Zink = 27,4 Gew.-%, tert.-Butanol = 14,2 Gew.-%,

10

Herstellung von Polyetherpolyolen

Allgemeine Durchführung

15 In einem 500 ml Druckreaktor werden 50 g Polypropylenglykol-Starter (Zahlenmittleres Molekulargewicht 1.000 g/mol) und 4-5 mg Katalysator (25 ppm, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols) unter Schutzgas (Argon) vorgelegt und unter Rühren auf 105°C aufgeheizt. Anschließend wird Propylenoxid (ca. 5 g) auf einmal zudosiert, bis der Gesamtdruck auf 2,5 bar angestiegen ist.
20 Weiteres Propylenoxid wird erst dann wieder zudosiert, wenn ein beschleunigter Druckabfall im Reaktor beobachtet wird. Dieser beschleunigte Druckabfall zeigt an, daß der Katalysator aktiviert ist. Anschließend wird das restliche Propylenoxid (145 g) kontinuierlich bei einem konstanten Gesamtdruck von 2,5 bar zudosiert. Nach vollständiger Propylenoxid-Dosierung und 2 Stunden Nachreaktionszeit bei
25 105°C werden flüchtige Anteile bei 90°C (1 mbar) abdestilliert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die erhaltenen Polyetherpolyole wurden durch Ermittlung der OH-Zahlen, der Doppelbindungsgehalte und der Viskositäten charakterisiert.

30

Der Reaktionsverlauf wurde anhand von Zeit-Umsatz-Kurven (Propylenoxid-Verbrauch [g] vs. Reaktionszeit [min]) verfolgt. Aus dem Schnittpunkt der Tangente an den steilsten Punkt der Zeit-Umsatz-Kurve mit der verlängerten Basislinie der Kurve wurde die Induktionszeit bestimmt. Die für die Katalysatoraktivität maßgeblichen Propoxylierungszeiten entsprechen dem Zeitraum zwischen Katalysatoraktivierung (Ende der Induktionsperiode) und dem Ende der Propylenoxid-Dosierung. Die Gesamtreaktionszeit ist die Summe aus Induktions- und Propoxylierungszeit.

Beispiel 1 Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator A (25 ppm)

10

Induktionszeit:	87 min
Propoxylierungszeit:	54 min
Gesamtreaktionszeit:	141 min
Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g): 29,4
	Doppelbindungsgehalt (mmol/kg): 8
	Viskosität 25°C (mPas): 836

Ohne Entfernung des Katalysators beträgt der Metallgehalt im Polyol: Zn = 6 ppm, Co = 3 ppm.

20

Beispiel 2 Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator B (25 ppm)

25

Induktionszeit:	136 min
Propoxylierungszeit:	98 min
Gesamtreaktionszeit:	234 min
Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g): 31,3
	Doppelbindungsgehalt (mmol/kg): 11
	Viskosität 25°C (mPas): 832

Beispiel 3 Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator C (25 ppm)

	Induktionszeit:	151 min
	Propoxylierungszeit	209 min
5	Gesamtreaktionszeit:	360 min
	Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g):	30,1
		Doppelbindungsgehalt (mmol/kg): 8
		Viskosität 25°C (mPas): 937

10 **Beispiel 4** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator D (25 ppm)

	Induktionszeit:	318 min
	Propoxylierungszeit:	511 min
	Gesamtreaktionszeit:	829 min
15	Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g):	30,0
		Doppelbindungsgehalt (mmol/kg): 7
		Viscosität 25°C (mPas): 1060

Beispiel 5 Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator E (25 ppm)

20	Induktionszeit:	120 min
	Propoxylierungszeit:	87 min
	Gesamtreaktionszeit:	207 min
25	Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g):	29,8
		Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 7
		Viscosität 25 °C (mPas): 922

Beispiel 6 Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator F (25 ppm)

	Induktionszeit:	88 min
	Propoxylierungszeit:	99 min
5	Gesamtreaktionszeit:	187 min
	Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g):	30,0
		Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 8
		Viscosität 25 °C (mPas): 889

10 **Beispiel 7** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator G (25 ppm)

	Induktionszeit:	120 min
	Propoxylierungszeit:	143 min
	Gesamtreaktionszeit:	265 min
15	Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g):	29,9
		Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 7
		Viscosität 25 °C (mPas): 990

Beispiel 8 (Vergleich)20
Katalysator H (25 ppm) zeigt unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen auch nach 10 h Induktionszeit noch keine Aktivität.25
Beispiele 1-8 zeigen, daß die neuen, erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren aufgrund ihrer deutlich erhöhten Aktivität bei der Polyetherpolyol-Herstellung in so geringen Konzentrationen eingesetzt werden können, daß auf eine Abtrennung des Katalysators aus dem Polyol verzichtet werden kann.

Patentansprüche

1. Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator enthaltend
 - 5 a) eine oder mehrere Doppelmetallcyanid-Verbindungen,
 - b) einen oder mehrere, von c) verschiedene, organische Komplexliganden, und
 - 10 c) einen oder mehrere α,β -ungesättigte(n) Carbonsäureester
2. DMC-Katalysator nach Anspruch 1, zusätzlich enthaltend d) Wasser und/oder e) wasserlösliches Metallsalz.
- 15 3. DMC-Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, worin die Doppelmetallcyanid-Verbindung Zinkhexacyanocobaltat(III) ist.
4. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der organische Komplexligand tert.-Butanol ist.
- 20 5. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der Katalysator 1 bis 80 Gew.-%, eines α,β -ungesättigten Carbonsäureesters enthält.
6. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin der α,β -unge-
25 sättigte Carbonsäureester ein Polyethylenglykolacrylsäureester, Polyethylen-
glykoldiacrylsäureester, Polyethylenglykolmethacrylsäureester, Polyethylen-
glykoldimethacrylsäureester, Polypropylenglykolacrylsäureester, Polypropy-
lenglykoldiacrylsäureester, Polypropylenglykolmethacrylsäureester, Polypro-
pylenglykoldimethacrylsäureester, 1,2,3-Propantrioldiacrylsäureester,
30 1,2,3-Propantrioldimethacrylsäureester, 1,2,3-Propantrioltriacrylsäureester,
1,2,3-Propantriol-1,3-(2-hydroxypropoxylat)diacrylsäureester, 1,2,3-Propan-

triolpropoxylat-triacrylsäureester, 1,4-Butandiolacrylsäureester, 1,4-Butan-
dioldimethacrylsäureester 1,6-Hexandioldiacrylsäureester, 2-Hydroxy-
propylmethacrylsäureester, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propantriacrylsäure-
ester, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-ethoxylat-triacrylsäureester,
5 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-ethoxylat-trimethacrylsäureester,
1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-propoxylat-triacrylsäureester oder
1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-propoxylat-trimethacrylsäureester ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines DMC-Katalysators, enthaltend die Schritte:

10

- i) Umsetzung in wäßriger Lösung von
 - α) Metallsalzen mit Metallcyanidsalzen
 - β) organischen Komplexliganden, die von α,β-ungesättigten Carbonsäureestern verschieden sind, und
 - γ) α,β-ungesättigten Carbonsäureestern,
- ii) Isolieren, Waschen und Trocknen des in Schritt i) erhaltenen Katalysators.

20

8. Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisenden Starterverbindungen, in Gegenwart eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

25

9. Polyetherpolyol, herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 8.

30

10. Verwendung eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. Application No
PCT/EP 00/03619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G65/26 C08G65/10 B01J27/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 637 673 A (LE-KHAC BI) 10 June 1997 (1997-06-10) cited in the application table 1 ---	9
X	US 5 482 908 A (LE-KHAC BI) 9 January 1996 (1996-01-09) cited in the application table 1 ---	9
X	US 5 627 120 A (LE-KHAC BI) 6 May 1997 (1997-05-06) cited in the application table 1 --- -/-	9



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 August 2000

Date of mailing of the international search report

06/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/03619

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 854 386 A (HAYES JOHN E ET AL) 29 December 1998 (1998-12-29) claim 1; example 1 claim 1; example 1 ----	1-10
A	US 5 714 428 A (LE-KHAC BI) 3 February 1998 (1998-02-03) claim 1 column 4, line 49 - line 60 ----	1-10
A	US 3 900 518 A (MILGROM JACK) 19 August 1975 (1975-08-19) claim 1 column 6, line 25 - line 26 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/EP 00/03619

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5637673	A 10-06-1997	US 5545601 A		13-08-1996
		AU 698686 B		05-11-1998
		AU 6192096 A		27-02-1997
		BR 9603474 A		12-05-1998
		CA 2183695 A		23-02-1997
		CN 1145373 A		19-03-1997
		EP 0761708 A		12-03-1997
		HU 9602308 A		28-05-1997
		JP 9059373 A		04-03-1997
		SG 54360 A		16-11-1998
US 5482908	A 09-01-1996	AT 177123 T		15-03-1999
		AU 688548 B		12-03-1998
		AU 3048795 A		21-03-1996
		BR 9503975 A		24-09-1996
		CA 2157312 A		09-03-1996
		CN 1133300 A		16-10-1996
		DE 69508009 D		08-04-1999
		DE 69508009 T		12-08-1999
		EP 0700949 A		13-03-1996
		ES 2127997 T		01-05-1999
		HU 73052 A,B		28-06-1996
		JP 8104741 A		23-04-1996
		RO 111742 A		30-01-1997
		SG 32489 A		13-08-1996
		US 5536883 A		16-07-1996
		ZA 9507474 A		09-04-1996
US 5627120	A 06-05-1997	AU 716394 B		24-02-2000
		AU 2384997 A		12-11-1997
		BR 9708637 A		13-04-1999
		CA 2252398 A		30-10-1997
		CN 1216557 A		12-05-1999
		CZ 9803350 A		14-07-1999
		WO 9740086 A		30-10-1997
		EP 0894108 A		03-02-1999
		JP 2000508702 T		11-07-2000
		PL 329330 A		29-03-1999
		US 5789626 A		04-08-1998
US 5854386	A 29-12-1998	AU 9346298 A		16-03-1999
		WO 9910407 A		04-03-1999
		EP 1012203 A		28-06-2000
		US 6034208 A		07-03-2000
US 5714428	A 03-02-1998	AU 718775 B		20-04-2000
		AU 4947297 A		11-05-1998
		BR 9711169 A		17-08-1999
		CA 2259312 A		23-04-1998
		CN 1228039 A		08-09-1999
		WO 9816310 A		23-04-1998
		EP 0932445 A		04-08-1999
		PL 332729 A		11-10-1999
US 3900518	A 19-08-1975	DE 1803383 A		12-06-1969
		ES 358417 A		16-05-1970
		FR 1589572 A		31-03-1970
		GB 1243087 A		18-08-1971

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03619

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3900518 A		NL 6814971 A US 3654224 A	22-04-1969 04-04-1972

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03619

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G65/26 C08G65/10 B01J27/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 637 673 A (LE-KHAC BI) 10. Juni 1997 (1997-06-10) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 1 ---	9
X	US 5 482 908 A (LE-KHAC BI) 9. Januar 1996 (1996-01-09) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 1 ---	9
X	US 5 627 120 A (LE-KHAC BI) 6. Mai 1997 (1997-05-06) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 1 ---	9
		-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24. August 2000

06/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03619

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 854 386 A (HAYES JOHN E ET AL) 29. Dezember 1998 (1998-12-29) Anspruch 1; Beispiel 1 Anspruch 1; Beispiel 1 ----	1-10
A	US 5 714 428 A (LE-KHAC BI) 3. Februar 1998 (1998-02-03) Anspruch 1 Spalte 4, Zeile 49 – Zeile 60 ----	1-10
A	US 3 900 518 A (MILGROM JACK) 19. August 1975 (1975-08-19) Anspruch 1 Spalte 6, Zeile 25 – Zeile 26 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. als Aktenzeichen

PCT/EP 00/03619

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5637673	A	10-06-1997		US 5545601 A		13-08-1996
				AU 698686 B		05-11-1998
				AU 6192096 A		27-02-1997
				BR 9603474 A		12-05-1998
				CA 2183695 A		23-02-1997
				CN 1145373 A		19-03-1997
				EP 0761708 A		12-03-1997
				HU 9602308 A		28-05-1997
				JP 9059373 A		04-03-1997
				SG 54360 A		16-11-1998
US 5482908	A	09-01-1996		AT 177123 T		15-03-1999
				AU 688548 B		12-03-1998
				AU 3048795 A		21-03-1996
				BR 9503975 A		24-09-1996
				CA 2157312 A		09-03-1996
				CN 1133300 A		16-10-1996
				DE 69508009 D		08-04-1999
				DE 69508009 T		12-08-1999
				EP 0700949 A		13-03-1996
				ES 2127997 T		01-05-1999
				HU 73052 A, B		28-06-1996
				JP 8104741 A		23-04-1996
				RO 111742 A		30-01-1997
				SG 32489 A		13-08-1996
				US 5536883 A		16-07-1996
				ZA 9507474 A		09-04-1996
US 5627120	A	06-05-1997		AU 716394 B		24-02-2000
				AU 2384997 A		12-11-1997
				BR 9708637 A		13-04-1999
				CA 2252398 A		30-10-1997
				CN 1216557 A		12-05-1999
				CZ 9803350 A		14-07-1999
				WO 9740086 A		30-10-1997
				EP 0894108 A		03-02-1999
				JP 2000508702 T		11-07-2000
				PL 329330 A		29-03-1999
				US 5789626 A		04-08-1998
US 5854386	A	29-12-1998		AU 9346298 A		16-03-1999
				WO 9910407 A		04-03-1999
				EP 1012203 A		28-06-2000
				US 6034208 A		07-03-2000
US 5714428	A	03-02-1998		AU 718775 B		20-04-2000
				AU 4947297 A		11-05-1998
				BR 9711169 A		17-08-1999
				CA 2259312 A		23-04-1998
				CN 1228039 A		08-09-1999
				WO 9816310 A		23-04-1998
				EP 0932445 A		04-08-1999
				PL 332729 A		11-10-1999
US 3900518	A	19-08-1975		DE 1803383 A		12-06-1969
				ES 358417 A		16-05-1970
				FR 1589572 A		31-03-1970
				GB 1243087 A		18-08-1971

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03619

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3900518 A		NL 6814971 A US 3654224 A	22-04-1969 04-04-1972