

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
B01J 27/26
C10G 65/10



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98804906.6

[43] 授权公告日 2003 年 5 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1108191C

[22] 申请日 1998.3.2 [21] 申请号 98804906.6

[30] 优先权

[32] 1997. 3. 13 [33] US [31] 08/816611

[86] 国际申请 PCT/EP98/01155 1998.3.2

[87] 国际公布 WO98/40162 英 1998.9.17

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.8

[71] 专利权人 阿科化学技术公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 G·库姆斯 H·R·欣利

P·T·鲍曼

[56] 参考文献

CN1107482A 1995.08.30 C08G65/04

EP0755716A 1997.01.29 B01J27/26

US 5158922A 1992.10.27 B01J27/26

US 5158922A 1992.10.27 B01J27/26

审查员 张麦红

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 吴大建

权利要求书 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 制造双金属氰化物催化剂的方法

[57] 摘要

公开了一种用于制造具有改善的活性和性能的、基本上非晶态双金属氰化物(DMC)催化剂的方法。该方法包括用一种按金属氧化物以金属盐数量为基础计的碱度在大约 0.2—2.0wt% 范围中的金属盐来制造该催化剂。令人意想不到的是在适当地控制用于制造 DMC 催化剂的金属盐的碱度时,诸如粘度和不饱和度这些重要的多元醇的性质得到了改进。这种方法使催化剂生产者甚至在用相对便宜的工业级金属盐来制造该催化剂时,都能获得基本上非晶态 DMC 催化剂的好处。

ISSN 1008-4274

1. 一种以有效的方式生产一种基本上非晶态的双金属氰化物(DMC)催化剂的方法, 其包括: 产生一种金属盐的水溶液并控制其碱度, 以使其含有按金属氧化物以金属盐的数量为基础计的碱度为 0.2 - 2.0 wt%; 在一种有机配位剂的存在下, 使该金属盐的水溶液和一种金属氰化物盐的水溶液反应。
2. 权利要求1的方法, 其中金属盐是氯化锌。
3. 权利要求1的方法, 其中金属氰化物盐是一种碱金属六氟基钴酸盐。
4. 权利要求1的方法, 其中有机配位剂是叔丁醇。
5. 权利要求1的方法, 其中该催化剂包括 2 - 80 wt%的一种官能聚合物。
6. 权利要求5的方法, 其中官能聚合物是一种聚醚多元醇。
7. 权利要求1的方法, 其中金属盐按金属氧化物以金属盐的数量为基础计的碱度为 0.3 - 1.0 wt%。
8. 权利要求1的方法, 其中金属盐按金属氧化物以金属盐的数量为基础计的碱度为 0.4 - 0.9 wt%。
9. 前述权利要求中任一项的方法, 其中碱度用下述方法控制:
 - (a) 配制一种金属盐的水溶液; 和
 - (b) 将该水溶液的碱度调节到按金属氧化物以金属盐的数量为基础计为 0.2 - 2.0 wt%的一个值。
10. 权利要求9的方法, 其中通过加一种碱到步骤(b)的水溶液中调节碱度。
11. 前述权利要求中任一项的方法, 其中该催化剂包括 2 - 80 wt%的一种官能聚合物。
12. 权利要求2的方法, 其中氯化锌按氧化锌以氯化锌的数量为基础计的碱度为 0.3 - 1.0 wt%。
13. 一种可由前述权利要求中任一项的方法制备的催化剂, 它在 640 - 645 cm^{-1} 中的红外吸收度为 0.2 - 2, 该测量的吸收度被归一化以修正催化剂样品中金属氰化物含量的差别。
14. 权利要求13的催化剂, 其中所述的在 640 - 645 cm^{-1} 中的归一化红外吸收度为 0.3 - 0.8。

制造双金属氟化物催化剂的方法

发明领域

- 5 本发明涉及双金属氟化物 (DMC) 催化剂和制造它们的方法。更具体地说, 本发明涉及一种通过控制用于制造催化剂的金属盐的碱度来制造改进的基本上非晶态的 DMC 催化剂的方法。

发明背景

- 10 双金属氟化物配合物是有名的环氧化物聚合催化剂。这些活性催化剂所给出的聚醚多元醇与利用碱性 (KOH) 催化作用制造的类似的多元醇相比有较低的不饱和度。可以用这些催化剂制造许多聚合物产品, 包括聚醚、聚酯和聚醚酯多元醇。这些多元醇可用在聚氨酯涂料、弹性体、密封胶、发泡体和粘合剂中。
- 15 通常是使金属盐和金属氟化物盐的水溶液反应, 生成一种 DMC 化合物的沉淀来制造 DMC 催化剂的。在催化剂的制备中包括一种低分子量的有机配位剂, 一般是一种醚或醇。为得到良好的催化剂活性需要有机配位剂。例如在美国专利 3,427,256, 3,829,505 和 5,158,922 中介绍了典型 DMC 催化剂的制备方法。
- 20 几十年来具有相对高结晶度的 DMC 催化剂被用来制造环氧化物聚合物。最普遍使用的催化剂含有一种有机配位剂 (通常是甘醇二甲醚)、水、过量的金属盐 (一般为氯化锌) 和 DMC 化合物。曾经认为超过从商业化的标准催化剂 (KOH) 所能得到的环氧化物聚合活性是足够好的。后来人们认识到对于用 DMC 催化剂成功地实现多元醇的商业化来说, 活性
- 25 更高的催化剂是更有价值的。
- 最近 DMC 催化剂生产工艺的改进为环氧化物的聚合提供了有异常活性的催化剂。例如, 美国专利 5,470,813 介绍了活性比早的 DMC 催化剂高得多的基本上无定型或非晶态的催化剂。其它高活性 DMC 催化剂除一种低分子量有机配位剂外还包含大约 5-80 wt % 的一种例如聚氧丙烯多元醇的聚醚 (参见美国专利 5,482,908 和 5,545,601)。近来已介绍了
- 30 含有一种除聚醚外的官能聚合物的 DMC 催化剂 (共同未决申请 08/731,495)。正如缺少许多尖锐谱线的粉末 X 射线衍射图形所证实的,

高活性 DMC 催化剂通常是基本上非晶态的。这类催化剂足够高的活性使得可以以很低的浓度来使用它们，通常低到足以排除自多元醇中去除催化剂的需要。EP-A-0755716 公开了一种高活性双金属氰化物 (DMC) 配合物催化剂，与其它高活性 DMC 催化剂不同，它基本上是结晶的，包括一
5 种 DMC 化合物，一种有机配位剂和一种金属盐，其中该催化剂的每 1 mol DMC 化合物含有不到大约 0.2 mol 的金属盐。

甚至已知最好的 DMC 催化剂都可被改进。仍然需要有更高活性的催化剂。此外，还需要能产生有更低粘度、较低不饱和度和较少高分子量多元醇拖尾杂质的多元醇产品的催化剂。

10 DMC 催化剂的制备技术未提到有关金属盐碱性影响的问题。文献推荐无论目标是一种传统的 DMC 催化剂（例如在美国专利 5,158,922 中所述的）或一种更新和更高活性的非晶态催化剂，都可以使用任何等级的金属盐或金属盐溶液。然而基本上金属盐的碱性是很重要的，尤其当目标是一种基本上非晶态 DMC 催化剂时。在使用相对价廉的工业级金属盐
15 类（例如工业级氯化锌）制造基本上非晶态 DMC 催化剂时，活性通常下降，而且由该催化剂制造的多元醇有相对高的粘度，高不饱和度，以及较高的高分子量拖尾含量。结果使利用一种非晶态 DMC 催化剂的某些优点削弱了。

20 总之，需要一种改进的制造 DMC 催化剂的方法。该方法最好能给出高活性的基本上非晶态的 DMC 催化剂。利用这种方法制造的催化剂最好能给出有低不饱和度和低粘度的聚醚多元醇。理想的方法应能给出活性足够高，以至能在很低的浓度下使用的催化剂，使用浓度最好低到能排除从得到的多元醇中脱除它们的需要。这种方法最好使催化剂制造者甚至在用价廉的工业级金属盐制造催化剂时，都能获得基本上非晶态 DMC
25 催化剂所带来的好处。

发明概述

本发明涉及一种制造基本上非晶态的双金属氰化物催化剂的方法。该方法包括以一种能有效地生产该催化剂的方式，在一种有机配位剂存
30 在的情况下使一种金属盐与一种金属氰化物盐的水溶液反应。在本发明中使用的金属盐溶液按金属氧化物以金属盐数量为基础计的碱度在大约 0.2 - 2.0 wt % 的范围中。

我们意外地发现特别在制造一种基本上非晶态 DMC 催化剂时，所用的金属盐溶液的碱度很重要。虽然 DMC 催化剂技术未提到金属盐碱度的作用，但我们发现在适当地控制金属盐溶液的碱度时，催化剂活性、以

5

及多元醇的诸如粘度和不饱和度这些重要性质都得到了改善。本发明的方法使那些对制造高活性的基本上非晶态 DMC 催化剂感兴趣的技术人员甚至在用相对价廉的工业级金属盐制造催化剂时，都能得到这类催化剂所能提供的所有好处。

5

发明详述

在本发明的方法中，一种金属盐和一种金属氰化物盐的水溶液在有一种有机配位剂存在的情况下反应，产生一种基本上非晶态的双金属氰化物（DMC）催化剂。

10 金属盐最好是水溶性的，并具有通式 $M(X)_n$ ，其中 M 选自 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)，和 Cr(III)。M 最好选自 Zn(II)，Fe(II)，Co(II)，和 Ni(II)。在该式中 X 最好是一种选自卤化物，氢氧化物，硫酸盐，碳酸盐，氰化物，草酸盐，15 硫氰酸盐，异氰酸盐，异硫氰酸盐，羧酸盐，和硝酸盐的阴离子。n 的值从 1 至 3，并满足 M 的价态。适合的金属盐的例子包括，但不限于氯化锌，溴化锌，醋酸锌，丙酮基醋酸锌，苯甲酸锌，硝酸锌，硫酸铁(II)，溴化铁(II)，氯化钴(II)，硫氰酸钴(II)，甲酸镍(II)，硝酸镍(II)等，以及它们的混合物。最优先选用的是氯化锌。

20 在本方法中所用的金属盐的碱度是本发明的一个重要方面。控制金属盐的碱度是改善催化剂活性和多元醇物理性质的一个关键。在本发明的方法中，金属盐水溶液按金属氧化物以金属盐数量为基础计的碱度在大约 0.2-2.0 wt % 范围中。例如，如果所用的金属盐是氯化锌（正如一般被用于制造六氟基钴酸锌那样），本方法中使用的氯化锌水溶液按25 金属氧化物以金属盐数量为基础计的碱度为大约 0.2-2.0 wt %。对于金属盐更优先选用的范围按金属氧化物计为大约 0.3-1.0 wt %；最优先选用的范围按金属氧化物计为大约 0.4-0.9 wt %。

30 金属盐的碱度通常决定于金属盐的来源。特别在大规模催化剂制备中工业级金属盐，例如工业级氯化锌是符合使用要求的，因为它们相对比较便宜。然而工业级金属盐通常含有酸性杂质，而且这些盐的水溶液的碱度可能极低（按金属氧化物计低于 0.2 wt %）。例如，工业级氯化锌的溶液按氧化锌计的碱度一般在大约 0-0.3 wt % 范围中。我们发现

在使用有相对低碱度的金属盐制造基本上非晶态 DMC 催化剂时，催化剂的活性较低，而且由此催化剂制备的多元醇的物理性质也较差。

在本发明的方法中使用工业级金属盐时，我们意外地发现通常需要将一种碱加到水溶液中，以便将碱度调节到一个按金属氧化物计大约在 0.2 - 2.0 wt % 范围中的数值。适合的碱是那些在被加到纯水中会给出一种 pH 值大约为 7.0 的溶液的化合物。这种碱可以是一种无机碱，例如一种金属氧化物，一种碱金属氢氧化物或一种碱金属碳酸盐，或者一种有机碱，例如一种胺。下文中实例 A 给出了一种测定碱度的方法。

金属氰化物盐最好是水溶性的，其通式为 $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$ ，其中 M' 选自 Fe(II)，Fe(III)，Co(II)，Co(III)，Cr(II)，Cr(III)，Mn(II)，Mn(III)，Ir(III)，Ni(II)，Rh(III)，Ru(II)，V(IV)，和 V(V)。M' 最好是选自 Co(II)，Co(III)，Fe(II)，Fe(III)，Cr(III)，Ir(III)，和 Ni(II)。金属氰化物盐可含有这些金属的一种或多种。在该式中，Y 是一种碱金属离子或碱土金属离子。A 是一种选自卤化物，氢氧化物，硫酸盐，碳酸盐，氰化物，草酸盐，硫氰酸盐，异氰酸盐，异硫氰酸盐，羧酸盐，和硝酸盐的阴离子。a 和 b 两者都是大于或等于 1 的整数；a，b 和 c 的电荷之和等于 M' 的电荷。适合的金属氰化物盐包括，但不限于六氰基钴酸(III)钾，六氰基铁酸(II)钾，六氰基铁酸(III)钾，六氰基钴酸(III)钙，六氰基铈酸(III)锂等。最优先选用的是碱金属六氰基钴酸盐。

可以用本发明的方法制造的双金属氰化物化合物的例子包括例如六氰基钴酸(III)锌，六氰基铁酸(III)锌，六氰基铁酸(II)镍(II)，六氰基钴酸(III)钴(II)等。美国专利 5,158,922 中列举了适合的双金属氰化物化合物的更多的例子，本文将其内容引为参考。最优先选用的是六氰基钴酸锌。

用本发明的方法制造的 DMC 催化剂包括一种有机配位剂。通常配位剂在水中是相对可溶的。适合的配位剂是那些本领域中熟知的配位剂，例如在美国专利 5,158,922 中所提到的那些。或者在制备过程中，或者紧接着催化剂的沉淀加入配位剂。通常使用过量的配位剂。优选的配位剂是水溶性的含有杂原子的有机化合物，它们能与双金属氰化物形成络合物。适合的配位剂包括，但不限于醇，醛，酮，醚，酯，酰胺，脲，脒，硫化物，以及它们的混合物。优选的配位剂是选自乙醇，异丙醇，

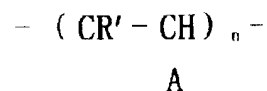
正丁醇，异丁醇，仲丁醇和叔丁醇的水溶性脂族醇类。最优先选用的是叔丁醇。

用本发明的方法制备的催化剂基本上是非晶态的。我们用“基本上非晶态”来表示缺少一种严格定义的晶体结构，其特征是在其组成的粉末 X 射线衍射图形中基本上缺少尖锐谱线。传统的六氟基钴酸锌-甘醇二甲醚催化剂（如美国专利 5,158,922 所述的）显示一种包括有许多尖锐谱线的粉末 X 射线衍射图形，表明这种催化剂有很高的结晶度。在没
5 有配位剂的情况下制备的六氟基钴酸锌也是高度结晶的（而且对环氧化物聚合是无活性的）。相反，用本发明的方法制备的催化剂则是基本上非晶态的。
10

已经介绍了几种高活性，基本上非晶态 DMC 催化剂的制备方法。本发明的方法包括在这些方法之一中使用一种按金属氧化物以金属盐数量为基础计的碱度在大约 0.2-2.0 wt % 范围中的金属盐溶液来制备一种基本上非晶态的 DMC 催化剂。例如，被本文引为参考的美国专利
15 5,470,813 表明了如何利用叔丁醇作为优选的配位剂来制备基本上非晶态的 DMC 化合物。此外，美国专利 5,482,908 和 5,545,601 介绍了高活性的基本上非晶态的 DMC 催化剂，除一种低分子量有机配位剂外它还包
括从大约 5% 到大约 80 wt % 的一种聚醚，例如一种聚氧丙烯多元醇。

用本发明的方法制造的 DMC 催化剂可任选地包括一种官能聚合物或它的水溶性盐。“官能聚合物”指的是一种有一个或多个含有氧，氮，
20 硫，磷，或卤素的官能团的聚合物，其中该聚合物，或一种由它得到的水溶性盐有相对好的水溶解度，即在室温下至少 3 wt % 的该聚合物或它的盐可溶解在水或水与一种和水互溶的有机溶剂的混合物中。与水互溶的有机溶剂的例子是四氢呋喃，丙酮，乙腈，叔丁醇等。水溶性对于在
25 双金属氟化物的形成和沉淀过程中将官能聚合物结合到催化剂中是重要的。

优选的官能聚合物具有以下的一般结构：



30 其中 R' 是氢，-COOH，或一个 C₁-C₅ 的烷基，而 A 是一个或几个选自 -OH，-NH₂，-NHR，-NR₂，-SH，-SR，-COR，-CN，-Cl，-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, 吡啶基和吡咯烷酮基的官能团, 其中R是一个C₁-C₅烷基或亚烷基, 而n是一个在大约5-5000范围内的数值。n最好在大约10-500范围内。

5 官能聚合物也可任选地包括由一种诸如烯烃或二烯烃的非官能乙烯基单体, 例如乙烯, 丙烯, 丁烯, 丁二烯, 异戊二烯, 苯乙烯或其它, 得到的重复单元, 只要该聚合物或由它得到的一种盐在水或水与一种和水混溶的有机溶剂的混合物中有相对好的溶解度。

10 适合的官能聚合物包括例如聚丙烯酰胺, 丙烯酰胺和丙烯酸共聚物, 聚丙烯酸, 聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸), 丙烯酸和马来酸的共聚物, 聚丙烯腈, 聚烷基丙烯酸酯, 聚烷基甲基丙烯酸酯, 聚乙烯基甲基醚, 聚乙烯基乙基醚, 聚醋酸乙烯酯, 聚乙烯醇, 聚(N-乙烯基吡咯烷酮), N-乙烯基吡咯烷酮和丙烯酸的共聚物, 聚(N,N-二甲基丙烯酰胺), 聚乙烯基甲基酮, 聚(4-乙烯基苯酚), 聚(4-乙烯基吡啶), 15 聚氯乙烯, 丙烯酸和苯乙烯的共聚物, 聚硫酸乙烯酯, 聚(硫酸乙烯酯)钠盐等。

适合的官能聚合物包括聚醚。在美国专利5,482,908和5,545,601中提到结合有一种聚醚的催化剂, 本文将之引为参考。在本发明的一种优选的方法中, 官能聚合物是一种聚醚多元醇。

20 在用本发明的方法制备的其它优选的催化剂中, 官能聚合物选自聚酯, 聚碳酸酯, 噁唑啉聚合物, 聚烯化亚胺, 马来酸和马来酐的共聚物, 羟乙基纤维素, 淀粉, 和聚缩醛。因此官能聚合物可以是例如聚己二酸乙二醇酯, 聚己二酸缩二丙二醇酯, 聚(1,6-己二醇碳酸酯), 聚(2-乙基-2-噁唑啉), 乙烯基丁醛和乙烯醇及醋酸乙烯酯的共聚物等, 25 以及它们的盐类。

用本发明的方法制备的催化剂可任选地含有大约2-80 wt% (按催化剂总量计) 的官能聚合物。这些催化剂最好含大约5-70 wt% 的该聚合物; 最优先使用的是大约10-60 wt% 的范围。与在没有这种聚合物的情况下制备的催化剂相比, 为了使催化剂活性有很大改进至少需要大约2 wt% 的这种聚合物。含有大约80 wt% 以上的这种聚合物的催化剂 30 没有更大的活性, 而且它们常常很难析出。

官能聚合物的分子量可以在一个相当宽的范围中变化。数均分子量

最好在大约 300 - 500,000 的范围内; 更优先选择的范围从大约 500 - 50,000.

本发明的基本上非晶态催化剂最好是粉末或糊剂。本发明优选的糊状催化剂包含大约 10 - 60 wt % 的一种双金属氰化物化合物, 大约 40 - 5
90 wt % 的一种有机配位剂, 和大约 1 - 20 wt % 的水。在催化剂颗粒的聚醚多元醇分散体中用光散射测量时, 在本发明优选的糊状催化剂中, 至少大约 90% 的催化剂颗粒的粒度小于大约 10 微米。在共同未决申请 08/588,751 中全面介绍了糊状催化剂和制备它们的方法, 本文将其引为参考。

10 用本发明的方法制备的催化剂有唯一的因使用有相对高碱度的金属盐而得到的红外光谱图。这类催化剂在大约 $640 - 645 \text{ cm}^{-1}$ 范围中最好有一个归一化吸收度在大约 0.2 - 2 范围中的唯一的峰 (“ 642 cm^{-1} 峰”); 归一化吸收度更可取的范围是从大约 0.3 - 0.8. “归一化吸收度”指的是为了修正催化剂试样中金属氰化物含量差别而被归一化的测量吸收度。对于一种六氟基钴酸锌催化剂来说, 这指的是对催化剂试样中不同
15 钴含量所进行的修正。 642 cm^{-1} 峰的强度通常随制备该催化剂所用的金属盐溶液碱度的提高而增加。下文中实例 B 解释了如何测量 642 cm^{-1} 峰吸收度。

在制备该催化剂的典型方法中, 首先配制金属盐 (例如氯化锌) 的水溶液。如果需要, 用一种碱将金属盐溶液的碱度调节到一个按金属氧化物以金属盐数量为基础计在大约 0.2 - 2.0 wt % 范围中的数值上。接着将经过调整的金属盐溶液在有一种有机配位剂 (如叔丁醇) 的情况下, 与一种金属氰化物盐 (如六氟基钴酸钾) 的水溶液混合并反应, 通过有效的混合产生一种催化剂浆液。可任选地包括一种官能聚合物, 如一种
25 聚醚。过量地使用该金属盐。催化剂浆液含有该金属盐与金属氰化物盐的反应产物, 它是双金属氰化物化合物。还有过量的金属盐, 水, 有机配位剂, 以及任何官能聚合物; 每一种都以某种程度被结合到催化剂结构中。

反应物可以在任何希望的温度下化合。这种催化剂最好在室温到大约 80°C 范围中的温度下制备; 更优先选择的范围从大约 $35 - 60^\circ\text{C}$ 。

有机配位剂和任选的官能聚合物可以和盐的水溶液的任一种或两者一起加入, 或者可以紧随着 DMC 化合物的沉淀将它们加到催化剂浆液

中。通常还是在使反应物化合以前，将配位剂与任一种水溶液，或两种水溶液预混合为好。如果不是这样而是将配位剂加到催化剂沉淀中。那么就应该用一种均化器或高剪切搅拌器使反应混合物有效地混合，以产生最具活性的催化剂。通常最好是随着 DMC 化合物的沉淀将官能聚合物加入。然后通常借任何传统的方式，如沉淀，离心，透析，或其它方法使催化剂从催化剂浆液中析出。

最好用一种含有额外的有机配位剂和/或额外的官能聚合物的水溶液来洗涤析出的催化剂。洗涤完以后，通常最好在真空下将催化剂干燥至恒重。在美国专利 5,482,908 中介绍了适合的洗涤和析出催化剂的方法。

本发明的方法有许多实质上的好处。首先是通过控制金属盐的碱度，本发明使得可以用甚至廉价的工业级金属盐来制备高活性基本上非晶态的 DMC 催化剂。我们发现如果不控制所用金属盐溶液的碱度，基本上非晶态 DMC 催化剂极高的活性可能会受到损害。通过将碱度调节到按金属氧化物计在大约 0.2-2.0 wt % 的范围中，甚至在需要使用便宜的金属盐时都可以保持催化剂的高活性。因为高活性能被保持，甚至可以在非常低的浓度下使用由本发明的方法制得的催化剂，常常低到不需从多元醇中除去它们。

其次，在用本发明的方法制备催化剂时，用这种催化剂制造的多元醇也得到改进。与用碱度在所述范围之外的金属盐制造的多元醇相比，本发明的多元醇有较低的粘度，较窄的分子量分布，较低的不饱和度，及较低的高分子量多元醇拖尾含量。低粘度和窄分子量分布有助于用预聚物和一次成型技术来加工聚氨酯，并允许使用较高的填料含量。此外，有窄分子量分布和低不饱和度的多元醇能给出有改进的物理性质的聚氨酯。最后，降低高分子量多元醇拖尾杂质的含量能减轻或消除发泡破坏的问题。

以下的实例仅仅是为了说明本发明。本领域的技术人员可以看到许多变更都是在本发明的思想和权利要求范围中的。

30 实例 A

氯化锌水溶液碱度的测定

如下所述，用标定过的 0.1N 盐酸水溶液的电位滴定方法来测定氯化

锌水溶液的碱度。

用电位滴定在蒸馏水(80 mL)中的准确称重的干燥三羟甲基氨基甲烷(THAM)试样(约0.15 g)的方法标定含水HCl(约0.1N)。用图解法判定终点。HCl溶液的当量浓度 = THAM克数 / (0.12114 × HCl体积 mL数)。

- 5 按如下方法分析氯化锌试样。将试样溶解在蒸馏水中,得到大约8.5 wt %的氯化锌溶液。用标定过的0.1 N HCl水溶液滴定该试样。用图解法确定为达到等当点所需的滴定剂的体积。

碱度(表示为wt % ZnO)计算如下:

$$\text{wt \% ZnO} = (V \times N \times 4.0685 \times 100) / (W \times \% \text{ZnCl}_2)$$

- 10 式中V是为达到等当点所需的HCl的体积(以mL表示),N是HCl溶液的当量浓度,W是氯化锌试样重量(以克表示),而% ZnCl₂是在原始试样中氯化锌的重量百分数。

实例 B

- 15 六氟基钴酸锌催化剂的642 cm⁻¹红外峰吸收度的测定

将在溴化钾粉末中的六氟基钴酸锌的8 wt %溶液加到一台扩散反射计中,依照如下参数在有一个工作范围至少为550 cm⁻¹的探测器的FTIR中对其进行扫描:扫描数 = 128;分辨率 = 4;采样过疏率 = 2;切趾法:三角形;补零系数 = 2。

- 20 然后用纯KBr粉末作为本底谱来计算溶液的Kubelka - Munk谱。其642 cm⁻¹峰高的测定或是通过手算,或是用一个计算机的宏指令如下进行:画一条联接谱图在663和559 cm⁻¹的基线点的切线。从642 cm⁻¹(加或减4 cm⁻¹,记录分辨率)处峰的最大值点到该切线画第二条直线。以被测吸收度(A)的单位或转变为被测吸收度的单位来测量这第二条直线的长度。
- 25

由下式给出归一化吸收度(A*),即对六氟基钴酸锌催化剂中的钴含量进行修正后的吸收度:

$$A^* = 100 \times A / 8 \times \% \text{Co}$$

- 30 例如一种含9.0 wt %的钴,且被测吸收度(A)为0.26的催化剂的归一化吸收度为:

$$A^* = 100 \times 0.26 / 8 \times 9.0 = 0.36$$

实例 1-7 和对比实例 8

用不同碱度的氯化锌制备六氟基钴酸锌和由该催化剂制备分子量为 8K 的聚醚二元醇

通常按照美国专利 5,482,908 的方法制备六氟基钴酸锌催化剂。用叔丁醇作为有机配位剂。该催化剂包含大约 20 wt % 的作为聚醚组分的一种分子量为 1000 的聚氧丙烯二醇。如表 1 中所示, 或者利用不同来源的氯化锌, 或者加氧化锌到氯化锌水溶液中将碱度调节到所需值上, 来改变用于制备每种催化剂的氯化锌的碱度。

按以下步骤用每一种催化剂来制造一种分子量为 8000 的聚氧丙烯二醇: 在一个 2 加仑的反应器中加入一种分子量为 750 的聚丙二醇起动机 (618 g) 和六氟基钴酸锌 (0.16 g), 并用干燥氮气吹扫反应器。在略微真空下将被搅拌的混合物加热至 130°C。加入环氧丙烷 (72 g), 从迅速的压力下降可以证明催化剂的活性。以 8 g/min 的速率加入额外的环氧丙烷 (5810 g)。加入环氧丙烷以后将该混合物在 130°C 下保持 1 h。在真空作用下从反应器中驱出残余的环氧丙烷。将多元醇产品冷却并排出。表 1 给出了用每种催化剂制造的多元醇的红外、不饱和度和粘度结果。

表 1 用于制备催化剂²的金属盐的碱度¹对多元醇³性质的影响

实例编号	ZnCl ₂ 碱度 (%)	在 642cm ⁻¹ 处归一化的红外吸收度 ⁴ (A*)	多元醇不饱和度 (meq/g)	多元醇粘度 (cps)
1	0.27	0.27	0.0057	3400
2	0.45	0.46	0.0051	3240
3	0.45	---	0.0050	3420
4	0.55	---	0.0046	3600
5	0.50	---	0.0051	3370
6	0.69	---	0.0041	3380
7	1.13	0.62	0.0053	4790
C8	0.0	<0.1	0.016	4100

¹按实例 A 所述方法测定氯化锌的碱度。

²如在实例中所述制备六氟基钴酸锌-叔丁醇-1 K 聚丙二醇配合

物。

³ 分子量为 8000 的聚氧丙烯二醇 (见实例)。

⁴ 按实例 B 方法测定, 并对试样中钴含量差别进行修正后的归一化吸收度。

5

实例 9-10 和对比实例 11

用不同碱度的氯化锌制备六氟基钴酸锌和由该催化剂制备分子量为 8 K 的聚醚二元醇

按如下方法制备一种六氟基钴酸锌-叔丁醇配合物催化剂。在一个
10 装有机械搅拌器、加料漏斗和温度计的园底烧瓶中加入蒸馏水(302 g),
六氟基钴酸钾(7.4 g)和叔丁醇(39 g)。将混合物搅拌到全部钾盐都溶
解。将得到的溶液加热到 30°C。在被搅拌的溶液中加入 50 wt %的氯化
锌水溶液(152 g)。如表 2 中所示, 或者利用不同来源的氯化锌, 或者加
氧化锌到氯化锌水溶液中将碱度调节至所需值, 来改变用于制备每种催
15 化剂的氯化锌的碱度。在 30°C 下继续搅拌 30 min。在 30 psig 压力下
过滤所得到的白色悬浮液。在强力搅拌下在叔丁醇(110 g)和水(60 g)
的溶液中重新悬浮一份 8.0 g 的滤饼。在所有固体被完全悬浮在洗涤溶
液中后, 继续搅拌 30 min。如上所述将混合物过滤。再次将全部滤饼悬
浮在 99.5%的叔丁醇(144 g)中, 并如上所述使其析出。在真空和 45°C 下
20 将滤饼干燥一整夜。如在前面的实例中所述, 用这种催化剂制备一种分
子量为 8000 的聚氧丙烯二醇。表 2 中给出了 8 K 二元醇的性质。

表 2 用于制备催化剂²的金属盐的碱度¹对多元醇³性质的影响

实例编号	ZnCl ₂ 碱度 (%)	多元醇不饱和度 (meq/g)	多元醇粘度 (cps)
9	0.64	0.005	3530
10	0.24	0.006	3920
C11	0.0	0.017	8100

¹ 按实例 A 中所述的方法测定氯化锌的碱度。

25 ² 按实例中所述制备六氟基钴酸锌-叔丁醇配合物。

³ 分子量为 8000 的聚氧丙烯二醇 (见实例)。

上述实例仅仅是用于说明; 以下的权利要求规定了本发明的范围。