

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97142456

※ 申請日期：97-11-3

※IPC 分類：C08G 65/34 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚伸丙基醚二醇或其共聚物之製備

PREPARATION OF POLYTRIMETHYLENE ETHER GLYCOL OR
COPOLYMERS THEREOF

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬克 安德魯 哈默
HARMER, MARK ANDREW
2. 史考特 克里斯多福 傑克森
JACKSON, SCOTT CHRISTOPHER
3. 克里斯丁 霍夫曼
HOFFMANN, CHRISTIAN
4. 愛德華 R 墨菲
MURPHY, EDWARD R.
5. 魯伯特 史班斯
SPENCE, RUPERT

國 籍：(中文/英文)

1. 英國 U.K.
2. 美國 U.S.A.
3. 德國 GERMANY
4. 美國 U.S.A.
5. 加拿大 CANADA

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年11月01日；60/984,437

2. 美國；2008年10月31日；12/262,609

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備聚伸丙基醚二醇或其共聚物之方法。

相關申請案之交叉參考

本申請案主張2007年11月1日申請之美國臨時申請案第60/984437號之權益，該臨時申請案以引用之方式併入本文。

【先前技術】

聚伸丙基醚二醇可經由1,3-丙二醇視需要在共聚單體二醇存在下之酸催化聚縮合來產生。使用酸催化來產生聚伸丙基醚二醇之標準方法描述於美國專利第6,720,459號、美國專利第3,326,985號及美國專利第2,520,733號中。

藉由1,3-丙二醇之聚縮合產生之聚伸丙基醚二醇聚合物可能具有品質問題，尤其高色彩，其使聚合物不適於許多最終用途，諸如紡織纖維應用。聚合物之色彩在過去主要視原料品質及聚合過程條件(諸如觸媒濃度及反應溫度)而定。對製備具有低色彩之較高分子量(亦即，大於約250 g/mol)聚伸丙基醚二醇的嘗試通常未獲成功或需要在適度反應條件下之長時間反應。

美國專利申請案第2005/0272911號揭示一種藉由脫水縮合反應使用由酸及鹼構成之觸媒來產生具有降低之色彩之聚醚多元醇的方法。鹼之添加會增加合成聚合物之成本以及自反應混合物分離聚合物之成本。

近期對降低色彩之若干嘗試已涉及使用反應後處理。舉例而言，美國專利第7,009,082號揭示一種藉由吸附方法自聚伸丙基醚二醇移除有色體之方法，且美國專利申請案第2004/0225163號揭示一種藉由氫化反應來降低色彩之方法。該等反應後方法為費時的且需要額外加工設備及化學品，且因此代價昂貴。

本發明提供一種用於製備聚伸丙基醚二醇或其共聚物之改良方法，其中產物聚合物具有至少約250 g/mol以上之平均分子量且展現降低之色彩。

【發明內容】

本發明提供一種用於產生包含至少一種聚伸丙基醚二醇或其共聚物之反應產物之方法，其包含：

(a)使(1)至少一種選自由1,3-丙二醇及具有2-6之聚合度之1,3-丙二醇的寡聚物組成之群之烷二醇反應物、(2)(視需要)至少一種選自由乙二醇、C₄至C₁₂直鏈二醇及C₃至C₁₂支鏈二醇組成之群之共聚單體二醇及(3)至少一種聚縮合觸媒反應，藉此當該反應進行時產生包含水之反應混合物；及

(b)當反應進行時，將反應混合物中之水維持為相對於反應混合物之重量而言至少約0.08重量%以上之濃度；

藉此產生反應產物且其中該反應產物具有每莫耳至少約250公克之Mn。

本發明亦提供一種用於產生包含至少一種聚伸丙基醚二醇或其共聚物之反應產物之方法，其包含：

(a)使(1)至少一種選自由1,3-丙二醇及具有2-6之聚合度之1,3-丙二醇的寡聚物組成之群之烷二醇反應物、(2)(視需要)至少一種選自由乙二醇、 C_4 至 C_{12} 直鏈二醇及 C_3 至 C_{12} 支鏈二醇組成之群之共聚單體二醇及(3)至少一種聚縮合觸媒反應，藉此當該反應進行時，歷經一定反應時間產生包含水之反應混合物；

(b)當反應進行時，將反應混合物中之水維持為相對於反應混合物之重量而言至少約0.08重量%以上之濃度；及

(c)在該反應時間內控制該反應混合物之溫度，其中該控制係在約 120°C 至約 250°C 之溫度下進行，同時該反應時間之前半段之平均溫度比該反應時間之後半段期間之平均溫度高約 2°C 至約 70°C ；

藉此產生反應產物且其中該反應產物具有每莫耳至少約250公克之Mn。

該至少一種聚縮合觸媒可為任何酸觸媒。在更具體之實施例中，該至少一種聚縮合觸媒係選自由以下觸媒組成之群：無機酸、有機磺酸(包括氟烷基磺酸)、金屬鹽、沸石、氟化氧化鋁、經酸處理之氧化鋁、雜多酸、承載於氧化鋯、二氧化鈦、氧化鋁及/或矽石上之雜多酸及以離子交換為主之固體酸觸媒。

該反應產物可展現降低之末端不飽和度及降低之色彩。

【實施方式】

本發明提供一種製備聚伸丙基醚二醇或其共聚物之方法。

定義

在本揭示案中，使用許多術語及縮寫。提供以下定義。

"反應時間"意謂進行反應以便獲得所要分子量所需之時間，但不包括在反應前加熱反應混合物之時間及在反應後冷卻反應混合物所需之時間。

"溫度範圍"意謂在反應過程期間所使用之介於最低溫度與最高溫度之間的區間。

"高至低溫度分布"或"高至低溫度斜坡"意謂反應溫度隨時間而變化之關係，其特徵為在反應時間之前半段(吾人應將"前半段"改為"第一部分")期間的平均溫度比在反應時間之後半段期間的平均溫度要高。 t_1 至 t_2 之時間間隔內的平均溫度($T_{\text{平均}}$)係定義為溫度 $T(t)$ 之算術平均值，亦即：

$$T_{\text{平均}} = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \int_{t_1}^{t_2} T(t) dt,$$

其中 T 指示反應溫度且 t 指示反應時間。

高至低溫度分布可藉由以逐步或連續方式使溫度斜線下降來實現。若以逐步方式實現，則反應可以一步溫度改變或多步改變進行，其中各個別步驟之時間獨立於任何其他步驟，且在各步驟之間溫度下降時之速率對各步驟而言可變化。作為高至低溫度分布之一實例，吾人可最初在 170°C 下進行反應歷時4小時，且隨後可將溫度降低至 160°C 歷時額外8小時。高至低溫度分布之額外實例圖示於圖1之圖I至IV中，其中對涉及一步改變之方法而言，將溫度指定為 T_1 至 T_2 ，對涉及兩步改變之方法而言指定為 T_1

至 T_3 ，且對多步或連續改變而言指定為 $T_{\text{初始}}(T_i)$ 至 $T_{\text{最終}}(T_e)$ 。

"酸觸媒"意謂能促進醇之縮合反應以形成醚之酸。

"均質酸觸媒"或"均質觸媒"意謂以分子方式與反應物一起分散於同一相中之觸媒。

"異質酸觸媒"或"異質觸媒"意謂諸如固體之呈相異第二相之觸媒。

"聚縮合反應"意謂根據本發明之態樣進行之反應，其中使用至少一種聚縮合觸媒。

"分子量"或" M_n "意謂通常以每莫耳之公克數報導之數量平均分子量，亦即，將樣本中之所有聚合物分子之總重量除以樣本中之聚合物分子之總數。

術語"不飽和端基"或"末端不飽和度"或"不飽和度"意謂聚合物分子中末端碳-碳雙鍵($C=C$)之存在。

"色彩"意謂可見色彩之存在，其可藉由在可見光範圍內使用光譜色度計或分光光度計，使用大致400-800 nm之波長且藉由與純水比較來定量化。

"聚合度"意謂在聚合反應中之時間 t 時平均聚合物鏈中之單體單元之數目。

本發明提供一種用於產生包含至少一種聚伸丙基醚二醇或其共聚物之反應產物之方法，其包含：

(a)使(1)至少一種選自由1,3-丙二醇及具有2-6之聚合度之1,3-丙二醇的寡聚物組成之群之烷二醇反應物、(2)(視需要)至少一種選自由乙二醇、 C_4 至 C_{12} 直鏈二醇及 C_3 至 C_{12}

支鏈二醇組成之群之共聚單體二醇及(3)至少一種聚縮合觸媒反應，藉此當該反應進行時產生包含水之反應混合物；及

(b)當反應進行時，將反應混合物中之水維持為相對於反應混合物之重量而言至少約0.08重量%以上之濃度；

藉此產生反應產物且其中該反應產物具有每莫耳至少約250公克之Mn。

至少一種烷二醇及至少一種聚縮合觸媒之反應隨時間導致聚伸丙基醚二醇之至少一種均聚物的形成。當該反應在共聚單體二醇存在下進行時，形成聚伸丙基醚二醇之至少一種共聚物。除聚合物形成外，在該等聚縮合反應中產生水。如熟習此項技術者所知，隨著反應中之水量增加，水最終會導致反應速率之不當降低。因此，通常將水在其產生時自反應中移除；參見(例如)美國專利第6,977,291號，實例1(第9欄，第1-20行)，其中反應中之水係藉由蒸餾移除。

與此相反，在本發明中，隨著反應進行，將水濃度維持為相對於反應混合物之重量而言至少約0.08重量%以上。在一態樣中，將水維持為相對於反應混合物之重量而言約0.08重量%至約2.0重量%。在另一態樣中，將水維持為約0.08%至約0.5%。在另一態樣中，將水維持為約0.1%至約0.3%。術語"當反應進行時維持反應混合物中之水"之使用意謂當反應進行時在一態樣中產生水且在另一態樣中損失水。最初，水係以相對於反應混合物之重量而言超過0.08重量%之濃度產生，當水損失時，將水濃度維持為相對於

反應混合物之重量而言至少約0.08重量%以上之濃度。

"反應混合物"為在該反應進行時產生之混合物。在至少一種聚縮合觸媒存在下，在該反應進行時，至少一種烷二醇反應物及(視需要)至少一種共聚單體二醇轉化成包含至少一種聚伸丙基醚二醇或其共聚物之反應產物，在該反應結束時，該反應產物具有至少約250 g/mol以上之Mn。另外，在該反應發生時形成水。因此，反應混合物為將在該方法中之任何點時觀察到且將包含未反應之烷二醇、未反應之任選共聚單體二醇、至少一種聚縮合觸媒、已形成之至少一種聚伸丙基醚二醇或其共聚物及水的混合物。水可包括在反應期間形成之水以及為維持至少0.08%以上之濃度而添加至反應中的水。

反應混合物中之水濃度可(例如)藉由抽取反應混合物之樣本且利用卡爾-費休(Karl Fisher)水(水分)分析法來分析樣本而測定。反應混合物中之水濃度受許多因素影響，諸如聚合物之分子量、反應溫度及將噴射氣體(例如，N₂)添加至反應中之速率。反應混合物中之水濃度可藉由將水添加至反應混合物中或藉由控制諸如溫度之反應條件來控制。或者，當聚合反應產生水時，調整噴射氣體速率可使水濃度得以控制。舉例而言，若水濃度需要增加，則降低噴射速率或停止噴射氣體將減少水蒸氣自反應器之析出且增加或維持反應混合物中之水濃度。同樣地，增加噴射氣體速率將降低反應混合物之水濃度。

在本發明之一態樣中，烷二醇反應物係選自由1,3-丙二

醇、1,3-丙二醇之二聚體、1,3-丙二醇之三聚體及其混合物組成之群。在另一態樣中，烷二醇反應物為1,3-丙二醇或1,3-丙二醇及其寡聚物之混合物，該混合物包含至少90重量%之1,3-丙二醇。在另一態樣中，烷二醇反應物為1,3-丙二醇。

在一態樣中，至少一種共聚單體二醇係選自由以下二醇組成之群：1,2-乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2'-二甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,7-辛二醇、1,10-癸二醇及1,12-十二烷二醇。在一更具體之態樣中，共聚單體二醇為1,2-乙二醇。共聚單體二醇可占反應混合物之重量的達約50重量%。

在一廣泛態樣中，本發明之方法可使用至少一種選自由1,3-丙二醇、1,3-丙二醇之二聚體、1,3-丙二醇之三聚體及其混合物組成之群的烷二醇反應物及至少一種選自由乙二醇、C₄至C₁₂直鏈二醇及C₃至C₁₂支鏈二醇組成之群之共聚單體二醇來進行。在一更具體之實施例中，本發明之方法可使用至少一種選自由1,3-丙二醇、1,3-丙二醇之二聚體、1,3-丙二醇之三聚體及其混合物組成之群的烷二醇反應物及至少一種選自由1,2-乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2'-二甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,7-辛二醇、1,10-癸二醇及1,12-十二烷二醇組成之群之共聚單體二醇來進行。在一更具體之態樣中，該方法可使用至少一種選自由1,3-丙二醇、1,3-丙二醇之二聚體、1,3-丙二醇之三聚體及其混合物組成之群的烷二醇反應物及1,2-乙二

醇來進行。在一更具體之態樣中，至少一種烷二醇反應物為1,3-丙二醇且至少一種共聚單體二醇為1,2-乙二醇。

熱穩定劑、諸如丁基化羥基甲苯之抗氧化劑及著色物質亦可在必要時添加至反應混合物中或添加至最終聚合物中。

聚縮合反應可在諸如氮氣或氫氣之惰性蒙氣下進行。在另一態樣中，聚縮合反應係在小於一個大氣壓之壓力下進行；在其他態樣中，反應係在小於50 kPa或小於25 kPa之壓力下進行。

至少一種聚縮合觸媒可為任何酸觸媒。該至少一種聚縮合觸媒較佳係選自由路易斯酸(Lewis acid)、布朗斯特酸(Bronsted acid)、超酸(super acid)及其混合物組成之群。合適之聚縮合觸媒包括均質及異質觸媒。在一態樣中，合適之聚縮合觸媒係選自由無機酸、有機磺酸(包括氟烷基磺酸)、雜多酸及金屬鹽組成之群。在一更具體之態樣中，觸媒為選自由以下觸媒組成之群之均質觸媒：硫酸、氫碘酸、氟磺酸、亞磷酸、對甲苯磺酸、苯磺酸、甲烷磺酸、磷鎢酸、九氟丁烷磺酸、三氟甲烷磺酸、磷鉬酸、1,1,2,2-四氟乙烷磺酸、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷磺酸、三氟甲磺酸鈹、三氟甲磺酸釷、三氟甲磺酸鐿、三氟甲磺酸釷、三氟甲磺酸鐿、三氟甲磺酸釷、三氟甲磺酸鐿及三氟甲磺酸鋇。均質觸媒亦可包括以下形式之稀土酸： $\text{La}(1,1,2,2\text{-四氟乙烷磺酸})_3$ 、 $\text{La}(1,1,2,3,3,3\text{-六氟丙烷磺酸})_3$ 、 $\text{Sc}(1,1,2,2\text{-四氟乙烷磺酸})_3$ 、 $\text{Sc}(1,1,2,3,3,3\text{-六氟丙烷磺酸})_3$ 、 $\text{Ac}(1,1,2,2\text{-四}$

氟乙烷磺酸)₃、Ac(1,1,2,3,3,3-六氟丙烷磺酸)₃、Yb(1,1,2,2-四氟乙烷磺酸)₃及Yb(1,1,2,3,3,3-六氟丙烷磺酸)₃，以及SbF₅-HF(魔術酸(magic acid))及氟磺酸與五氯化銻之混合物(如由G. A. Olah、G. K. Surya Prakash及J. Sommer in "Superacids"(John Wiley & Sons, NY, 1985)所述)。

至少一種聚縮合觸媒亦可為選自由以下觸媒組成之群之異質觸媒：沸石、氟化氧化鋁、經酸處理之氧化鋁、雜多酸及承載於氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋁及/或矽石上之雜多酸，以及以離子交換為主之固體酸觸媒(諸如Amberlyst® 15或全氟化離子交換聚合物)。

含有側位磺酸及羧酸基團之全氟化離子交換聚合物(PFIEP)為熟知化合物。關於含有側位磺酸基之PFIEP之描述可參見(例如)Waller等人，Chemtech, 1987年7月，第438-441頁及其中之參考文獻；J. D. Weaver等人，Catalysis Today, 14 (1992)195-210；及美國專利第5,094,995號，第2欄第57行至第10欄第10行。含有側位羧酸基團之全氟化離子交換聚合物(PFIEP)已描述於美國專利第3,506,635號，第2欄第48行至第8欄第38行中。PFIEP具有包括實質上氟化之碳鏈之結構，該氟化碳鏈可連接於其實質上氟化之側鏈。另外，該等聚合物含有磺酸基團或磺酸基團之衍生物、羧酸基團或羧酸基團之衍生物及/或該等基團之混合物。舉例而言，可使用第一氟化乙烯基單體及具有側位陽離子交換基團或側位陽離子交換基團前驅

物之第二氟化乙烯基單體之共聚物，例如可隨後水解成磺酸基之磺醯氟基團(SO₂F)。可能之第一單體包括四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯、乙烯基氟、偏二氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、全氟(烷基乙烯醚)及其混合物。可能之第二單體包括具有側位陽離子交換基團或前驅基團之各種氟化乙烯醚。較佳地，聚合物含有足夠數量之酸基，以得到約500至20,000且最佳為800至2000之當量重量。適用於本發明之全氟化聚合物之典型為"NAFION®" PFIEP(可購自E. I. du Pont de Nemours and Company)及揭示於美國專利第3,282,875號第1欄第17行至第9欄第70行、美國專利第4,329,435號第5欄第29行至第38行、美國專利第4,330,654號第4欄第55行至第8欄第53行、美國專利第4,358,545號第5欄第18行至第54行、美國專利第4,610,762號第3欄第25行至第4欄第28行及美國專利第4,433,082號第2欄第53行至第8欄第25行之聚合物或聚合物之衍生物。更佳地，聚合物包含全氟化碳主鏈及由式-OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₃X表示之側基，其中X為H、鹼金屬或NH₄。該類聚合物揭示於美國專利第3,282,875號中。

合適之異質觸媒亦包括多孔PFIEP微複合物，其包含含有包埋於金屬氧化物網絡、矽石網絡或金屬氧化物與矽石之網絡內部且高度分散於整個該網絡中之側位磺酸及/或羧酸基團之PFIEP，此如美國專利第5,824,622號第3欄第22行至第7欄第65行及第13欄第61行至第18欄第17行中所述。

在一較佳態樣中，至少一種聚縮合觸媒係選自由三氟甲烷磺酸、九氟丁烷磺酸、1,1,2,2-四氟乙烷磺酸、1,1,2,3,3,3-六氟丙烷磺酸、硫酸及全氟化離子交換聚合物組成之群。

聚縮合觸媒之添加量為相對於初始反應混合物重量之約0.01重量百分比至約5.0重量百分比。在一態樣中，聚縮合觸媒之添加量為約0.02重量百分比至約1.0重量百分比。在另一態樣中，聚縮合觸媒之添加量為約0.03重量百分比至約0.5重量百分比。

在一態樣中，聚縮合反應係在約120°C至約250°C之溫度下進行。在另一態樣中，聚縮合反應係在約120°C至約210°C之溫度下進行。在另一態樣中，聚縮合反應係在約140°C至約190°C之溫度下進行。在一態樣中，反應係在約120°C至約250°C之溫度下進行，同時至少一種烷二醇反應物係選自由1,3-丙二醇及具有2-6之聚合度之1,3-丙二醇的寡聚物組成之群，且至少一種聚縮合觸媒係選自由三氟甲烷磺酸、九氟丁烷磺酸、1,1,2,2-四氟乙烷磺酸、1,1,2,3,3,3-六氟丙烷磺酸、硫酸及全氟化離子交換樹脂組成之群，其中至少一種聚縮合觸媒係以相對於反應混合物之重量而言約0.01重量百分比至約5.0重量百分比之量來添加。在另一態樣中，反應係在約120°C至約250°C之溫度下進行，同時至少一種烷二醇反應物係選自由1,3-丙二醇及具有2-6之聚合度之1,3-丙二醇的寡聚物組成之群，至少一種共聚單體二醇係選自由乙二醇、C₄至C₁₂直鏈二醇及C₃

至 C_{12} 支鏈二醇組成之群，且至少一種聚縮合觸媒係選自由三氟甲烷磺酸、九氟丁烷磺酸、1,1,2,2-四氟乙烷磺酸、1,1,2,3,3,3-六氟丙烷磺酸、硫酸及全氟化離子交換樹脂組成之群，其中至少一種聚縮合觸媒係以相對於反應混合物之重量而言約0.01重量百分比至約5.0重量百分比之量來添加。

反應時間將視諸如反應物、反應條件及反應器之許多因素而定。熟習此項技術者會知道為獲得具有所要分子量之反應產物之高產率而調整反應時間。

藉由將反應混合物中之水濃度維持為至少約0.08%以上，如藉由諸如使用ASTM標準D-1209測定APHA色彩之任何合適方式所測定的反應產物之色彩相對於就在水移除之情況下進行反應所觀察到的色彩而言可有所降低。在一態樣中，反應產物之APHA色彩值為約100或更低。在另一態樣中，APHA色彩值為約50或更低。在另一態樣中，APHA色彩值為約25或更低。

在一態樣中，反應產物之分子量(Mn)為至少約1000 g/mol。在另一態樣中，反應產物之Mn為至少約2000 g/mol。

在一態樣中，反應係在約120°C至約250°C之溫度下進行，同時至少一種烷二醇反應物係選自由1,3-丙二醇及具有2-6之聚合度之1,3-丙二醇的寡聚物組成之群，且至少一種聚縮合觸媒係選自由三氟甲烷磺酸、九氟丁烷磺酸、1,1,2,2-四氟乙烷磺酸、1,1,2,3,3,3-六氟丙烷磺酸、硫酸及

全氟化離子交換樹脂組成之群，其中至少一種聚縮合觸媒係以相對於反應混合物之重量而言約0.01重量百分比至約5.0重量百分比之量來添加，且其中反應產物具有約100或更低、較佳約50或更低且更佳約25或更低之APHA色彩值。在另一態樣中，反應係在約120°C至約250°C之溫度下進行，同時至少一種烷二醇反應物係選自由1,3-丙二醇及具有2-6之聚合度之1,3-丙二醇的寡聚物組成之群，至少一種共聚單體二醇係選自由乙二醇、C₄至C₁₂直鏈二醇及C₃至C₁₂支鏈二醇組成之群，且至少一種聚縮合觸媒係選自由三氟甲烷磺酸、九氟丁烷磺酸、1,1,2,2-四氟乙烷磺酸、1,1,2,3,3,3-六氟丙烷磺酸、硫酸及全氟化離子交換樹脂組成之群，其中至少一種聚縮合觸媒係以相對於反應混合物之重量而言約0.01重量百分比至約5.0重量百分比之量來添加，且其中反應產物具有約100或更低、較佳約50或更低且更佳約25或更低之APHA色彩值。

在一態樣中，本發明之聚縮合反應可使用"高至低溫度分布"來進行。因此，在一態樣中，提供一種用於產生包含至少一種聚伸丙基醚二醇或其共聚物之反應產物之方法，其包含：

(a)使(1)至少一種選自由1,3-丙二醇及具有2-6之聚合度之1,3-丙二醇的寡聚物組成之群之烷二醇反應物、(2)(視需要)至少一種選自由乙二醇、C₄至C₁₂直鏈二醇及C₃至C₁₂支鏈二醇組成之群之共聚單體二醇及(3)至少一種聚縮合觸媒反應，藉此當該反應進行時，歷經一定反應時間產生包

含水之反應混合物；

(b)當反應進行時，將反應混合物中之水維持為相對於反應混合物之重量而言至少約0.08重量%以上之濃度；及

(c)在該反應時間內控制該反應混合物之溫度，其中該控制係在約120°C至約250°C之溫度下進行，同時該反應時間之前半段之平均溫度比該反應時間之後半段期間之平均溫度高約2°C至約70°C；

藉此產生反應產物且其中該反應產物具有每莫耳至少約250公克之Mn。

在一態樣中，當使用"高至低溫度分布"時，反應產物之末端不飽和度得以降低。在一態樣中，反應產物之末端不飽和度小於或等於約25 meq/kg。在一更具體之態樣中，反應產物之末端不飽和度小於或等於約15 meq/kg。在一更具體之態樣中，反應產物之末端不飽和度小於或等於約10 meq/kg。

在一態樣中，反應產物具有小於或等於約100個APHA單位之色彩。在一更具體之態樣中，反應產物具有小於或等於約50個APHA單位之色彩。在一更具體之態樣中，反應產物具有小於或等於約25個APHA單位之色彩。在一態樣中，反應產物之末端不飽和度小於或等於約25 meq/kg，且反應產物之色彩小於或等於約100個APHA單位。

在一態樣中，聚縮合反應係使用"高至低溫度分布"在約120°C至約210°C之溫度下進行，其中反應之前半段之平均溫度比反應之後半段之平均溫度高2-50°C。

在一更具體之態樣中，聚縮合反應係使用"高至低溫度分布"在約140℃至約190℃之溫度下進行，其中反應之前半段之平均溫度比反應之後半段之平均溫度高2-30℃。

使用"高至低溫度分布"進行之聚縮合反應可用上文所述之聚縮合觸媒中之任何觸媒來執行。

在一態樣中，使用"高至低溫度分布"產生之反應產物具有至少約1000 g/mol之Mn。在另一態樣中，使用"高至低溫度分布"產生之反應產物具有至少約2000 g/mol之Mn。

本發明之方法不受限於反應器組態，然而，聚伸丙基醚二醇之成功的製造方法應在可獲得適於最終用途應用之平均分子量且可限制不當化學物質之產生的所要時間內及條件下提供產物，其中該等不當化學物質將會使產物不適於最終用途應用或將會需要昂貴手段來移除，(例如)具有高度不飽和度或高色彩之產物。用於1,3-丙二醇反應物之聚縮合之反應器組態以及連續方法描述於美國專利第6,720,459號第5欄第49行至第9欄第26行及圖1至6中。本方法可在封閉系統中，在反應過程期間不添加新鮮單體之情況下進行。亦可在反應過程期間將新鮮單體添加至反應混合物中及/或將反應產物自反應混合物中抽出的情況下進行反應。後者可用於實現連續反應方法。另外，"高至低"溫度分布可在一個反應器或反應器區內，或在多個反應器或反應器區中實現。舉例而言，聚縮合反應可在一個反應器或反應器區中被引發，且當溫度被改變(例如降低)以實現"高至低"分布時，可將反應混合物轉移至不同反應器或

反應器區中。反應器或反應器內之反應區的數量將部分地由反應器成本及反應之溫度分布所決定。

如本發明之態樣的任何態樣中所述所產生之反應產物中的至少一種聚伸丙基二醇或其共聚物可藉由此項技術中已知之方法(諸如萃取)來回收。至少一種聚縮合觸媒可加以回收且在後續聚縮合反應中加以再使用。

反應產物及所回收之至少一種聚伸丙基二醇或其共聚物適用於(例如)形成熱塑性彈性體、作為潤滑劑及作為用於紡織品之纖維。

通用材料及方法

使用以下縮寫：

核磁共振被縮寫為NMR；攝氏溫度被縮寫為 $^{\circ}\text{C}$ ；攝氏被縮寫為C；公克被縮寫為g，公斤被縮寫為kg，毫升被縮寫為mL；立方公分被縮寫為cc；公升被縮寫為L；毫米被縮寫為mm；公分被縮寫為cm；每分鐘轉數被縮寫為rpm；分鐘被縮寫為min；百萬分率被縮寫為ppm；數量平均分子量被縮寫為Mn；比例積分微分被縮寫為PID；小時被縮寫為hr；重量百分比被縮寫為wt%；反應被縮寫為react.；溫度被縮寫為temp.；毫當量被縮寫為meq；每莫耳之公克數被縮寫為g/mol；1,3-丙二醇被縮寫為PDO；1,1,2,2-四氟乙烷磺酸被縮寫為TFESA；硫酸被縮寫為SA；4-十二烷基苯磺酸被縮寫為DBS。

聚合物分子量(Mn)及聚合物不飽和度係藉由質子-NMR使用 500 MHz Avance DRX® NMR 譜儀 (Bruker,

Rheinstetten, Germany)來測定。下文實例中報導之Mn的值係以g/mol表示。

聚合物色彩係根據ASTM標準D-1209，作為APHA值(鉑-鈷系統)，使用諸如光譜色度計("ColorQuest"型，Hunterlab, Reston, VA, USA)或分光光度計("50 Conc"型，Varian Inc., Palo Alto, CA, USA)之標準儀器來量測。

除非另外指示，否則化學品通常係自Sigma-Aldrich(St. Louis, MO)獲得。1,1,2,2-四氟乙烷磺酸(TFESA)係如M. A. Harmer等人，Green Chemistry, 2007, 9, 30-37中所述來製備。1,3-丙二醇係來自E. I. DuPont de Nemours and Company(Wilmington, DE)或Sigma-Aldrich。

水濃度係藉由卡爾-費休分析法使用Mettler-Toledo DL31型號(Mettler-Toledo, Columbus, OH)來測定。

關於以30 g PDO進行之反應之通用反應程序：

該聚合反應係在100 mL特製玻璃燒瓶中進行。該燒瓶為具有成20度角之側頸之經改良的厚壁、圓底、3頸燒瓶。替代側頸之一，燒瓶具有6 mm內徑之熱孔以容納熱電偶。替代另一側頸，燒瓶具有氣體噴射管，該管具有帶倒鉤軟管連接入口及6 mm之內徑。氣體噴射管及熱孔向下延伸至燒瓶底部上方5 mm處。向燒瓶之中心頸連接具有250 mm長度及12.5 mm內徑之玻璃管柱。將40.64 cm(16吋)長J型熱電偶固定於該管柱之外部，且以螺旋模式將帶型加熱元件以使熱電偶之尖端處於該加熱元件之最底下2圈之間的方式包覆在管柱周圍，在各圈之間大致間隔2.54 cm(1

吋)。隨後，將玻璃纖維絕緣膠帶包覆在管柱周圍而不使管柱或加熱元件中之任一者曝露在外。向管柱之頂部連接具有水夾套側臂及真空配接器之玻璃蒸餾頭。向蒸餾頭之出口連接15 mL餾出物接收器。使用乳膠管來將雙儲集器油鼓泡器連接於蒸餾頭上之真空配接器以使系統可以惰性氣體連續淨化。使用半球形加熱套來加熱燒瓶。使用30.48 cm(12吋)長J型熱電偶來監控燒瓶內含物之溫度。將該熱電偶之尖端插入燒瓶上之熱孔中，向該熱孔中添加少量傳熱流體。使用2個控制迴路來將反應容器及其內含物加熱至所要溫度。在第一控制迴路中，使用插入熱孔中之30.48 cm熱電偶來間接量測燒瓶內含物之溫度。該溫度被反饋至控制半球形加熱套之PID控制器。在第二控制迴路中，使用固定於管柱之40.64 cm熱電偶來量測管柱中之蒸氣溫度。該溫度被反饋至控制包覆在管柱周圍之帶型加熱元件之另一PID控制器。

關於以400 g至800 g PDO進行之反應之通用反應程序：

該聚合反應係在具有4個內部隔板之玻璃1000 mL圓柱形燒瓶中進行。該燒瓶之頂部表面帶有凸緣，具有內部安裝Viton o形環之凹槽。將5頸凸緣蓋緊固至容器之頂部。向該蓋之中心頸連接攪拌器軸承。用向下延伸至燒瓶之底部上方2.54 cm(1吋)處之玻璃攪拌軸達成攪拌。該攪拌軸具有兩組葉片，各組具有4個葉片。下葉片組在該軸之底端處，且上葉片組在下組上方7.62 cm(3吋)處。各葉片自該軸沿徑向向外延伸1.27 cm(0.5吋)，且具有1.27 cm之垂直

高度。用130瓦特攪拌器馬達向攪拌軸供以動力。用向下延伸至燒瓶底部上方5.08 cm(2吋)處之6 mm OD玻璃管達成水及氮氣添加。用連續循環注射泵抽水。水入口管線及氮氣入口管線連接在T形聚四氟乙烯(PTFE)管接頭處，該管接頭被連接於玻璃水/氮氣添加管之頂部。玻璃熱孔向下延伸至容器底部上方5.08 cm處，將J型熱電偶插入該玻璃熱孔中以監控容器內含物之溫度。將少量傳熱流體添加至熱孔中。向燒瓶之一側頸連接具有180 mm長度及20 mm ID之玻璃管柱。將J型熱電偶固定於該管柱之外部，且以螺旋模式將帶型加熱元件以使熱電偶之尖端處於該加熱元件之最底下2圈之間的方式包覆在管柱周圍，在各圈之間大致間隔2.54 cm。隨後，將玻璃纖維絕緣膠帶包覆在管柱周圍而不使管柱或加熱元件中之任一者曝露在外。向管柱頂部連接具有指形冷凝器之蒸餾頭。向蒸餾頭之出口連接500 mL餾出物接收器。使用乳膠管來將雙儲集器油鼓泡器連接於蒸餾頭上之真空配接器以使系統可以惰性氣體連續淨化。使用圓柱形加熱套來加熱燒瓶。使用2個控制迴路來將反應容器及其內含物加熱至所要溫度。在第一控制迴路中，使用插入燒瓶中之熱孔中之熱電偶來間接量測燒瓶內含物之溫度。該溫度被反饋至控制圓柱形加熱套之PID控制器。在第二控制迴路中，使用固定於管柱之熱電偶來間接量測管柱中之蒸氣溫度。該溫度被反饋至控制包覆在管柱周圍之帶型加熱元件之另一PID控制器。

關於1 L及22 L反應器之通用反應程序：

用 N_2 噴射 1 L 或 22 L 玻璃反應器，該反應器配備有機械攪拌器、以玻璃燒結噴射器為尖端之氮氣汲取管及頂置冷凝器單元。隨後向反應器中添加 1,3-丙二醇及所要酸觸媒。隨後，使用攪拌器來混合反應混合物且使用氮氣噴射以移除殘餘氧氣。

使用電熱或熱油系統將反應物加熱至所要反應溫度。將反應開始時間設定為將熱施加於反應器之時間。當反應物接近目標溫度時，來自反應之水自反應器中析出且以冷凝器加以移除。

藉由將反應混合物冷卻至室溫來終止反應。對存在水添加之反應而言，當終止加熱時，將反應器設定至回流。

在比較實例中，如上所述進行反應。用乾燥氮氣不斷噴射反應物以移除由反應產生之水。在本發明實例中，如上所述進行反應，但存在有一修改。在本發明實例中，將具有水進料泵之水管線附接於向反應器提供氮氣噴射之氮氣管線。藉由操作水泵，有可能經由氮氣噴射器將水添加至反應混合物中。此允許反應混合物中之水含量可藉由控制水泵速率來控制。

實例

實例 1-2：

實例 1 為比較實例且係在恆溫下不添加水之情況下執行。將 1,3-丙二醇 (800 g) 添加至 1000 mL 圓柱形燒瓶中。向其中添加 1,1,2,2-四氟乙烷磺酸 (4.0 g)。用氮氣，以 500 cc/min 來噴射燒瓶之內含物歷時 12 小時。用加熱套將均質

溶液加熱至 170°C 歷時 12 小時。產物之分子量 (Mn) 為 1783，不飽和端基濃度為 22 meq/kg 且 APHA 色彩為 806。

除以 5 mL/hr 將水添加至反應混合物中外，實例 2 係如實例 1 中所述來執行。產物之分子量 (Mn) 為 1887，不飽和端基濃度為 23 meq/kg 且 APHA 色彩為 239，此證明水添加可降低產物之色彩。

實例 3-4：

除了還使用溫度斜坡外，實例 3 及 4 係如實例 2 中所述(亦即，在水添加之情況下)進行。對實例 3 而言，將 1,3-丙二醇 (800 g) 添加至 1000 mL 圓柱形燒瓶中。向其中添加 1,1,2,2-四氟乙烷磺酸 (4.0 g)。用氮氣，以 500 cc/min 來噴射燒瓶之內含物歷時 12 小時。以開始加熱反應容器時為起點，以每小時 5 mL 之速率將水添加至容器中。用加熱套將均質溶液加熱至 170°C 歷時 13 小時。隨後，將溶液之溫度降低至 155°C 歷時 12 小時。在整個反應時間內持續氮氣噴射及水添加。產物之分子量 (Mn) 為 2294，不飽和端基濃度為 11 meq/kg 且 APHA 色彩為 36。

實例 4 係使用與實例 3 之彼條件相似之條件進行。將 1,3-丙二醇 (800 g) 添加至 1000 mL 圓柱形燒瓶中。向其中添加 1,1,2,2-四氟乙烷磺酸 (4.0 g)。用氮氣，以 500 cc/min 來噴射燒瓶之內含物歷時 12 小時。以開始加熱反應容器時為起點，以每小時 4 mL 之速率將水添加至容器中。用加熱套將均質溶液加熱至 170°C 歷時 15 小時。隨後，將溶液之溫度降低至 155°C 歷時 12 小時。在整個反應時間內持續氮氣噴

射及水添加。產物之分子量(Mn)為2002，不飽和端基濃度為18 meq/kg且APHA色彩為35。

實例5-10：

實例5-10係使用具有3種溫度之溫度斜坡來進行(與使用2種溫度之實例3-4對比)。實例5-6為在不添加水之情況下進行之比較實例，而實例7-10係在所添加之水存在下進行。

對比較實例5而言，將1,3-丙二醇(30 g)添加至100 mL圓底燒瓶中。向其中添加1,1,2,2-四氟乙烷磺酸(0.15 g)。用氮氣，以200 cc/min來噴射燒瓶之內含物歷時12小時。隨後，用加熱套將均質溶液加熱至170°C歷時約4小時(同時收集3.00 mL水)。隨後，將溶液之溫度降低至155°C歷時約7小時(同時收集5.00 mL水)。隨後，將溶液之溫度降低至135°C歷時16小時。在整個反應時間內持續氮氣噴射。產物之分子量(Mn)為2967，不飽和端基濃度為9 meq/kg且APHA色彩為128。

對比較實例6而言，將1,3-丙二醇(30 g)添加至100 mL圓底燒瓶中。向其中添加1,1,2,2-四氟乙烷磺酸(0.15 g)。用氮氣，以100 cc/min來噴射燒瓶之內含物歷時12小時。隨後，用加熱套將均質溶液加熱至170°C歷時約4.5小時(同時收集3.2 mL水)。隨後，將溶液之溫度降低至155°C歷時約6小時(同時收集5.0 mL水)。隨後，將溶液之溫度降低至135°C歷時16小時。在整個整個反應時間內持續氮氣噴射。產物之分子量(Mn)為2110，不飽和端基濃度為8

meq/kg且APHA色彩為86。

對實例7而言，將1,3-丙二醇(30 g)添加至100 mL圓底燒瓶中。向其中添加1,1,2,2-四氟乙烷磺酸(0.15 g)。用氮氣，以200 cc/min來噴射燒瓶之內含物歷時12小時。在鼓泡至燒瓶中之前，用精細多孔氣體分散管將氮氣鼓泡穿過水。隨後，用加熱套將均質溶液加熱至170℃歷時約4小時(同時收集9.50 mL水)。隨後，將溶液之溫度降低至155℃歷時約7小時(同時收集13.90 mL水)。隨後，將溶液之溫度降低至135℃歷時16小時。在整個反應時間內持續濕氮氣噴射。產物之分子量(Mn)為3141，不飽和端基濃度為9 meq/kg且APHA色彩為27。

對實例8而言，將1,3-丙二醇(30 g)添加至100 mL圓底燒瓶中。向其中添加1,1,2,2-四氟乙烷磺酸(0.15 g)。用氮氣，以200 cc/min來噴射燒瓶之內含物歷時12小時。在鼓泡至燒瓶中之前，用精細多孔氣體分散管將氮氣鼓泡穿過水。隨後，用加熱套將均質溶液加熱至170℃歷時約4小時(同時收集6.65 mL水)。隨後，將溶液之溫度降低至155℃歷時約7小時(同時收集9.80 mL水)。隨後，將溶液之溫度降低至140℃歷時6小時。在整個反應時間內持續濕氮氣噴射。產物之分子量(Mn)為3479，不飽和端基濃度為12 meq/kg且APHA色彩為28。

對實例9而言，將1,3-丙二醇(30 g)添加至100 mL圓底燒瓶中。向其中添加1,1,2,2-四氟乙烷磺酸(0.15 g)。用氮氣，以200 cc/min來噴射燒瓶之內含物歷時12小時。在鼓

泡至燒瓶中之前，用精細多孔氣體分散管將氮氣鼓泡穿過水。隨後，用加熱套將均質溶液加熱至170℃歷時約4小時(同時收集7.05 mL水)。隨後，將溶液之溫度降低至158℃歷時約3.75小時(同時收集9.15 mL水)。隨後，將溶液之溫度降低至140℃歷時6小時。在整個反應時間內持續濕氮氣噴射。產物之分子量(Mn)為1170，不飽和端基濃度為8 meq/kg且APHA色彩為14。

對實例10而言，將1,3-丙二醇(30 g)添加至100 mL圓底燒瓶中。向其中添加1,1,2,2-四氟乙烷磺酸(0.15 g)。用氮氣，以200 cc/min來噴射燒瓶之內含物歷時12小時。在鼓泡至燒瓶中之前，用精細多孔氣體分散管將氮氣鼓泡穿過水。隨後，用加熱套將均質溶液加熱至170℃歷時約4小時(同時收集6.30 mL水)。隨後，將溶液之溫度降低至155℃歷時約7小時(同時收集9.90 mL水)。隨後，將溶液之溫度降低至140℃歷時4小時。在整個反應時間內持續濕氮氣噴射。產物之分子量(Mn)為2139，不飽和端基濃度為12 meq/kg且APHA色彩為20。

表1提供實例5-10之產物性質之概要。

表 1.

實例編號	Mn (g/mol)	不飽和端基 (meq/kg)	APHA 色彩
5(比較)	2967	9	128
6(比較)	2110	8	86
7	3141	9	27
8	3479	12	28
9	1120	8	14
10	2139	12	20

實例 11-18：

實例 11-18 之反應細節提供於表 2 中。

實例 11 及 12 係在 22 L 反應器中進行。實例 11 為比較實例，其中將硫酸用作觸媒，且不執行水添加來控制反應混合物之水濃度。最終水濃度為 200 ppm。產物之最終 APHA 為 116。實例 12 係如對實例 11 所述來進行，然而，以 3 mL/min 之速率將水添加至反應中。在多元醇 Mn 為約 434 後開始水添加。產物之最終 APHA 為 8，其比實例 11 中所觀察到之彼 APHA 顯著要低。在實例 12 中，在運作期間量測水含量。剛好在開始水添加之前取樣。該樣本具有 Mn = 434 且水含量為 1412 ppm。在水添加開始後，水含量增加且穩定保持在 2600 與 3000 ppm 之間。

實例 13 及 14 係如上所述在 1 L 反應器中進行。實例 13 為比較實例，其中將 TFESA 用作觸媒，且不執行水添加來控制反應混合物之水濃度。產物之最終 APHA 為 3660。在僅 4.5 小時後，反應混合物開始變色。實例 14 係如對實例 13 所述來進行，然而，以 0.166 mL/min 之速率將水添加至反應中。剛好自開始運作時開始水添加。產物之最終 APHA 為 108，其比實例 11 中所觀察到之彼 APHA 顯著要低。

除攪拌器速度自 120 增加至 200 rpm 外，實例 15 係如對實例 14 所述來執行。產物之最終 APHA 為 66。據信相對於實例 14 之改良色彩係歸因於在增強之攪拌下反應混合物中之改良水分布。

在 1 L 反應器中，在 200°C 下，以 0.05 wt% TFESA 之添加

量進行實例16。剛好在水添加開始之前，反應混合物之水含量為2935 ppm。添加水產生具有22之APHA之產物。甚至在將反應物加熱超過31小時後觀察到該色彩。

在1 L反應器中，在190℃下，以0.1 wt% TFESA之添加量進行實例17。添加水產生具有13之APHA之產物。

在1 L反應器中，在210℃下，以0.02 wt% TFESA之添加量進行實例18。剛好在水添加開始之前，反應混合物之水含量為2872 ppm。添加水產生具有36之APHA之產物。

表 2.

實例編號	PDO之Wt (g)	酸(2)之Wt%	酸名稱	攪拌器速率 (rpm)	N ₂ 噴射速率 (L/min)	反應溫度 (°C)	水添加速率 (mL/min)	當水添加開始時之~Mn	最小水含量 (ppm)	總反應時間(hr)	產物Mn (g/mol)	產物不飽和度 (meq/kg)	產物 APHA
11	12000	0.9	SA	120	10	166	0	NA	200	25	1505	9.8	116
12	12000	0.9	SA	120	10	166	3	434	1412	24	1215	11.6	8
13	450	0.5	TFESA	120	0.4	170	0	NA	-	10.5	2865	40.0	3660(1)
14	500	0.5	TFESA	120	0.4	170	0.166	來自開始	-	17.5	2168	26.6	108
15	500	0.5	TFESA	200	0.4	170	0.166	來自開始	5600	24	1810	22.5	66
16	500	0.05	TFESA	200	0.4	200	0.166	285	1800	31.25	2207	76.4	21
17	500	0.1	TFESA	120	0.4	190	0.166	344		20.5	2019	38.0	13
18	500	0.02	TFESA	200	0.4	210	0.166	257	2000	23	2122	82.0	36

(1)4.5小時後開始觀察到色彩

(2)以PDO之重量計

實例 19：

實例19係在50加侖帶隔板、玻璃襯底、油夾套之反應器中，在氮氣下，使用125 kg之1,3-丙二醇及0.2 wt%三氟甲烷磺酸來進行。將反應物加熱至170℃，同時用氮氣(40-80 L/min)噴射且以120 rpm混合。在8小時後，經由氮氣噴射管，以10 mL/min之速率將水連續添加至反應中。水添加確保在整個反應中聚合物反應混合物中之水濃度保持為1500 ppm以上。在18小時後，聚合物反應混合物之Mn為300且水濃度為6100 ppm。在該時間時，將反應溫度降低

至152℃。大致花費2小時將溫度降低至新溫度。將反應維持在152℃下直至實驗結束。在50小時時，藉由降低加熱夾套之溫度且將數公斤水添加至反應混合物中來停止反應。在停止過程之前，聚合物反應混合物之Mn為2800且水濃度為1600 ppm。最終聚合物具有Mn=2800、不飽和端基濃度=13 meq/kg且APHA=12。總產量為約75 kg。

實例 20-21：

實例 20及21例示聚伸丙基醚二醇之共聚物分別在不具有及具有水添加之情況下之合成。

在實例 20(比較實例)中，將1,3-丙二醇(75莫耳%，629 g)與1,2-乙二醇(25莫耳%，171 g)之混合物添加至1000 mL圓柱形燒瓶中。向其中添加1,1,2,2-四氟乙烷磺酸(4.0 g)。用氮氣，以500 mL/min來噴射燒瓶之內含物歷時12小時。用加熱套將均質溶液加熱至170℃歷時10小時。隨後，將溶液之溫度降低至155℃歷時12小時。用以300 rpm旋轉之攪拌軸達成攪動。經由通向冷凝器之經加熱管柱將在反應期間析出之水自反應容器中移除。在整個反應時間內持續氮氣噴射。產物之分子量(Mn)為1229 g/mol，不飽和端基濃度為13 meq/kg且APHA色彩為2953。

在實例 21中，將1,3-丙二醇(75莫耳%，629 g)與1,2-乙二醇(25莫耳%，171 g)之混合物添加至1000 mL圓柱形燒瓶中。向其中添加1,1,2,2-四氟乙烷磺酸(4.0 g)。用氮氣，以500 mL/min來噴射燒瓶之內含物歷時12小時。用加熱套將均質溶液加熱至170℃歷時12小時。隨後，將溶液之溫度

降低至155℃歷時24小時。用以300 rpm旋轉之攪拌軸達成攪動。經由通向冷凝器之經加熱管柱將在反應期間析出之水自反應容器中移除。在整個反應時間內持續氮氣噴射。在將反應器內含物加熱後立即開始以5 mL/hr之恆定速率，使用注射泵將液態水添加至反應器中且持續至反應結束為止。產物之分子量(Mn)為1197 g/mol，不飽和端基濃度為11 meq/kg且APHA色彩為24。

【圖式簡單說明】

圖1A至1D展示可在產生聚伸丙基醚二醇或其共聚物之聚合反應期間使用的"高至低溫度分布"之4個實例。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種藉由使用至少一種酸觸媒之聚縮合反應來製備具有至少約 250 g/mol 之數量平均分子量的聚伸丙基醚二醇或其共聚物之方法。

六、英文發明摘要：

This invention relates to a process for preparing polytrimethylene ether glycols or copolymers thereof having a number-average molecular weight of at least about 250 g/mole by a polycondensation reaction using at least one acid catalyst.

十、申請專利範圍：

1. 一種用於製造包含至少一種聚伸丙基醚二醇或其共聚物之反應產物之方法，其包括：

(a)使(1)至少一種選自由1,3-丙二醇及具有2-6之聚合度之1,3-丙二醇的寡聚物組成之群之烷二醇反應物、(2)(視需要)至少一種選自由乙二醇、C₄至C₁₂直鏈二醇及C₃至C₁₂支鏈二醇組成之群之共聚單體二醇及(3)至少一種聚縮合觸媒反應，藉此當該反應進行時，會產生包含水之反應混合物；及

(b)當該反應進行時，將該反應混合物中之水濃度維持在相對於該反應混合物重量之至少約0.08重量%以上；

藉此產生反應產物且其中該反應產物之Mn為每莫耳至少約250公克。

2. 如請求項1之方法，其中將該水濃度維持在相對於該反應混合物重量之約0.08重量%至約2.0重量%。
3. 如請求項1或2之方法，其中步驟(a)之該反應產物具有約100或更低之APHA色彩。
4. 如請求項1之方法，其中該反應產物具有至少約1000 g/mol之數量平均分子量。
5. 如請求項1之方法，其中該至少一種烷二醇反應物係選自由1,3-丙二醇、1,3-丙二醇之二聚體及1,3-丙二醇之三聚體組成之群。
6. 如請求項1或5之方法，其中該至少一種共聚單體二醇係選自由以下二醇組成之群：1,2-乙二醇、2-甲基-1,3-丙

二醇、2,2'-二甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,7-辛二醇、1,10-癸二醇及1,12-十二烷二醇。

7. 如請求項1之方法，其中該至少一種聚縮合觸媒係選自由以下觸媒組成之群：無機酸、有機磺酸(包括氟烷基磺酸)、金屬鹽、沸石、氟化氧化鋁、經酸處理之氧化鋁、雜多酸、承載於氧化鋯、二氧化鈦、氧化鋁及/或矽石上之雜多酸及以離子交換為主之固體酸觸媒。
8. 如請求項7之方法，其中該至少一種聚縮合觸媒係選自由以下觸媒組成之群：硫酸、氫碘酸、氟磺酸、亞磷酸、對甲苯磺酸、苯磺酸、甲烷磺酸、磷鎢酸、九氟丁烷磺酸、三氟甲烷磺酸、磷鉬酸、1,1,2,2-四氟乙烷磺酸、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷磺酸、三氟甲磺酸鈹、三氟甲磺酸釷、三氟甲磺酸鐿、三氟甲磺酸釹、三氟甲磺酸鎳、三氟甲磺酸鈷、La(1,1,2,2-四氟乙烷磺酸)₃、La(1,1,2,3,3,3-六氟丙烷磺酸)₃、Sc(1,1,2,2-四氟乙烷磺酸)₃、Sc(1,1,2,3,3,3-六氟丙烷磺酸)₃、Ac(1,1,2,2-四氟乙烷磺酸)₃、Ac(1,1,2,3,3,3-六氟丙烷磺酸)₃、Yb(1,1,2,2-四氟乙烷磺酸)₃、Yb(1,1,2,3,3,3-六氟丙烷磺酸)₃、SbF₅-HF、氟磺酸與五氟化銻之混合物、全氟化離子交換聚合物及包含全氟化離子交換聚合物之微複合物。
9. 如請求項1或8之方法，其中該至少一種聚縮合觸媒之使用濃度係相對於該初始反應混合物重量之約0.01重量%至約5.0重量%。

10. 如請求項1之方法，其中該方法係在惰性蒙氣下進行。
11. 如請求項1之方法，其中該溫度為約120℃至約250℃。
12. 如請求項1之方法，其中該反應係在約120℃至約250℃之溫度下，與至少一種選自由1,3-丙二醇及具有2-6之聚合度之1,3-丙二醇的寡聚物組成之群之烷二醇反應物、至少一種選自由乙二醇、C₄至C₁₂直鏈二醇及C₃至C₁₂支鏈二醇組成之群之共聚單體二醇，及至少一種選自由三氟甲烷磺酸、九氟丁烷磺酸、1,1,2,2-四氟乙烷磺酸、1,1,2,3,3,3-六氟丙烷磺酸、硫酸及全氟化離子交換樹脂組成之群之聚縮合觸媒進行反應，其中該至少一種聚縮合觸媒之添加量係相對於該反應混合物重量之約0.01重量百分比至約5.0重量百分比，且其中該反應產物具有約100或更低之APHA色彩值。
13. 一種用於製造包含至少一種聚伸丙基醚二醇或其共聚物之反應產物之方法，其包括：

(a)使(1)至少一種選自由1,3-丙二醇及具有2-6之聚合度之1,3-丙二醇的寡聚物組成之群之烷二醇反應物、(2)(視需要)至少一種選自由乙二醇、C₄至C₁₂直鏈二醇及C₃至C₁₂支鏈二醇組成之群之共聚單體二醇及(3)至少一種聚縮合觸媒反應，藉此當該反應進行時，歷經一定反應時間時會產生包含水之反應混合物；

(b)當該反應進行時，將該反應混合物中之水濃度維持在相對於該反應混合物重量之至少約0.08重量%以上；及

(c)在該反應時間內控制該反應混合物之溫度，其中該

控制係在約120℃至約250℃之溫度下進行，其中該反應時間之前半段之平均溫度比該反應時間之後半段期間之平均溫度高約2℃至約70℃；

藉此產生反應產物且其中該反應產物之Mn為每莫耳至少約250公克。

14. 如請求項13之方法，其中該至少一種烷二醇反應物係選自由1,3-丙二醇、1,3-丙二醇之二聚體及1,3-丙二醇之三聚體組成之群，且其中該至少一種共聚單體二醇係選自由1,2-乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2'-二甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,7-辛二醇、1,10-癸二醇及1,12-十二烷二醇組成之群。
15. 如請求項13之方法，其中該控制係在約120℃至約210℃之溫度下進行，其中該反應時間之前半段之平均溫度比該反應時間之後半段之平均溫度高2℃至約50℃。
16. 如請求項13之方法，其中該至少一種聚縮合觸媒係選自由以下觸媒組成之群：無機酸、有機磺酸(包括氟烷基磺酸)、金屬鹽、沸石、氟化氧化鋁、經酸處理之氧化鋁、雜多酸、承載於氧化鋯、二氧化鈦、氧化鋁及/或矽石上之雜多酸及以離子交換為主之固體酸觸媒。
17. 如請求項16之方法，其中該至少一種聚縮合觸媒係選自由以下觸媒組成之群：硫酸、氫碘酸、氟磺酸、亞磷酸、對甲苯磺酸、苯磺酸、甲烷磺酸、磷鎢酸、九氟丁烷磺酸、三氟甲烷磺酸、磷鉬酸、1,1,2,2-四氟乙烷磺酸、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷磺酸、三氟甲磺酸鈹、三氟甲

磺酸鈮、三氟甲磺酸鎳、三氟甲磺酸鈷、三氟甲磺酸鏷、三氟甲磺酸銦、三氟甲磺酸銑、三氟甲磺酸鋯、La(1,1,2,2-四氟乙烷磺酸)₃、La(1,1,2,3,3,3-六氟丙烷磺酸)₃、Sc(1,1,2,2-四氟乙烷磺酸)₃、Sc(1,1,2,3,3,3-六氟丙烷磺酸)₃、Ac(1,1,2,2-四氟乙烷磺酸)₃、Ac(1,1,2,3,3,3-六氟丙烷磺酸)₃、Yb(1,1,2,2-四氟乙烷磺酸)₃、Yb(1,1,2,3,3,3-六氟丙烷磺酸)₃、SbF₅-HF、氟磺酸與五氟化銻之混合物、全氟化離子交換聚合物及包含全氟化離子交換聚合物之微複合物。

18. 如請求項13之方法，其中該至少一種聚縮合觸媒之使用濃度係相對於該初始反應混合物重量之約0.01重量%至約5.0重量%。
19. 如請求項13之方法，其中該反應產物之不飽和度小於或等於約25 meq/kg。
20. 如請求項13之方法，其中該反應產物之數量平均分子量為至少約1000 g/mol。
21. 如請求項13之方法，其中該反應產物具有小於或等於約100個APHA單位之色彩。
22. 一種用於製造至少一種聚伸丙基醚二醇或其共聚物之方法，其包括：

(a)使(1)至少一種選自由1,3-丙二醇及具有2-6之聚合度之1,3-丙二醇的寡聚物組成之群之烷二醇反應物、(2)(視需要)至少一種選自由乙二醇、C₄至C₁₂直鏈二醇及C₃至C₁₂支鏈二醇組成之群之共聚單體二醇及(3)至少一

種聚縮合觸媒反應，藉此當該反應進行時會產生包含水之反應混合物；

(b)當該反應進行時，將該反應混合物中之水濃度維持在相對於該反應混合物重量之至少約0.08重量%以上之，藉此產生反應產物且其中該反應產物之Mn為每莫耳至少約250公克；及

(c)自(b)之該反應產物回收至少一種聚伸丙基二醇或其共聚物。

23. 一種用於製造包含至少一種聚伸丙基醚二醇或其共聚物之反應產物之方法，其包括：

(a)使(1)至少一種選自由1,3-丙二醇及具有2-6之聚合度之1,3-丙二醇的寡聚物組成之群之烷二醇反應物、(2)(視需要)至少一種選自由乙二醇、C₄至C₁₂直鏈二醇及C₃至C₁₂支鏈二醇組成之群之共聚單體二醇及(3)至少一種聚縮合觸媒反應，藉此當該反應進行時，歷經一定反應時間時，會產生包含水之反應混合物；

(b)當該反應進行時，將該反應混合物中之水濃度維持在相對於該反應混合物之重量之至少約0.08重量%以上；

(c)在該反應時間內控制該反應混合物之溫度，其中該控制係在約120°C至約250°C之溫度下進行，同時該反應時間之前半段之平均溫度比該反應時間之後半段期間之平均溫度高約2°C至約70°C；藉此產生反應產物且其中該反應產物之Mn為每莫耳至少約250公克；及

(d)自(c)之該反應產物回收至少一種聚伸丙基二醇或其共聚物。

十一、圖式：

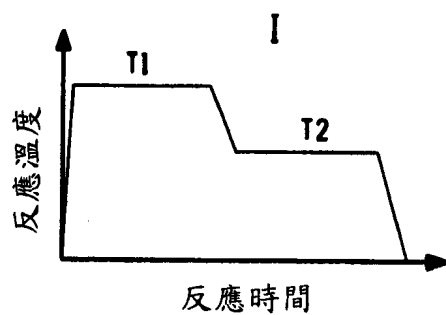


圖 1A

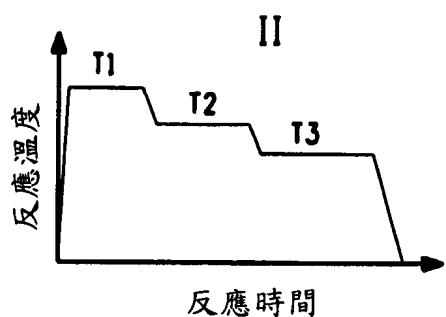


圖 1B

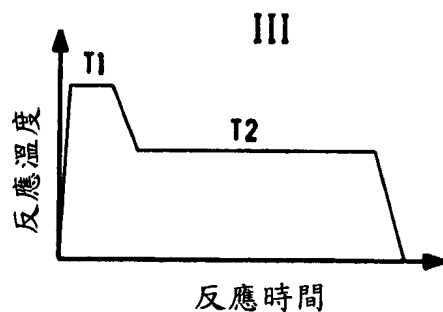


圖 1C

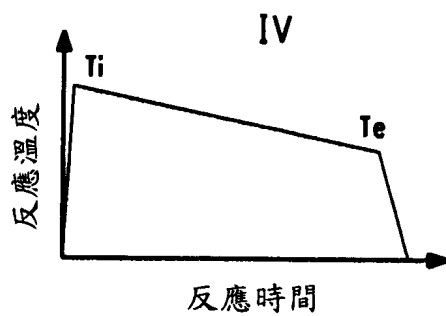


圖 1D

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1A-1D)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)