



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99810310.1

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1131260C

[22] 申请日 1999.8.25 [21] 申请号 99810310.1

[30] 优先权

[32] 1998.9.5 [33] DE [31] 19840585.5

[86] 国际申请 PCT/EP99/06222 1999.8.25

[87] 国际公布 WO00/14142 德 2000.3.16

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.28

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 G·H·戈洛什 H·拉比格

R·罗兰兹 D·琼基 K·哈勒

审查员 李 丽

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 林柏楠

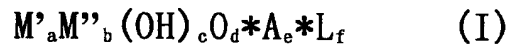
权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 利用氧化烯开环聚合反应制备聚醚醇的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过将氧化烯开环聚合到 H-官能引发剂分子上来制备聚醚醇的方法。该方法的特征在于包括至少一个步骤 a)，其中至少一种金属氢氧化物、金属氧化物和/或金属盐用作催化剂，将所述催化剂施用到固体惰性载体上或引入后者中或形成有型体，和至少一个步骤 b)，其中多金属氰化物化合物用作催化剂，将所述多金属氰化物化合物施用到固体惰性载体上或引入后者中或形成有型体，或是粉末或膏形式。

1. 一种通过将氧化烯开环聚合到 H-官能引发剂分子上来制备聚醚醇的方法，该方法包括至少一个工艺步骤 a)，其中将施用到固体惰性载体上或引入固体惰性载体中或模塑成有型体的具有结构式(I)的化合物用作催化剂：



其中 M' 是选自元素周期表 IA、IIA 族和 Ni 或 Zn 的金属离子、或其混合物，

M'' 是选自元素周期表 IIIA、IVA、IB-VIII B 族以及 As、Sb 和 Bi 的金属离子、或其混合物，

A 是至少一种单荷电或多荷电的无机或有机阴离子，

L 是至少一种无机或有机配体，

其中：

a 为大于 0 的有理数，

b、c、d、e、f 为大于或等于 0 的有理数，

c 和 d 必须不同时为 0，

a、b、c、d、e 和 f 选择使得该化合物是电中性的，

和至少一个工艺步骤 b)，其中将施用到固体惰性载体上或引入固体惰性载体中或模塑成有型体或为粉末或膏形式的具有结构式(II)的多金属氰化物用作催化剂：



其中 M¹ 是选自 Zn²⁺、Fe²⁺、Co³⁺、Ni²⁺、Mn²⁺、Co²⁺、Sn²⁺、Pb²⁺、Mo⁴⁺、Mo⁶⁺、Al³⁺、V⁴⁺、V⁵⁺、Sr²⁺、W⁴⁺、W⁶⁺、Cr²⁺、Cr³⁺、Cd²⁺ 的至少一种金属离子，

M² 是选自 Fe²⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Co³⁺、Mn²⁺、Mn³⁺、V⁴⁺、V⁵⁺、Cr²⁺、Cr³⁺、Rh³⁺、Ru²⁺、Ir³⁺ 的至少一种金属离子，

且 M¹ 和 M² 相同或不同，

A 是至少一种选自卤化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、氰化物、

硫氰酸盐、异氰酸盐、氰酸盐、羧酸盐、草酸盐和硝酸盐的阴离子，

X 是至少一种选自卤化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、氰化物、硫氰酸盐、异氰酸盐、氰酸盐、羧酸盐、草酸盐和硝酸盐的阴离子，

L 是至少一种选自醇、醛、酮、醚、聚醚、酯、脲、酰胺、腈和硫化物的水混溶性配体，

且

a、b、c、d、g 和 n 选择使得该化合物是电中性的，且

e 为该配体的配位数，

e 和 f 为大于或等于 0 的分数或整数，

h 为大于或等于 0 的分数或整数。

2. 根据权利要求 1 所要求的方法，其中首先将氧化烯在工艺步骤 a) 中加成到引发剂分子上，然后进行工艺步骤 b) 。

3. 根据权利要求 1 所要求的方法，其中首先将氧化烯在工艺步骤 a) 中加成到引发剂分子上，然后进行工艺步骤 b) 并随后进行另一工艺步骤 a) 。

4. 根据权利要求 1 所要求的方法，其中用于工艺步骤 a) 的氧化烯为氧化乙烯和/或氧化丙烯且用于工艺步骤 b) 的氧化烯为氧化丙烯。

5. 根据权利要求 1 所要求的方法，其中在工艺结束时用于进行工艺步骤 a) 的氧化烯为氧化乙烯。

利用氧化烯开环聚合反应制备聚醚醇的方法

本发明涉及一种通过氧化烯的开环聚合反应来制备聚醚醇的方法以及该聚醚醇的应用。

聚醚醇是生产聚氨酯时的重要原料。它们一般通过将低级氧化烯，尤其是氧化乙烯和/或氧化丙烯催化加成到 H-官能的引发剂分子上而制成。

目前，聚醚醇在间歇工艺中制备，其中将催化剂悬浮在引发剂物质中。

所用催化剂通常是可溶性碱金属氢氧化物或盐，其中氢氧化钾在工业上最为重要。使用氢氧化钾作为催化剂的主要缺点在于，它在制备高分子量聚醚醇时导致形成不饱和副产物，这样降低了聚醚醇的官能度并对聚氨酯的生产产生非常不利的影晌。

为了降低产物中副产物的量，EP-A 268922 提出使用氢氧化铯作为催化剂。但使用昂贵的氢氧化铯作为催化剂使得该工艺不够经济。能够溶解在聚醚醇中的碱金属氢氧化物如氢氧化钾和氢氧化铯的另一缺点在于，必须在合成之后将它们从聚醚醇中高成本地提取，而且所得废物必须处理。

同样适用作制备聚醚醇的催化剂的另一类物质是微溶的碱性氧化物或氢氧化物。这些碱性氧化物或氢氧化物可以是，例如碱土金属氧化物或氢氧化物。因此，美国专利 5679764 描述了较粗氧化镁粉末作为烷氧基化催化剂的用途。还描述了掺杂碱土金属氧化物或氢氧化物，如水滑石的用途。一完整系列的专利描述了使用煅烧或憎水化水滑石作为催化剂来制备具有窄分子量分布的脂肪醇乙氧基化物。大量这类专利的代表例为：DE-A 4242017、DE-A 4137317、DE-A 4122200、DE-A 4115149、DE-A 4034305、WO-A 94/11331、WO-A 92/11224、美国专利 4962237。按照所引用的专利，低分子量引发剂物质的烷氧基化作

用是利用一种悬浮工艺步骤进行的。使用了或多或少粗的粉末，在大多数情况下只能通过较大的技术努力才能从产物中去除这些粉末。

包含碱土金属氢氧化物/氢氧化物的催化剂容易烷氧基化低分子量引发剂物质，也容易乙氧基化高分子量引发剂物质，但在丙氧基化具有中等分子量的引发剂物质时，反应速率非常低。

为了降低聚醚醇中不饱和组分的量并提高分子加成氧化丙烯时的反应速率，已经提出使用多金属氟化物，尤其是六氟金属酸锌作为催化剂。这些化合物已描述于大量出版物。因此，DD-A-203734 和 DD-A-203735 描述了一种使用六氟钴酸锌制备聚醚醇的方法。

六氟金属酸锌的制备也是已知的。它一般通过将金属盐，通常为氯化锌的溶液与碱金属或碱土金属氟基金属酸盐，如六氟钴酸钾的溶液进行反应来进行。通常在沉淀工艺步骤之后，立即向所得沉淀悬浮液中加入含一个或多个杂原子的水混溶性组分。这种含杂原子的组分可早已存在于一种或两种起始溶液中。这种水混溶性的含杂原子的组分优选为醚、聚醚、醇、酮或至少两种所述组分的混合物。这些工艺描述于，例如美国专利 3278457、美国专利 3278458、美国专利 3278459、美国专利 3427256。

DD-A-148957 描述了六氟铍酸锌的制备及其在制备聚醚醇时作为催化剂的应用。在此，使用六氟铍酸替代相应的盐作为原料之一。使用酸制成的多金属氟化物通常具有比由六氟金属酸盐制备时更高的活性。

尽管多金属氟基催化剂在丙氧基化分子量大于 400 道尔顿的引发剂分子时具有高活性并可将它们丙氧基化成高分子量产物，但低分子量引发剂分子在反应时明显困难。

工业使用多金属氟化物催化剂的一个特殊缺点在于，低分子量引发剂分子非常难以烷氧基化。反应通常会延迟开始，导致在开始时加成太多的氧化烯。除了降低空时产率，这会在生产厂导致严重的安全问题。

使用多金属氟基催化剂的另一问题在于，例如为了制备尤其适用于

生产 HR 聚氨酯泡沫材料的具有氧化乙烯端嵌段的聚醚醇，不可能将氧化乙烯都加成到高分子量和低分子量引发剂分子上，因此多金属氰化物催化剂的应用局限于特定的聚醚醇。

首先将引发剂物质与氧化烯在碱性催化剂的存在下进行反应，直到可以使用双金属氰化物催化剂的分子量，然后使用双金属氰化物催化剂继续进行反应，如此在一个工艺中简单结合使用两种催化剂是失败的，尤其是因为，碱性催化剂由于是多金属氰化物催化剂的催化剂毒物而必须基本上定量去除。甚至，在常规处理之后留在聚醚醇中的碱金属氢氧化物含量也因此而太高。如果使用悬浮在聚醚醇中的不溶性催化剂，那么如果没有对这些催化剂进行合适调节，它们在工业上非常难以去除。此外，聚醚醇制备时的纯化步骤是一个附加工艺步骤，导致产物损失，空时产率下降并形成必须处理掉的废物。

本发明的一个目的是开发出一种能够得到具有低含量不饱和组分的聚醚醇的制备聚醚醇的方法，在该方法中，氧化丙烯的分子加成从反应开始至高摩尔质量以高反应速率进行，而且其中可引入氧化乙烯端嵌段。

我们已经发现，该目的通过一种通过将氧化烯开环聚合到 H-官能引发剂分子上来制备聚醚醇的方法而实现，该方法包括至少一个工艺步骤 a)，其中将施用到固体惰性载体上或引入后者中或模塑成有型体的具有结构式 (I) 的化合物用作催化剂：



其中 M' 是选自元素周期表 IA、IIA 族和 Ni 或 Zn 的金属离子、或其混合物，

M'' 是选自元素周期表 IIIA、IVA、IB-VIII B 族以及 As、Sb 和 Bi 的金属离子、或其混合物，

A 是至少一种单荷电或多荷电的无机或有机阴离子，

L 是至少一种无机或有机配体，

其中：

a 为大于 0 的有理数，

b、c、d、e、f 为大于或等于 0 的有理数，

c 和 d 必须不同时为 0，

a、b、c、d、e 和 f 选择使得该化合物是电中性的，

和至少一个工艺步骤 b)，其中将施用到固体惰性载体上或引入后者中或模塑成有型体或为粉末或膏形式的具有结构式(II)的多金属氰化物用作催化剂：



其中 M^1 是选自 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+} 的至少一种金属离子，

M^2 是选自 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+} 的至少一种金属离子，

且 M^1 和 M^2 相同或不同，

A 是至少一种选自卤化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、氰化物、硫氰酸盐、异氰酸盐、氰酸盐、羧酸盐、草酸盐和硝酸盐的阴离子，

X 是至少一种选自卤化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、氰化物、硫氰酸盐、异氰酸盐、氰酸盐、羧酸盐、草酸盐和硝酸盐的阴离子，

L 是至少一种选自醇、醛、酮、醚、聚醚、酯、脲、酰胺、腈和硫化物的水混溶性配体，

且

a、b、c、d、g 和 n 选择使得该化合物是电中性的，

且

e 为该配体的配位数，

e 和 f 为大于或等于 0 的分数或整数，

h 为大于或等于 0 的分数或整数。

工艺步骤 a) 优选在反应开始时进行，因为如果使用结构式(I) 催化剂，氧化烯聚合反应在反应开始时的反应速率最大。在达到优选至少为 400 道尔顿的分子量之后，接着进行反应步骤 b)。这可继续到氧化烯加成反应结束时。但也可加入另一反应步骤 a)。这是有用的，例如，

如果要加成上氧化乙烯嵌段，则优选在链端部加成上氧化乙烯嵌段。如果要将氧化乙烯嵌段引入链内并随后加成上其它的氧化丙烯，那么反应步骤 b) 的引入也是有用的。氧化丙烯的分子加成可通过工艺步骤 b) 来进行。

本发明制备聚醚醇的工艺可按照悬浮工艺或固定床工艺来进行。如果以悬浮模式来进行该工艺，催化剂的去除在每个单独步骤中必须非常简单。优选的是，催化剂可在每个单独步骤中通过简单过滤或离心操作而从聚醚醇中分离。这可例如，根据足够大的催化剂颗粒的尺寸或通过适当加入过滤助剂而实现。但特别优选固定床法。为此，所用催化剂必须加以固定以使它们保留在反应器中，而且如果可能，只需要简单的过滤操作就可去除悬浮物质。

用于步骤 a) 的催化剂是如上所述的结构式 (I) 化合物：



其中符号定义如上。

结构式 (I) 化合物可在悬浮工艺中用作粉末或较粗颗粒。但优选将步骤 a) 和 b) 的活性组分施用到固体载体上，加入后者中或模塑成有型体。

用于本发明的结构式 (I) 催化剂的载体是常规称作催化剂载体的宏观有型体，如挤出物、颗粒、粒料、筛网、填充成分、机织织物、纤维、球以及反应器内壁。宏观有型体可由无机和/或有机材料组成。无机材料是，例如氧化物、碳化物、氮化物或惰性金属。碳化物的例子为过渡金属碳化物如碳化钨、以及碳化硅和碳化硼。合适的氮化物为，例如氮化硼、氮化硅和氮化铝。就本发明而言，惰性金属为在聚醚醇合成时对反应介质惰性的金属或金属合金。惰性金属的例子为钢、铝、贵金属、镍、不锈钢、钛、钽和 Kanthal (铬铝钴耐热钢)。作为氧化物，可以使用在所述反应条件下惰性的金属氧化物，尤其是族 IIA-IVA 和 IB-VIIIB 的金属的氧化物、以及包含族 IA-VIIA 元素和/或族 IB-VIIIB 金属的氧化物。

本发明催化剂可通过将 (I) 型化合物施用到有型载体的表面上或将

(I)型化合物与未模塑载体材料进行混合并随后成型而制成。也可将粉状(I)型化合物模塑成未承载的催化剂。这些未承载的催化剂可随后进一步加工成较粗的颗粒,这样可根据需要用于悬浮工艺中。

为了制备(I)型化合物,有许多方法和可能性。

因此,这些化合物可通过共沉淀而制成。为此,配制出包含所有所需金属离子的溶液,然后通过加入其它试剂,例如通过加入碱来改变pH值而沉淀出离子。沉淀出的固体也可进行水热处理以诱导进一步结晶。也可通过在旋转式蒸发器上蒸发合并溶液而紧密混合各组分。如此制成的原料可随后干燥并煅烧。

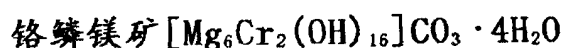
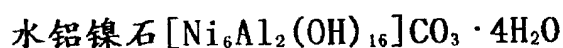
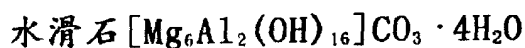
这些化合物也可通过浸渍来制备。为此,用至少一种可包含其它金属离子的溶液来处理已包含至少一种所需组分的固体。在去除溶剂之后,可同样进行干燥和/或煅烧步骤。

如此得到的固体可随后进一步用有机或无机配体进行处理。

优选的(I)型化合物是其中M'包括碱土金属离子或锌离子的那些。可在此提及的具体化合物是纯氧化物和氢氧化物,例如氧化镁、氧化钙、氧化镉、氧化钡、氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化镉、氢氧化钡、或氢氧化锌。但除了纯氧化物和氢氧化物,存在较宽范围内的对阳离子和阴离子的可能掺杂剂。

通过用其它阳离子如主族元素硼、铝、镓、铟、铊、硅、锗、锡、铅、砷、锑和铋以及IB-VIII B族过渡元素,尤其是铬、铁、铜、锰、钨、钼、钛和钒进行掺杂,可制备出大量的化合物。可以使用的阴离子是无机阴离子,例如卤化物和含硫-、磷-、氮-或碳的阴离子,以及有机阴离子如醇盐、羧酸盐、酰胺和硫化物及许多其它阴离子。

掺杂纯氧化物或氢氧化物可得到大量的化合物。在此仅给出一些例子:



镁铝水合物 $[\text{Mg}_{10}\text{Al}_5(\text{OH})_{31}](\text{SO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$

磷镁铁矿 $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

钙矾石 $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$

按照上述制备的固体可以是结晶或无定形的。结晶化合物可以是层格化合物如水滑石。

有许多方法可用于模塑具有结构式(I)的化合物。

将结构式(I)化合物施用到惰性有型体上的一种方法包括,将这些化合物在惰性液体中的悬浮液进行喷雾。作为用于喷雾的悬浮液,可以使用这些化合物的沉淀淤浆或悬浮在合适悬浮介质中的事先合成并可能干燥过的化合物。

为了提高喷雾的I型化合物与有型体的粘附性,可向用于喷雾的悬浮液中加入其它的用作粘合剂的无机材料。

如此制成的有型体可随后进行煅烧步骤。这可对有型体的粘附性产生积极作用,也可促进形成活性相。

此外,为了提高已喷雾的结构式(I)化合物的粘附性,可以加入纯净形式、溶液、分散体或乳液形式的无机或有机材料,这些材料可通过热方式或光化学方式反应,即,变得交联,并因此使得活性组分强力粘附到载体上。在此优选使用其交联产物能够形成多孔结构的反应性有机聚合物、或反应性无机材料如金属酸酯。

如果要将结构式(I)化合物施用到反应器的内壁上,那么也可使用将结构式(I)化合物施用到载体材料上的这些上述方法。

除了将包含结构式(I)化合物的悬浮液进行喷雾,这些化合物的粉末可利用一种类似于DE4442346所述的高固体含量涂布法的方法而直接施用到有型体上。在该方法中,有型体一般用一种粘附促进液体来喷雾,同时供给粉末。在喷雾的情况下,用作粘合剂并保证提高活性组分与有型体的粘附性的材料可加入该粘附促进液体中。

在此,同样可加入反应性,即交联的无机或有机组分。

将结构式(I)化合物施用到有型体上的另一种方法是在该有型体上直接合成该化合物或其前体。为此,将包含原料的各种溶液同时或在

短暂间隔内与该有型体进行接触。该有型体可通过喷雾、浸渍或类似工艺步骤接触这些溶液。通过混合该有型体上的液体，可在该有型体上沉淀出活性组分或其前体。

也可通过顺序浸渍来施用所需的金属离子。如此得到的有型体可根据需要进行水热结晶。如此得到的有型体也可进行热处理步骤，只要这是产生结构式(I)化合物所需的。在此，同样可将粘附促进材料在热处理步骤之前或之后加入。

在上述生产本发明催化剂的方法中，结构式(I)化合物被施用到惰性有型体上。但也可通过由粉末生产未承载的催化剂而制成模塑的结构式(I)化合物。这可通过压片或挤塑而实现。根据结构式(I)化合物的生产成本，可以选择施用到作为载体的有型体上，或模塑得到未承载的催化剂。如果将结构式(I)的氧化物压片，一般需要加入润滑剂。这些物质可以是石墨、氮化硼或有机分子如硬脂酸酯或藻酸盐。压片之后可进行热处理步骤，这样可烧掉有机压片助剂。

在挤塑的情况下，活性组合物粉末可首先在捏合机、锅式磨机或类似装置中用补充液体进行处理以得到一种塑性组合物。在该配混步骤中，将正在生产的组合物与能够提高塑性组合物在实际成型步骤中的性能或能够赋予由该组合物得到的有型体以更好粘结性的其它成分进行混合。对于专业人员，各种添加剂的应用有许多可能性。添加剂的存在量并不严格：它们应该足够高以完全生效，但不要太高而降低结构式(I)化合物的催化活性。

如此得到的有型体可随后转化成颗粒，后者随后也可用于悬浮工艺。因此，所用颗粒的粒径为100 μm 至2毫米，优选250 μm 至1毫米。

也可将结构式(I)化合物包埋在固体基质中来生产催化剂。该固体基质可以是无机或有机性质的。

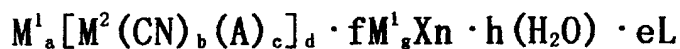
为了将结构式(I)化合物包埋在无机基质中，可将结构式(I)化合物悬浮在金属酸酯或烷氧基金属酸酯中。加入碱或酸可将金属酸酯聚合成固体材料。在此，优选的是硅酸、铝酸、钛酸和/或锆酸的酯。

作为有机组分，可以使用其中结构式(I)化合物可以悬浮且可以任

何方式聚合形成固体的所有材料或材料化合物。

聚合反应应该以这样的方式进行，使得所形成的固体颗粒可用于固定床排列。此外，所得固体颗粒应该具有足够的孔隙率以使原料和产物能够运送至和离开活性组合物。为了提高孔隙率，可以在聚合反应过程中加入能够在聚合反应之后再次通过物理或化学处理而去除的助剂。聚合反应也可以这样的方式进行，使得形成一种其中将活性组合物固定的开孔泡沫材料。

用于步骤 b) 的催化剂尤其是具有以下结构式的多金属氰化物催化剂：



其中 M^1 是选自 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+} 的至少一种金属离子，优选 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cr^{2+} ，特别优选 Zn^{2+} ，

M^2 是选自 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+} 的至少一种金属离子，优选 Co^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Rh^{3+} 、 Ir^{3+} ，特别优选 Co^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Ir^{3+} 和 Fe^{3+} ，与 M^1 相同或不同，

A 是至少一种选自卤化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、氰化物、硫氰酸盐、异氰酸盐、氰酸盐、羧酸盐、草酸盐和硝酸盐的阴离子，

X 是至少一种选自卤化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、氰化物、硫氰酸盐、异氰酸盐、氰酸盐、羧酸盐、草酸盐和硝酸盐的阴离子，

L 是至少一种选自醇、醛、酮、醚、聚醚、酯、脲、酰胺、腈和硫化物的水混溶性有机配体，

a、b、c、d、g 和 n 选择使得该化合物是电中性的，

e 为该配体的配位数，

e 和 f 为大于或等于 0 的分数或整数，

h 为大于或等于 0 的分数或整数。

这些物质可同样以粉末形式、膏体形式或以较粗颗粒的形式用于悬浮工艺。对于固定床法，可按照本发明将双金属氰化物施用到固体载

体上、引入后者中或模塑成有型体。

适用于此的方法以上已详细描述。

双金属氟化物配合物可通过常规方法来制备。这些方法例如，描述于美国专利 5741428、美国专利 5693584、美国专利 5637673、美国专利 5627122、美国专利 5627120、美国专利 5589431、美国专利 5536883、美国专利 5482908、美国专利 5470813。

聚醚的制备通常分成以下的工艺步骤：

在工艺步骤 a) 中，将低级氧化烯，尤其是氧化乙烯和/或氧化丙烯加成到 H-官能引发剂物质上。用于本发明方法的 H-官能引发剂物质优选为醇，尤其是在分子中具有 1-8，但优选 2 或 3 个羟基和 2-6 个碳原子的那些。其例子为二醇，尤其是乙二醇和丙二醇、以及甘油、三羟甲基丙烷或季戊四醇。也可使用醇相互间或与水的混合物。氧化烯在引发剂物质上的加成在为此的常规条件下，即，在 80-150℃ 的温度和 0.1-8 巴的压力下进行。

在计量加入氧化烯之前，反应混合物应该通过用惰性气体，优选氮气进行汽提而成为惰性。结构式 (I) 催化剂可在此作为固定床或移动床而存在或悬浮在引发剂物质中。

反应的开始可通过反应器中压力的下降来确定。

在氧化烯已反应且如果合适在反应后一段时间之后，将氧化烯反应产物从催化剂中分离并进行处理。为了除去细催化剂成分和磨损材料，可将氧化烯反应产物进行过滤。为了去除挥发性成分，将该产物按照常规进行蒸馏，优选在减压下进行。

工艺步骤 a) 的产物的分子量优选为 100-1000 克/摩尔。

为了进行工艺步骤 b)，将工艺步骤 a) 的最终产物与具有结构式 (II) 的多金属催化剂进行混合，然后与氧化烯，尤其是氧化丙烯进行反应。多金属催化剂也可施用到惰性载体上或引入后者中或模塑成有型体，但它也可在反应混合物中作为悬浮液而存在。反应在与工艺步骤 a) 相同的反应条件下进行。工艺步骤 b) 的最终产物的摩尔质量为 100-100000，尤其是 1000-50000。

工艺步骤 b)之后可进行另一工艺步骤 a), 尤其是使用氧化乙烯作为氧化烯的步骤 a)。但氧化乙烯端嵌段的分子加成也可使用常规的碱性催化剂, 如氢氧化钾来进行。

按照本发明方法制成的聚醚醇具有低含量的不饱和化合物, 即使在高摩尔质量时也是如此。反应以非常高的空时产率进行。

通过本发明方法制成的聚醚醇尤其用于生产聚氨酯。

本发明通过以下实施例来说明。

用于工艺步骤 a)的催化剂的生产

实施例 1

将 600 克水滑石(C300, Giulini)与 400 克勃姆石(Pural® SB, Condea)和 610 毫升甲酸水溶液(2 重量%的甲酸)在捏合机中配混 1 小时, 然后挤出得到直径 2 毫米的圆形挤出物。将挤出物在 120℃下干燥并在 500℃下煅烧 5 小时。将部分的所得挤出物转化成用于实施例 6 的 1.6 毫米颗粒。

实施例 2

将 175 克碳酸钠和 398 克氢氧化钠在 2 升水中的溶液放在玻璃烧杯中并加热至 40℃。在连续搅拌的同时, 将 109 克硝酸锂和 1238 克硝酸铝在 1.5 升水中的溶液在 30 分钟内加入。随后将所得悬浮液在 40℃下再搅拌 2 小时。将所形成的固体随后吸滤, 水洗并在 110℃下干燥 16 小时。

实施例 3

将 120 克来自实施例 2 的粉末与 80 克勃姆石(Pural® SB, Condea)和 59 毫升甲酸水溶液(2 重量%的甲酸)在捏合机中配混 1 小时, 然后挤出得到直径 2 毫米的圆形挤出物。将挤出物在 120℃下干燥并在 500℃下煅烧 5 小时。

实施例 4

将 200 克来自实施例 2 的粉末与 52 毫升甲酸水溶液(2 重量%的甲酸)在捏合机中配混 1 小时, 然后挤出得到直径 2 毫米的圆形挤出物。将挤出物在 120℃下干燥。

实施例 5

将 50 克氢氧化镁碳酸盐 ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$) 与 33.3 克勃姆石 (Pural® SB, Condea) 和 78 毫升甲酸水溶液 (2 重量% 的甲酸) 在捏合机中配混 1 小时, 然后挤出得到直径 2 毫米的圆形挤出物。将挤出物在 120°C 下干燥并在 500°C 下煅烧 5 小时。

实施例 6

在清洁并干燥的带搅拌的 5 升反应器中进行合成。在室温下, 将 779.5 克甘油和 35.3 克粒状的实施例 1 所述催化剂放在反应器中。将反应器抽空三次并在每次抽空之后用氮气填充, 使得反应器的内容物变惰性。在 95°C 下, 施加好于 1 绝对毫巴的真空 5 小时。随后, 将总共 1648 克的氧化丙烯在 125°C 下每次少量加入, 其速率使得反应器内压不超过 7.2 绝对巴。加料和反应结束之后, 在 125°C 下施加水泵真空 30 分钟。为了分离出催化剂, 将反应产物滤过双层的 Seitz 深床过滤器。分析: OH 值=588 毫克 KOH/克, 粘度=788 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C), 不饱和成分=0.0226 meq/g , GPC: $M_n=198.3$ 克/摩尔, $M_w=208.9$ 克/摩尔, $D=1.053$ 。

实施例 7

在清洁并干燥的带搅拌的 5 升反应器中进行合成。在 50°C 下, 加入 303.2 克来自实施例 6 的产物。将反应器抽空三次并每次用氮气填充, 使得反应器的内容物变惰性。通过在 105°C 下在低于 1 绝对毫巴下抽空 1.5 小时来脱气。然后加入 1.589 克来自乙酸锌与六氟钴酸的反应的多金属催化剂。再次将反应器抽空 3 次并每次用氮气填充。然后在 125°C 下在低于 1 绝对毫巴下抽空 25 分钟。在同一温度下, 施加 3.5 巴的氮气压力, 然后加入 195 克氧化丙烯和 29 克氧化乙烯。反应的开始通过压降来确定。随后, 将 3996 克氧化丙烯和 570.5 克氧化乙烯的混合物在 3.3 小时内计量加入。在 125°C 又 30 分钟之后, 将粗多元醇在减压下去除挥发性成分。将催化剂滤过双层的 Seitz 深床过滤器以进行分离。分析: OH 值=35.8 毫克 KOH/克, 粘度=1024 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C), 不饱和成分=0.0028 meq/g , GPC: $M_n=3525$ 克/摩尔, $M_w=3673$ 克/摩尔, $D=1.042$ 。