



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：093108937

※ 申請日期：93.3.31

※IPC 分類：C08G 65/58 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

四氫呋喃共聚物之製備

PREPARATION OF TETRAHYDROFURAN COPOLYMERS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商巴地斯顏料化工廠

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

代表人：(中文/英文)

1. 史達克

STARK, PPA.

2. 衛克

WICKE, PPA.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國來恩河勞域沙芬市卡羅玻斯克街

CARL-BOSCH-STRASSE, 67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1.馬汀 郝博諾

HAUBNER, MARTIN

2.羅夫 品可斯

PINKOS, ROLF

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1.德國依波瀚市珍耐爾街10號

JENAER STR. 10, 69124 EPPELHEIM, GERMANY

2.德國貝德杜克翰市博肯透街3號A室

BIRKENTAL 3A, 67098 BAD DUERKHEIM, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

1.2.均德國 GERMANY

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. 德國；2003年04月01日；10314648.2

2.

☐ 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】

本發明有關新穎之製備聚烷二醇(聚伸烷基醚二醇)的方法，該方法係於雜多酸存在下使四氫呋喃(以下簡稱為"THF")與 α, ω -二醇進行共聚反應，其中使用經預先處理之 α, ω -二醇。

【先前技術】

聚烷二醇係為用以製造彈性纖維、建築之彈性材料及塗料的重要起始物質。其特別可藉著THF之聚合作用或THF與 α, ω -二醇諸如新戊二醇(以下稱稱為"NPG")於陽離子性觸媒存在下之共聚作用而製備。雜多酸作為觸媒之用途係自例如EP-A 126 471得知。此種方法促使可在單一階段下製得聚伸烷基醚二醇，而其他方法係先製得聚烷二醇之酯類，且需在使用於聚合物領域之前水解成聚烷二醇。

使用於此目的之雜多酸係為市售形式，或經乾燥而具有每莫耳雜多酸由1至10莫耳水之水含量，或未經乾燥而具有每莫耳雜多酸由10至40莫耳水之水含量。已發現該雜多酸觸媒之迅速去活化特別不利，對於重複使用觸媒之連續共聚作用及方法尤其如此，因為其致使降低聚合轉化。

【發明內容】

本發明之目的係提供一種以 α, ω -二醇製備THF共聚物之簡便且平價的方法，此方法適於在固定共聚轉化率下以 α, ω -二醇製備THF共聚物，即使在重複使用雜多酸觸媒時亦然。

已發現此項目的係藉由THF與 α, ω -二醇於雜多酸存在下進行共聚反應之聚烷二醇單階製備方法來達成，其中所使用之 α, ω -二醇中的有機鍵結氮含量係低於15 ppm，以10 ppm為佳，而低於5 ppm特佳。

【實施方式】

就本專利申請案之目的而言，有機鍵結氮特別是胺或有機銨化合物之氮。其係藉由文獻例如 F. Ehrenberger, Quantitative organische Elementaranalyse, Verlag Chemie, 1991，第37章，第382至384頁所得知之化學發光測定法。

至於 α, ω -二醇，使用除1,4-丁二醇外之市售 C_2 - C_{10} -烷二醇，例如乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2-甲基丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、二(乙二醇)、三(乙二醇)、含有此處所提及之 C_2 - C_{10} -烷二醇而平均分子量由200至600道耳吞(dalton)之低分子量THF共聚物或其混合物。所使用共聚單體較佳係為具有由200至600道耳吞之平均分子量的低分子量THF共聚物及新戊二醇，新戊二醇特佳。1,4-丁二醇並非使用於本發明目的之共聚單體，因其導致均聚物聚四氫呋喃，而未產生共聚物。

該市售工業級 α, ω -二醇係藉本身已知之方法處理，以將有機鍵結氮之比例降低至10 ppm以下。

純化用於本發明方法之固體工業級 α, ω -二醇的一種可能方式是使該 α, ω -二醇自有機溶劑再結晶。

適當之有機溶劑係包括 C_1 - C_{10} -二醇，諸如甲醇、乙醇、

丙醇或異丙醇； C_1 - C_{10} -醚，諸如四氫呋喃、二乙醚、丁基甲基醚；及鹵代溶劑，諸如氯仿或二氯甲烷，及其混合物。較佳係使用 C_1 - C_{10} -醇，而甲醇特佳。

在製造規模下，另一種可能性是已知之薄層或懸浮結晶方法，其中純化係藉著自熔體結晶，且雜質保留於該熔體中而達成。

另一種純化本發明所使用之 α, ω -二醇的方法是該 α, ω -二醇之飽和、含水、含醇或含四氫呋喃溶液藉由飽和或不飽和脂族、環脂族或烯烴 C_4 - C_{15} -烴或 C_4 - C_{15} -醚進行之溶劑萃取。然而，亦可使用含有鹵原子(諸如氯)之烴。前述種類之溶劑具有至少50重量%比例之烴或醚的混合物亦適用於萃取。

於製造規模下，液體-液體萃取可依習用方式於單一或多個階段下進行，通常最多達5階段。適當之裝置及方法係熟習此技術者已知，且係描述於例如"Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, Electronic Release"。分批萃取可例如於攪拌容器中進行。連續萃取之實例是使用篩盤塔、攪拌塔及萃取器組(例如混合器-沉降器)。薄膜反應器，例如中空纖維模組，亦可使用。

此外，自例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, electronic release, 2000得知所有已知之無機及有機離子交換劑皆可用以自該 α, ω -二醇移除有機鍵結氮。其他適當之酸離子交換劑，亦稱為陽離子交換劑，係為含有經由苯基鍵結於有機聚合物框架上之磺酸

基的強酸離子交換劑，且販售形式為例如得自 Rohm & Haas, Darmstadt 之 Amberlite® Ir 120、Amberjet® 1200 H 及 Duolite® C20、得自 Dow Chemical, Midland, Michigan, USA 之 Dowex® HCR、得自 Bayer AG, Leverkusen 之 Lewatit® K2621 及 Lewatit® S100 之任何可能形態(例如顆粒或凝膠)之市售產品形式。弱酸離子交換劑，通常為聚丙烯酸鹽，例如得自 Rohm & Haas, Darmstadt 之市售產品形式 Amberlite® IRC 76 及 Duolite® C433 亦適用。其他適當之離子交換劑係為 H 型黏土礦及沸石。當該共聚反應係連續進行時，該 α, ω -二醇可輸送經過裝有離子交換劑之預先反應器，進入該聚合反應器。最好是 α, ω -二醇與 THF 之混合物及(若需要)煙與水(即該聚合反應之反應媒質)通過該離子交換劑上。

適於將本發明所使用之 α, ω -二醇中之有機鍵結氮移除至 5 ppm 以下之純化方法中，以使用離子交換劑處理為佳。

根據本發明，該共聚反應中使用以所用之四氫呋喃計為 1 至 60 重量%之 α, ω -二醇，以 2 至 40 重量%為佳，而 3 至 20 重量%特佳。

四氫呋喃於該共聚反應中之使用量以四氫呋喃與 α, ω -二醇之總量計係為 40 至 99 重量%，以 60 至 98 重量%為佳，80 至 97 重量%特佳。

THF 與 α, ω -二醇於作為觸媒之雜多酸存在下之共聚反應係依已知方式進行，如例如 EP-A 126 471 所述。

本發明共聚反應以於煙存在下進行為佳。水與該煙之混合物係自該共聚溶液餾除。就本專利申請案之目的而言，

"混合物"一辭係涵蓋習用非共沸混合物及烴-水共沸物兩者。操作模式係描述於BASF Aktiengesellschaft日期為2002年8月30日且標題為"Preparation of tetrahydrofuran copolymers"之德國專利申請案編號102 399 47.6中。

所用之烴應適於與水形成共沸物。所用之烴係為例如具有4至12個碳原子之脂族或環脂族烴，或具有6至10個碳原子之芳族烴，或其混合物。特別可提及例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、環戊烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯、或萘，其中以戊烷、環戊烷及辛烷為佳，而戊烷特佳。

烴添加於共聚反應之新鮮進料中的量以包含 α, ω -二醇與THF之新鮮進料計係為1至 10^4 重量%(對應於1 ppm)至30重量%，以1 ppm至16重量%為佳，尤其是1至10重量%。然而，亦可將該烴進料至蒸餾塔頂部，以分離烴與水之混合物。分子量可經由自該共聚反應所移除之水的總量來調節。通常，1莫耳雜多酸藉由配位鍵結10至40分子之水。作為觸媒之雜多酸應每分子雜多酸含有約1至10分子之水。此外，因與作為共聚單體之 α, ω -二醇的共聚反應而釋出水。故該共聚溶液之水含量愈高，所得之共聚物的分子量愈低。

就本專利申請案之目的而言，"平均分子量"或"平均莫耳質量"一辭係表示存在於所形成之聚合物中的聚合物分子的分子量之數量平均值 M_n 。

使用於本發明之雜多酸係為無機多酸，與異多酸不同地，其具有至少兩個不同之中心原子。雜多酸係自金屬(例如鉻、鈾、釷或錒)與非金屬(例如砷、碘、磷、硒、矽、硼

或碲)之弱多元含氧酸所形成，為部分混合酸酐形式。可提及之實例有十二鎢磷酸 $H_3(PW_{12}O_{40})$ 及十鉬磷酸 $H_3(PMo_{12}O_{40})$ 。該雜多酸亦可含有銅系金屬或鐳系金屬以作為第二中心原子(參照 Z. Chemie 17 (1977)，第 353 至 357 頁，及 19 (1979)，308)。該雜多酸通常可表示成通式 $H_{8-n}(Y^nM_{19}O_{40})$ ，其中 n =元素 Y (例如硼、矽、鋅)之價數(參照 Heteropoly- und Isopolyoxometalates, Berlin; Springer 1983)。在本發明方法中，磷鎢酸、磷鉬酸、矽鉬酸及矽鎢酸特別可作為觸媒。

作為觸媒之雜多酸可於乾燥形式(1至10莫耳水/莫耳雜多酸)或未乾燥形式(10至40莫耳水/莫耳雜多酸)使用於該共聚反應中。

存在於該共聚反應器中之水(一部分為來自雜多酸之結晶水，而一部分為反應期間所形成之水)係直接自該共聚反應移除，即在無中間加工步驟(諸如相分離)之情況下，借助習用蒸餾裝置，於40至120°C下，尤其是50至70°C下，在150毫巴至2巴之壓力下，較佳於230毫巴下，以隨著新鮮進料添加之煙與水之混合物的形式自共聚反應器移除。

所形成之蒸汽較佳係於表面冷凝器中冷凝；然而，驟冷冷凝器及噴霧冷凝器亦可。所得之冷凝物送至溶劑加工操作，以自該系統移除水。特佳係使部分冷凝物再循環至該反應器，即藉蒸發冷卻來移除反應熱。為達到欲取出之冷凝物中的最高可能水超量，可在反應器與冷凝器之間裝置多階逆流精餾塔，於其中提供回流冷凝物以作為反流。

另一具體實例中，THF係與該共聚反應所使用之烴與水之混合物同時餾除；該THF可視烴而定地形成三元共沸物。

在與水之混合物或水及烴與四氫呋喃之混合物中所餾除之烴可藉適當之固體吸附劑(例如分子篩)乾燥，並送回至該共聚反應內。相分離成為水相及烴亦可。該水相係含有最高達5重量%之THF，以<1重量%為佳。此外，個別烴於其中之存在濃度係<1重量%。THF及烴可藉蒸餾自水相回收，並再循環。然而，該水相亦可加以丟棄。

在烴/水混合物已經過分離之後所殘留之共聚物溶液最好送至相分離器。添加額外量之烴使得可自該產物相分離該雜多酸。該雜多酸最好重複使用於後續共聚反應。此種自例如EP-A 181 621得知之方法導致該雜多酸自有機相沉澱。就烴而言，最好使用已使用於共聚反應之烴。該雜多酸最好重複使用於後續共聚反應中。

本發明方法可連續或分批地進行或為半分批方法形式。半分批或半連續模式之操作是其中雜多酸先與20至50重量%之其他起始物質一起進料。隨之於反應期間內量入其餘起始物質。連續及分批式方法中，雜多酸較佳用量係為以100重量份數所用單體(THF及 α, ω -二醇)計為1至300重量份數，以5至150重量份數較佳。亦可添加較大量之雜多酸於該反應混合物中。

該雜多酸可於固體形式下導入該反應內，於此處與其他反應物接觸而逐漸溶合，以形成液體觸媒相。另一種方法係以欲使用之 α, ω -二醇及/或THF將該固體雜多酸調漿，

並以液體觸媒相形式將形成之觸媒溶液導入該反應器內。該觸媒相或單體起始物質可先放置於該反應器中。然而，亦可同時將兩成份導入該反應器內。

在連續模式操作下，水通常係經由液面調節器將以單體 THF 及共聚單體總量計為 0.1 至 5 重量%之量計量至該反應器內，以 0.1 至 3.5 重量%為佳，尤其是 0.1 至 [空白] 重量%。新單體最好係以對應於其中產物與未反應單體係自反應裝置卸出之量導入。逗留時間及所致之聚合時間亦可依此方式控制，因而提供影響及設定所形成之聚合物之平均分子量及分子量分佈的方式。

該共聚可藉由連線之電導係數量測來偵測及控制。

分批式方法中，該共聚最好係視所需之標的分子量而於 0.1 至 2.5 μS 電導係數範圍內停止。為改善該有機產物相對於氧化之安定性，可添加 10 至 500 ppm 自由基掃除劑，尤其是 50 至 300 ppm。250 ppm 之 2,6-二-第三丁基-4-甲基甲酚 (BHT) 特別適於作為自由基掃除劑。

經由共聚物溶液之電導係數對於平均分子量之控制係詳述於申請人於 2002 年 2 月 17 日之德國專利申請案 DE 10259036.2 中，其以提及方式明確併入本文。

通常，分批式方法中之共聚反應係視觸媒之量及反應溫度而進行 0.5 至 70 小時之時間，以 5 至 50 小時為佳，尤其是 10 至 40 小時。在連續方法中，通常設定 1 至 50 小時之逗留時間，以 10 至 40 小時較佳。在連續反應之始，所述之反應系統花費一些時間，直至建立穩態平衡，此期間最好使反應

器出口保持封閉，即不自該反應裝置卸除任何產物溶液。

該共聚反應通常係於20至100℃下進行，以30至80℃為佳。最好係於大氣壓下進行，但亦可證明加壓反應(通常是反應系統之自生壓力)可使用且有利。

不論該方法是分批、半連續或連續地進行，該反應器皆應裝置有效之混合裝置，例如攪拌器。

適當之反應器係包括熟習此技術者已知且具有含水蒸汽之必要蒸發所用的內部及/或外部自由表面積，且其中該液體中達到足以使該觸媒相懸浮於該均勻單體/滲透相中的高剪切力之所有液體反應器(攪拌容器、循環反應器、噴射迴路、脈衝內部機件)。特佳類型結構係為噴射迴路，因為反應之必要加熱可依單純方式整合於液體周路內。該水/煙混合物係連續或分批地自反應混合物蒸發，而反應器內容物之水含量因此設定於有利於反應之值。

本發明方法最好係於惰性氣體氛圍下進行。任何惰性氣體諸如氮或氬皆可用於此目的。反應物亦在使用前去除其中存在之任何水及過氧化物。

該反應可於適於連續方法之習用反應器或反應器組合體中進行，例如於裝置有確定乳液狀共聚混合物充分混合之內部機件的管式反應器中或於串聯之攪拌容器中。

就本發明目的而言，乳液狀共聚混合物係為每莫耳雜多酸含有2至10莫耳水之混合物。

本發明方法可經濟地製得聚烷二醇，尤其是THF與新戊二醇之共聚物，而不損失觸媒活性且有良好產率、選擇性

及狹幅之分子量分佈，且亦為具有低色數之純物質形式。該共聚物具有以共聚物計為5至50重量%之 α, ω -二醇共聚單體摻入度，及由600至6000之平均分子量 M_n 。可根據本發明製備之聚烷二醇係用於(例如)製得適於作為高彈性複合材料之特定聚胺基甲酸乙酯。自可根據本發明製備之共聚物衍生的聚胺基甲酸乙酯聚合物具有高度斷製伸長度、於伸長期間之低應力變化、於拉伸及復原時之低值滯後損失及甚至於極低溫下亦擁有的高彈性。

實施例

OH數之測定

羥基數係以毫克表示而以氫氧化鉀量來記錄，其係等於在1克物質進行乙醯化時所鍵結之酸式酸的量。

羥基數係藉著以過量乙酐將存在之羥基酯化而測定。反應之後，該過量乙酐以水加以水解，並以氫氧化鈉反滴定成乙酸。

有機鍵結氮之測定

有機鍵結氮之測量係藉Fr. Ehrenberger, Quantitative Organische Elementaranalyse, Verlag Chemie, 1991，第382至384頁所述之方法，使用ANTEK之ANTEK 9000立式N-分析器進行。

實施例1

在裝置有磁性攪拌器且疊置有逆流精餾塔(30理論板數)之10公升夾壁式反應器內，將5047克THF與266克工業級新戊二醇之混合物加以攪拌，以產生均勻之溶液。攪拌期間，

於其中添加4125克十二磷鎢酸($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，其中 $x=4-7$)。所得乳液於 95°C 下攪拌5小時。隨之將200克/小時由5分市售NPG(有機氮含量：15 ppm)、2份戊烷及其餘量之THF所組成的新戊二醇/THF/正戊烷混合物連續經由裝有陽離子交換劑(購自Bayer AG, Leverkusen之Lewatit® S100)之預先反應器進料至該反應容器內。通經該預先反應器後，該NPG在移除揮發性成份之後仍具有 <1 ppm之有機鍵結氮含量。該反應溫度係保持於 66 至 67°C 。將蒸發之THF/戊烷/水混合物冷凝。所得之水在相分離之後卸除。

連續得自聚合反應器之輸出物與250克戊烷摻合，並進行相分離。較重之觸媒相再循環至該聚合反應器。上層相係於 20°C 下通經各配置成固定床之陽離子與陰離子交換劑的組合物。

THF係於1.0巴及 75°C 下單階地自己依此方式去除微量酸之反應器輸出物蒸發，且再循環至該反應。於15毫巴及 170°C 下，未反應之NPG亦單階地蒸發且再循環至該反應。

藉取樣所測定之共聚物轉化率在實驗開始時約為37%。該觸媒在歷經2000小時之時間後，僅輕度失活。在操作2000小時之後，平均聚合轉化率係為36%。此係對應於0.012%/日之平均失活度。

得到具有58毫克KOH/克之平均OH數的共聚物。

對照例2

使用市售工業級NPG(有機鍵結氮含量：15 ppm)重複實施例1方法，但去除裝有離子交換劑之預先反應器。

藉取樣來測定之共聚物轉化率在實驗開始時為37%。在經過2000小時之時間後，觸媒嚴重失活。在操作2000小時之後，平均聚合轉化率係為30.6%。此係對應於約0.08%/日之平均失活度。

五、中文發明摘要：

本發明有關聚環烷二醇之單階製備方法，該方法係於雜多酸存在下使 THF 與 α, ω -二醇進行共聚反應，其中該 α, ω -二醇中之有機鍵結氮的含量係低於 15 ppm。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the single-stage preparation of polyoxyalkylene glycols by copolymerization of THF and alpha, omega-diols in the presence of a heteropolyacid, wherein the content of organically bound nitrogen in the alpha, omega-diol is less than 15 ppm.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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)

十、申請專利範圍：

一種單階製備聚烷二醇之方法，其係使四氫呋喃(THF)及新戊二醇於雜多酸存在下進行共聚反應，其中該新戊二醇中之有機鍵結氮含量係低於5 ppm。

2. 如申請專利範圍第1項之單階製備聚烷二醇的方法，其中該新戊二醇中有機鍵結氮之含量係藉由再結晶、溶劑萃取或藉以離子交換劑處理來處理工業級新戊二醇而達成。
3. 如申請專利範圍第1或2項之單階製備聚烷二醇的方法，其中使用以四氫呋喃計為3至20重量%之新戊二醇。
4. 如申請專利範圍第1或2項之單階製備聚烷二醇的方法，其中該共聚反應係於烴存在下進行。
5. 如申請專利範圍第1或2項之單階製備聚烷二醇的方法，其中該方法係連續地進行。
6. 如申請專利範圍第1或2項之單階製備聚烷二醇的方法，其中該共聚反應係於20至100℃下進行。