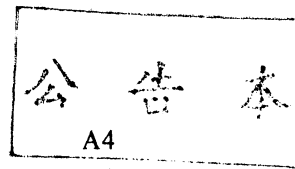


申請日期	88.9.27
案 號	88010012
類 別	C08G65/28



522154

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、 發明 名稱	中 文	聚醚聚醇之製法
	英 文	Process for the preparation of polyether polyols
二、 發明人 創作	姓 名	1. 丹尼格 (Uwe DENNINGER) 2. 霍夫曼 (Jörg HOFMANN) 3. 古柏塔 (Pramod GUPTA)
	國 籍	1.-3. 皆德國籍
三、申請人	住、居所	1. 德國伯奇城彼得街9號 Peter-Landwehr-Str. 9, 51469 Bergisch Gladbach, Germany 2. 德國克里城奧登街10號 Oldenburger Weg 10, 47829 Krefeld, Germany 3. 德國貝格城蘭奇街27號 Langemarckstr.27, 50181 Bedburg, Germany
	姓 名 (名稱)	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft
	國 籍	德國
	代 表 人 姓 名	白羅夫(Dr. Rolf Braun) 羅勞斯(Dr. Klaus Reuter)

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

德 國 (地 區) 申 請 專 利 ， 申 請 日 期 ： 案 號 ： ， 有 無 主 張 優 先 權
西元一九九八年十月七日 19846095.3

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 ： ， 寄 存 日 期 ： ， 寄 存 號 碼 ：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於藉著將烯化氧及含有活性氫之化合物在一特定路易氏酸金屬化合物作為催化劑存在之下進行反應而製造聚醚聚醇之方法，元素週期表第 13 族之新穎双(全氟烷基磺酸)化合物，及關於其製備方法及其於環醚類之開環聚合作用中作為催化劑之用途。

聚醚聚醇可藉著烯化氧，例如，乙烯化氧、丙烯化氧、丁烯化氧，及含有活性氫原子之化合物，例如，醇、胺、醯胺、苯酚間的聚合加成反應而製得，且還可以用來製造聚胺基甲酸乙酯塑料，表面活性劑及潤滑劑。環氧化物及起始化合物間之工業級聚合加成反應一般係藉鹼性催化作用來進行。所使用之鹼性催化劑主要為鹼性氫氧化物。鹼性氫氧化物催化之聚醚聚酯的製備方法的缺點包括很長的反應時間（亦即，>5 小時）且產物之處理費工，其必須藉鹼性聚合物的中和作用（參見，例如，美國專利 4,129,718，4,482,750 及 4,029,879，日本專利號碼 7,326,391, Encyclopedia of Polymer Science & Eng., Vol. 6, 紐約 1986, 第 273-307 頁）。另外的問題是環氧化物，例如氧化丙烯，進行鹼—催化性重排為烯丙基或丙烯基醇類，其以一副作用形式發生且造成具有末端双鍵之單官能聚醚。

除了鹼性催化作用外，酸性催化作用，特別是用路易氏酸，例如三氟化硼，用於烯化氧與起始化合物間之聚合加成反應中亦早已知悉。當與藉鹼性催化作用製備之類似產物相比較時，製備聚醚聚醇時之酸性催化作用的缺點在

五、發明說明(2)

於其副作用(例如形成揮發性之低分子量的環醚)於高濃度時較易進行,羥基被酸性陰離子取代,且聚醇之相關分子量分佈較典型發生者為廣泛。另外的缺點在於(路易氏)酸催化劑的分離困難且其對水解敏感,其必須於所用反應裝置中使用特殊物質(例如搪瓷)。再者,酸催化劑之高度催化反應性使得很難控制反應。

美國專利 4,543,430 中敘述在三氟甲烷磺酸鹽存在之下羥基化之化合物的單烷氧基化反應過程。其醇一環氧之比例必須永遠 ≥ 2 以便僅僅形成單加成產物。

藉著二環氧化物與二羥基化物在三氟甲烷磺酸金屬鹽存在之下進行反應而製造聚醚之方法係敘述於歐洲專利 493,916 中。該製法中需要催化劑之減活作用。

為了加強選擇性,歐洲專利-A569,331 中建議一種藉著一醇與環氧化合物進行反應以製備加成產物的方法,其中,催化劑係包括元素週期表主族及副族之金屬與全氟烷磺酸之磺酸根的絡合金屬化合物且使用至少一種弱鍵之中性單一配位基或複數配位基配合基。一種相關於式 $\text{La}(\text{CH}_3\text{CH})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 之金屬絡合化合物特別適合用於較後述之製法中(參見歐洲專利-A 569,331 之申請專利範圍第 12 項)。至於製備聚醚聚醇之方法中,後述之金屬絡合物催化劑之缺點包括很難將金屬全氟烷基磺酸化物及配合基之絡合系由聚醇反應混合物中完全分離並回收,以及後述之金屬絡合化合物之低催化活性,因此製備聚醚之方法中必須使用大量的催化劑。因此,於製備聚醚時使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（3）

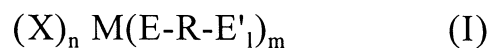
用後述之金屬絡化合物將會非常不經濟。

美國專利 4,721,816 及 4,721,817 中敘述一種在（得自由一或多種鋁化合物與一含硫或含磷之酸進行之反應的）催化劑存在之下製備烷醇—烷氧基化產物之方法。此方法之特點在於使用具有上述缺點腐蝕性酸。再者，非常需要一個如所述之兩成份系以便精確的分配兩成份。比較實例顯示鋁成份單獨時僅具非常小的催化活性。

現今令人驚奇的發現，配合基、促進劑或輔催化劑未同時存在時，特定的金屬化合物可促成環氧化物及具有活性氫原子之起始化合物間高度選擇性及催化活性之聚合加成反應的進行。此等催化活性量之化合物顯示出（即使在水解後）中性至微酸性之性質。易言之，這些化合物之 pH 值 ≤ 7.0 。因此，可在反應終了時用中和催化劑來分配。

本發明之摘述

因此，本發明提供一種由烯化氧及含有活性氫原子之起始化合物製備聚醚聚醇的方法。該方法係在相關於式 I 之金屬化合物存在之下進行：



其中：

X 代表一鹵化物、烷氧化物、芳基氧化物、硫醇化物、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

五、發明說明(4)

亞磺酸化物、磺酸化物、硫酸化物、醯胺、次磷酸化
物、磷酸化物、磷酸化物或羧酸化物；

M 代表元素週期表第 13 族之金屬；

E 代表氧、硫、硒、 NR^1 或 PR^1 ；

其中：

R^1 代表 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烴基，其可為烷基或芳基；

R 代表 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烴橋，其可為伸烷基、伸芳基或伸芳烷基
橋，且其中 R 可與 R^1 形成一或多個環；

E' 代表 H, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烴基，其可為烷基，或芳基， OR^2 、
 NR^2R^3 、鹵素、 SR^2 或 PR^2R^3 ，且其中：

R^2 及 R^3 為相同或不同，且各自獨立代表氫原子或 $\text{C}_1\text{-}$
 C_{10} 烴基，其可為烷基、芳基或芳烷基，且其中
 R^2 可與 R^3 或 R 形成一或多個環，及/或 R^3 可與
R 或 R^2 形成一或多個環，及/或二或多個 ERE'
單位可形成一或多個環；

n 為由 0 至 3 之整數；

m 為由 1 至 3 之整數；

且

l 為由 0 至 10 之整數。

根據本發明之製法通常係在由 40 至 200°C 溫度間及由
0 至 20 巴之總壓力下，且選擇地在一惰性有機溶劑中進
行。

所用之烯化氧之例為 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烯化氧，宜為乙烯化氧、
丙烯化氧、丁烯化氧及其混合物。藉烷氧基化而構築聚醚

五、發明說明(5)

之反應可僅用 1 個單體環氧化物進行，但亦可以隨機或阻斷方式用二或三個不同的單體環氧化物進行。其他詳細內容可見於 "Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie"，英文版，1992, Vol. A21，第 670-671 頁。

根據本發明，含有活性氫原子之化合物，包括那些宜具有 18 至 400 分子量及具有 1 至 8 個羥基，硫羰及／或胺基之化合物可適用來做為起始化合物。下列化合物可提及為例：伸乙基二醇、二伸乙基二醇、1,2-伸丙基二醇、1,4-丁二醇、伸己基二醇、双苯酚 A、三甲醇丙烷、丙三醇、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、經降解之澱粉、水、甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、苯胺、苄胺、鄰-及對甲苯胺、 α ， β -萘基胺、氨、伸乙基二胺、伸丙基二胺、1,4-伸丁基二胺、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-及／或 1,6-伸己基二胺、鄰-、間-及對-伸苯基二胺、2,4-、2,6-伸甲苯基二胺、2,2'-、2,4-及 4,4'-二胺基二苯基甲烷及二伸乙基二胺。

鹵化物、烷氧化物、芳基氧化物、芳烷基氧化物、硫醇化物、亞磺酸化物、磺酸化物、醯胺、羧酸、磷酸化物或磷酸化物可適用作為上述式(I)中之 X。

如果 X 代表一鹵化物，F、Cl、Br 及 I 可考慮作為本發明之適用例。

於上述式(I)中，如果 X 代表一烷氧化物，則適當烷氧化物之一些例子包括飽和及未飽和脂族醇，例如，甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、另丁醇、第三丁醇、壬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

醇、癸醇、十二烷醇、十六烷醇、環己醇、蓋醇及／或新蓋醇。

如果式(I)中之 X 代表一芳基氧化物，則適當化合物之一些例子包括苯酚、萘酚、蒽酚或菲酚，例如，苯酚、鄰-、間-或對甲基苯酚、2,4,6-或 3,4,5-三甲基苯酚、2,6-二第三丁基苯酚、2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚、 α -或 β -萘酚、1-或 2-蒽酚或 9-羥基菲。

於上述式(I)中，如果 X 代表一芳基烷氧化物，則化合物例如苄醇、2-或 3-甲基苄醇或 1-苯基乙醇可適用於根據本發明之用途中。

於上述式(I)中，如果 X 代表一硫醇化物，則適當的硫趕之一些例子包括甲基硫趕、乙基硫趕、正丙基硫趕、1-丙基硫趕、正丁基硫趕、另丁基硫趕、第三丁基硫趕、壬基硫趕、癸基硫趕、十二烷基硫趕、十六烷基硫趕、環己基硫趕、蓋基硫趕、新蓋基硫趕、苯硫酚、鄰-、間-或對-甲基苯硫酚、2,4,6-或 3,4,5-三甲基苯硫酚、 α -或 β -萘硫酚、1-或 2-蒽硫酚、苄硫趕、2-或 3-甲基苄硫趕或 1-苯基乙基硫趕。

如果 X 代表一亞磺酸化物，則適當化合物之例子包括經取代之烷基亞磺酸或芳基亞磺酸，例如甲基亞磺酸化合物、乙基亞磺酸化合物、三氟甲基亞磺酸化合物或苯基亞磺酸化合物。

如果 X 代表一磺酸化物，則適當化合物之例子包括經取代之烷基磺酸或芳基磺酸，例如甲烷磺酸、乙烷磺酸、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

丙烷磺酸、丁烷磺酸、戊烷磺酸、己烷磺酸、十二烷磺酸、十六烷磺酸、環己基磺酸、三氟甲烷磺酸、四氟乙烷磺酸、五氟乙烷磺酸、七氟丙烷磺酸、十七氟辛烷磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸或苯乙醯磺酸。

如果 X 代表一硫酸化物，則適當的硫酸化物之例子包括，例如，經取代之單烷基硫酸或單芳基硫酸酯，例如，甲基硫酸、乙基硫酸、三氟甲基硫酸或苯基硫酸之化合物。

於式(I)中，如果 X 代表一醯胺，則適當化合物之一些例子包括二甲基醯胺、二乙基醯胺、二丙基醯胺、甲基乙基醯胺、甲基丙基醯胺、二異丙基醯胺、二第三丁基醯胺、甲基苯基醯胺、二苯基醯胺或甲基萘基醯胺。

如 X 於式(I)中代表一次磷酸化物，則適當化合物之例子為烷基次磷酸或芳基次磷酸，例如，甲基次磷酸、乙基次磷酸、三氟甲基次磷酸或苯基次磷酸之陰離子，其可經取代。

於式(I)中，如果 X 代表一磷酸化物，可用之適當化合物之例子包括經取代之磷酸的酯，例如，甲基磷酸、乙基磷酸、三氟甲基磷酸或苯基磷酸。

如果 X 代表一磷酸化物，則適當磷酸化物之例子包括，例如，磷酸二酯，例如，二甲基-磷酸、二乙基磷酸、双(三氟甲基)磷酸或二苯基磷酸，其可經取代。

於式(I)中，如果 X 代表一羧酸化物，則適當羧酸化物之一些例子包括經取代之飽和或未飽和脂族羧酸，例如，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

註記有*之位置是確認取代基 E 及 E'之位置。在這些位置上之 E 及 E'定位可相反。

於上述式 III 中，橋連可發生在苯環之鄰-、間-或對-位。

於 IV 中，橋連可發生在萘架構之 1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-或 1,8-位置。

於式 V 中，橋連可發生在萘架構之 2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、2,7-或 2,8-位置。

於式 VI 中，橋連可發生在蔥架構之 1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、1,8-、1,9-或 1,10-位置。

於式 VII 中，橋連可發生在蔥架構之 2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、2,7-、2,8-、2,9-或 2,10-位置。

於式 VIII 中，橋連可發生在蔥架構之 1,9-、2,9-、3,9-、4,9-或 9,10-位置。

於式 IX 中，橋連可發生在聯二苯基架構之 2,2'-、2,3'-、2,4'-、2,5'-、2,6'-、3,3'-、3,4'-、3,5'-、3,6'-、4,4'-、4,5'-、4,6'-、5,5'-、5,6'-或 6,6'-位置。

於式 X 中，橋連可發生在聯萘基架構之 2,2'-、2,3'-、2,4'-、2,5'-、2,6'-、2,7'-、2,8'-、3,3'-、3,4'-、3,5'-、3,6'-、3,7'-、3,8'-、4,4'-、4,5'-、4,6'-、4,7'-、4,8'-、5,5'-、5,6'-、5,7'-、5,8'-、6,6'-、6,7'-、6,8'-、7,7'-、7,8'或 8,8'-位置。

R^6 及 / 或 R^7 可為相同或不同，且各自獨立選自包含下列之基：氫(H)、烷基、芳基、鹵化物、烷氧化物或芳基

五、發明說明 (11)

氧化物。R⁶ 及/或 R⁷ 可與 R⁶ 及/或 R⁷ 合併形成一或多個環。此處之鹵化物、烷氧化物及芳基氧化物係定義如前。

R⁴ 及/或 R⁵ 可與 R¹、R²、R³、R⁴ 及/或 R⁵ 一起形成一或多個環。R⁶ 及/或 R⁷ 亦可與相鄰碳原子上之 R⁶ 及/或 R⁷ 相連接，使得該兩個碳原子之間形成雙鍵或三鍵。

每個 R⁸ 基可為相同或不同，且各自獨立選自包含下列之基：氫(H)、烷基、芳基、芳烷基、鹵素、R²O、R²C(O)O-、R²S-、R²R³N、R²C(O)N(R³)、R²R³P-、O₂N-、H(O)C-、R²(O)C-、R²O(O)C-、NC-、R²S(O)₂-或 R²OS(O)₂ 基。

R⁴、R⁵、R⁶ 及 R⁷ 可為相同或不同，且各自獨立選自包含下列之基：氫(H)、烷基、芳基、鹵化物、烷氧化物或芳基氧化物。R⁴、R⁵、R⁶ 及/或 R⁷ 可與 R¹、R²、R³ 及/或互相合併一起形成一或多個環。此處之鹵化物、烷氧化物及芳基氧化物係定義如前。

於上述式 III 至式 X 中，字母 p 及 q 可相同或不同，代表由 0 至 8 之整數。當 p=q=0 時，該橋係定義為伸芳基橋，當 p+q>1 時，該橋係定義為伸芳烷基橋。

結構單位 E-R-E'之例為甲醇化物、乙醇化物、異丙醇化物、苜醇化物、2-甲氧基乙醇化物、2-(2-六氫吡啶基)乙醇化物、2,2,2-三氟乙醇化物、1,1,1,3,3,3-六氟異丙醇化物、2,4-(甲基氫硫基)乙醇化物、3-二甲基磷酸基(phosphanyl)苯酚化物，2-二甲基胺基環己醇化物、乙基硫醇化物、苜基硫醇化物、2-甲氧基乙烷硫醇化物、甲基硒酸化物、N-

五、發明說明 (12)

甲基醯替苯胺、6-甲氧基-2,3-二氫-吡啶化物、苯酚化物、喹啉-7-醇化物、3-甲氧基苯酚化物、3,5-甲氧基苯酚化物、3-甲基-4-二甲基胺基苯酚化物、3-二甲基胺基苯酚化物、2-氟苯酚化物、五氟苯酚化物、3-第三丁基苯酚化物、2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚化物、3-甲基氫硫基苯酚化物、3,5-三氟甲基苯酚化物、3,5-二甲氧基苯酚化物、2-(2-吡啶基)苯酚化物、6-甲氧基吡啶化物、2'-甲氧基聯苯基-2-醇化物、2'-甲氧基-1,1-聯萘-2-醇化物或 8-甲氧基-2-萘醇化物。

兩個 ERE'單位亦可互相合併形成一或多個環，例如，6,6'-二-第三丁基-4,4'-二甲基-2,2'-二甲二基-二-苯酚化物或 6,6'-二-第三丁基-4,4'-二甲基-2,2'-硫烷二基-二-苯酚化物。

於根據本發明之製法中，宜使用相關於式 I 之化合物，其中

X 代表一鹵化物、烷氧化物、芳基氧化物或磺酸化物，宜為磺酸化物，且宜為全氟烷基磺酸化物；

M 代表硼、鋁或鎂，且宜為鋁；

E 代表 O、S、或 NR^1 且宜為 O；

R 代表伸芳基或伸烷基，且宜為伸苯基；

E' 代表氫(H)原子， R^2O -基、 R^2S -基、 R^2R^3N -基、 R^2R^3P -基、或 NC -基，且宜為氫(H)原子、 R^2O -基、 R^2S -基、 R^2R^3N -基、 R^2R^3P -基。

根據式 I 之金屬化合物中，有一些是新穎化合物而有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

反應條件下有效的控制。以所欲製備之聚醚聚醇之總量計，催化劑之濃度通常為由 0.00005% 至 10% 重量範圍，宜為由 0.0001% 至 5% 重量範圍。

該聚合加成反應之反應時間通常在數分鐘至數天範圍間，宜在數分鐘至數小時範圍間。

根據本發明製法所製得之聚醚的分子量在 100 至 20,000 克/莫耳範圍間，宜在 200 至 15,000 克/莫耳範圍間。如同本文中所用者，根據 OH 數目並藉末端基團分析測定，所有所指分子量為平均分子量之數目。由於根據式 I 之化合物作為催化劑之穩定性，特別是三氟甲烷磺酸鹽，相對的化合物具有活性氫原子(例如，水、醇)，所採用之反應裝置中不需使用特別的物質，例如，搪瓷。

該聚合加成製法可以連續、批次、或半批次方式進行。

根據本發明之製法通常可如下進行：

為了藉著氧化烯及起始化合物經由用相關於式 I 之路易氏酸催化劑來催化所進行的聚合加成反應來製備聚醚聚醇，將催化劑、起始化合物(例如，伸丙基二醇或三甲醇丙烷)及選擇地將一溶劑各自加到反應槽中且然後調整到所要的反應溫度(宜為 50 至 150°C)，於 0 至 20 巴之總壓下。然後將所欲量之氧化烯，宜為氧化丙烯，經由一控制膜泵持續的加到反應槽中。當完成環氧化物之添加及在給定反應溫度之後-反應時間之後，揮發性成份於 90°C 減壓(1 毫巴)時蒸餾出來 30 分鐘且然後將反應混合物冷却至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

室溫。所製得之聚醚聚醇為無色黏稠液體，其特點用其 OH 值及其黏稠度決定。

根據本發明之製法與眾不同之處為在工業上常用的溫度範圍間，可製得無色的聚醚聚醇。根據本發明之製法之特別的優點為：由於該催化劑之高活性，其係以如此低之濃度(500ppm 或更低，以所欲製得之聚醚聚醇的量計-參見實例 1-17)使用，使得並不需要由最終聚醚聚醇中移除該催化劑。

再者，本發明提供元素週期表 13 族元素之新穎(全氟-烷基-磺酸)化合物。

這些新穎化合物係相關於式 XI：



其中：

R^F 代表全氟烷基或全氟芳基；

M 代表元素週期表第 13 族之金屬；

E 代表氧、硫、硒、 NR^1 或 PR^1 ，其中：

R^1 代表氫原子，或 C_1-C_{20} 烴基，其可為烷基或芳基，其中 R^1 可與 R 形成一個環；

R 代表 C_1-C_{30} 烴橋，其可為伸烷基、伸芳基或伸芳烷基橋；

E' 代表 H， C_1-C_{20} 烴基，其可為烷基，芳基、 OR^2 、 NR^2R^3 、鹵素、 SR^2 或 PR^2R^3 ，其中：

五、發明說明 (16)

R^2 及 R^3 可為相同或不同，且各自獨立選自氫原子，或 C_1-C_{20} 烴基，其可為烷基、芳基或芳烷基，且其中 R^2 可與 R^3 或 R 一起形成一個環，及 / 或 R^3 可與 R 或 R^2 一起形成一個環；

且

1 為由 0 至 10 之整數。

以全氟烷基磺酸或全氟芳基磺酸型式之經選擇取代之 $R^F SO_3$ 中可提及者為：三氟甲烷磺酸、五氟乙烷磺酸、七氟丙烷磺酸、十七氟辛烷磺酸、十三氟甲基環己基磺酸、5-三氟甲基十二氟己烷磺酸或五氟苯基磺酸，宜為三氟甲烷磺酸。

如前所定義，M 宜為硼、鋁或鎂，且最好為鋁。

如前所定義之 ERE' 單位宜為甲醇化物、乙醇化物、異丙醇化物、第三丁醇化物、環己醇化物、苄醇化物、2-甲氧基乙醇化物、2-(2-六氫吡啶基)乙醇化物、2,2,2-三氟乙醇化物、1,1,1,3,3,3-六氟異丙醇化物、2-(甲基氫硫基)乙醇化物、3-二甲基磷酸基苯酚化物，2-二甲基胺基-環己醇化物、乙基硫趕、苄基硫趕、2-甲氧基乙烷硫趕、甲基硒酸化物、N-甲基醯替苯胺、6-甲氧基-2,3-二氫吡啶化物、苯酚化物、喹啉-7-醇化物、3-甲氧基苯酚化物、3,5'-甲氧基苯酚化物、3-甲基-4-二甲基胺基苯酚化物、3-二甲基胺基苯酚化物、2-氟苯酚化物、五氟苯酚化物、3-第三丁基苯酚化物、2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚化物、3-甲基氫硫基苯酚化物、3,5-三氟甲基苯酚化物、3,5-二甲氧基苯酚化

五、發明說明 (17)

物、2-(2-吡啶基) 苯酚化物、6-甲氧基吡啶化物、2'-甲氧基聯苯基-2-醇化物、2'-甲氧基-1,1'-聯萘基-2-醇化物或 8-甲氧基-2-萘酚化物，更佳者為 1,1,1,3,3,3-六氟異丙醇化物、苯酚化物、3-甲氧基苯酚化物、3,5-甲氧基苯酚化物、3-甲基-4-二甲基胺基苯酚化物、3-(N,N-二甲基胺基)苯酚化物、3-氟苯酚化物、五氟苯酚化物、3-甲基氫硫基苯酚化物、3,5-三氟甲基苯酚化物、3,5-二甲氧基苯酚化物或 6-甲氧基吡啶化物。

下列各別化合物可提及為例：雙(三氟甲烷磺酸)-苯酚鋁、雙(三氟甲烷磺酸)-3-甲基-4-N,N-二甲基胺基苯酚鋁、雙(三氟甲烷磺酸)-3-N,N-二甲基胺基苯酚鋁、雙(三氟甲烷磺酸)-3-甲氧基苯酚鋁、雙(三氟甲烷磺酸)-3-氟苯酚鋁、雙(三氟甲烷磺酸)-3,5-二氟苯酚鋁、雙(三氟-甲烷磺酸)-五氟苯酚鋁、雙(三氟-甲烷磺酸)-6-甲氧基吡啶鋁、雙(三氟甲烷磺酸)-5-第三丁基苯酚鋁、雙(三氟甲烷磺酸)-3,5-二第三丁基苯酚鋁、雙(三氟甲烷磺酸)-3,5-二甲氧基苯酚鋁、雙(三氟甲烷磺酸)-3-氫硫基苯酚鋁、雙(三氟甲烷磺酸)-3-甲醇鋁、雙(三氟甲烷磺酸)乙醇鋁、雙(三氟甲烷磺酸)-3-異丙醇鋁、雙(三氟甲烷磺酸)-3-第三丁醇鋁、雙(三氟甲烷磺酸)-3-苄醇鋁、雙(三氟甲烷磺酸)-3-環己醇鋁或雙(三氟甲烷磺酸)-3-甲氧基環己醇鋁。

現今發現一種製備相關於式 XI 之元素週期表第 13 族元素的新穎雙(全氟烷基磺酸)化合物之方法。此方法包括 (A)於-100 至 300°C 溫度範圍間在第 1 步驟中，將(1)相關

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

於式 XII 之化合物



其中：

M 代表元素週期表第 13 族之金屬；

且

Y^1 , Y^2 或 Y^3 可為相同或不同，且各自獨立選自包含氫原子， C_1 - C_{10} 烴基，其可為烷基或芳基、鹵化物、烷氧化物、芳基氧化物或醯胺之基，

與(2)相關於下式之化合物



其中：

E 代表氧、硫、硒、 NR^1 或 PR^1 ，

其中：

R^1 代表氫原子，或 C_1 - C_{20} 烴基，其可為烷基或芳基，且其中 R^1 可與 R 一起形成一環；

R 代表 C_1 - C_{30} 烴橋，其可為伸烷基橋、伸芳基橋或伸芳烴基橋；

E^1 代表 H， C_1 - C_{20} 烴基，其可為烷基或芳基、 OR^2 、 NR^2R^3 、鹵素、 SR^2 或 PR^2R^3 ，

其中：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

R^2 及 R^3 可為相同或不同且各自獨立選自包含氫原子，
或 C_1-C_{20} 烴基之基團，其可為烷基、芳基或芳烷基，
其中 R^2 可與 R^3 或 R 一起形成一環，及／或 R^3
可與 R^2 或 R 一起形成一環；

且

l 代表由 0 至 10 之整數；

在或不在惰性溶劑存在之下進行反應，且然後(B) 於 -100°C 至 300°C 溫度範圍間在第 2 步驟中，與相關於下式之化合物



其中：

R^F 為全氟烷基或全氟芳基，

在或不在惰性溶劑存在之下進行反應。第 1 步驟中之產物是否單離出來在此處並不重要。

亦發現另一種製備相關於式 XI 之元素週期表 13 族之元素的新穎双(全氟烷基磺酸)化合物之方法：



其中：

R^F 、 M 、 E 、 R 、 E' 、 l 定義如前，

且此方法包括(A)於 -100°C 至 300°C 溫度間，(1)將相關於式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

XIII 之化合物



其中：

M 代表元素週期表 13 族之金屬；

E 代表氧、硫、硒、NR¹ 或 PR¹，

其中：

R¹ 代表氫原子或 C₁-C₂₀ 烴基，其可為烷基或芳基，且其中，R¹ 可與 R 一起形成一或多個環；

R 代表 C₁-C₃₀ 烴橋，其可為伸烷基橋、伸芳基橋或伸芳烷基橋；

E' 代表 H，C₁-C₂₀ 烴基，其可為烷基或芳基、OR²、NR²R³、鹵素、SR² 或 PR²R³，

其中：

R² 及 R³ 可為相同或不同，且各自獨立選自包含下列之基團：氫原子，C₁-C₂₀ 烴基，其可為烷基、芳基或芳烷基，且其中，R² 可與 R³ 或 R 一起形成一環，及／或 R³ 可與 R² 或 R 一起形成一環；

且

l 為由 0 至 10 之整數；

與(2)相關於下式之化合物：



五、發明說明 (21)

其中：

R^F 代表全氟烷基或全氟芳基，

在或不在一或多種惰性溶劑存在之下進行反應。

例如，三氯化鋁、三溴化鋁、三甲基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁、二乙基氯化鋁、乙基倍半氯化鋁、三異丙醇鋁、三第三丁醇鋁或三苯酚鋁較適宜於根據本發明之製法中用作為相關於式 XII 之化合物。

例如，三異丙醇鋁、三第三丁醇鋁或三苯酚鋁較適合於根據本發明之製法中用作為相關於式 XIII 之化合物。

於上述製法中宜建議 -100°C 至 200°C 之溫度範圍，且以 -80 至 150°C 為更適合。總反應時間依原料物質而變化，其可在數分鐘及 48 小時間。其亦可能選擇地在升高或下降之壓力下進行。

根據本發明之製法宜在一或多種溶劑存在之下進行，例如，己烷、庚烷、辛烷，其他脂族烴類，環己烷、甲基環己烷、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、氯苯、二氯苯、三氯苯或其任何比例之混合物。

該溶劑或溶劑混合物之用量可隨意變化。其可很方便的選擇在以總反應混合物計在 5 及 80% 重量間之反應物濃度。

下列為根據本發明之製法，且尤其是相關於式 XII 之化合物與 $\text{H}(\text{ERE}'_1)$ 及 $\text{R}^F\text{SO}_3\text{H}$ 之反應的可能較佳具體例的變化。首先，將相關於式 XII 之化合物溶解或懸浮於溶劑或溶劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

混合物中，且調整至所欲之反應溫度。將 H(ERE'₁) 以溶液或以一純物質，在適當期間內分散入該懸浮液中，使得溫度及氣體釋出維持在適當的範圍內。然後將反應混合物繼續於一適當反應溫度進行反應直到不再有氣體釋出。然後將反應混合物調整到所欲之溫度，且將全氟烷基磺酸或全氟芳基磺酸，以溶液或以一純物質，在適當期間內分散加入，使得溫度及氣體釋出維持在適當的範圍內。然後將反應混合物繼續於一適當反應溫度進行反應直到不再有氣體釋出。

溶劑可藉蒸餾法而由反應混合物中移除，或於一些情形中，相關於式 XI 之產物可有效的過濾出來或離心出來。

根據本發明中作為原料物質之化合物為已知產物，有些為市售可得。

由於其製備之方式，根據本發明之化合物可含有各種份量之溶劑。

根據本明之化合物適合於藉著環醚之間環聚合作用而合成聚醚之方法中用作為催化劑。此文中，環醚應為，例如，環氧乙烷、呋坦 (oxetanes)、四氫呋喃、呋平 (oxepanes)、1,3-二呋茂酮或 1,3,5-三呋烷之化合物。

下列實例係用來再詳述本發明之製法。定義如前述內容之本發明並非侷限於這些實例之觀念及範圍。鄰些精於此藝者可輕易地瞭解可使用下列過程中已知的條件變化。除非另有註明，所有溫度係指攝氏度數且所有百分比為重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

量百分比。

實例

鋁化合物之合成

A) 双(三氟甲烷磺酸)苯酚鋁之合成：

於-78°C，將一含 1.30 克(10.0 毫莫耳)苯酚於二氯甲烷之溶液逐滴加到 5.00 毫升含三甲基鋁(10.0 毫莫耳)於甲苯之 2.00 克分子溶液中。將反應混合物加熱到 0°C 且攪拌約 30 分鐘直到不再看到有氣體釋出。然後將反應混合物再度冷卻到-78°C，且逐滴加入 1.77 毫升(=3.00 克；20.0 毫莫耳)三氟甲烷磺酸。然後將反應混合緩緩加熱到室溫並攪拌 16 小時。將溶劑於真空中移除，並將產物於高度真空中乾燥。

產量：4.18 克

B) 双(三氟甲烷磺酸根)-3,5-二第三丁基苯酚鋁之合成：

於-78°C，將一含 2.06 克(10.0 毫莫耳)3,5-二第三丁基苯酚於二氯甲烷之溶液逐滴加到 5.00 毫升含三甲基鋁(10.0 毫莫耳)於甲苯之 2.00 克分子溶液中。將反應混合物加熱到 0°C 且攪拌約 30 分鐘直到不再看到有氣體釋出。然後將反應混合物再度冷卻到-78°C，且逐滴加入 1.77 毫升(=3.00 克；20.0 毫莫耳)三氟甲烷磺酸。然後將反應混合物緩緩加熱到室溫並攪拌 16 小時。將產物過濾出來，用二氯甲烷清洗並於高度真空中乾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

燥。

產量：3.34 克

C) 双(三氟甲烷磺酸)3-二甲基胺基苯酚鋁之合成：

於-78°C，將一含 1.37 克(10.0 毫莫耳)3-二甲基胺基苯酚於二氯甲烷之溶液逐滴加到 5.00 毫升含三甲基鋁(10.0 毫莫耳)於甲苯之 2.00 克分子溶液中。將反應混合物加熱到 0°C 且攪拌約 30 分鐘直到不再看到有氣體釋出。然後將反應混合物再度冷卻到-78°C，且逐滴加入 1.77 毫升(=3.00 克；20.0 毫莫耳)三氟甲烷磺酸。然後將反應混合緩緩加熱到室溫並攪拌 16 小時。將溶劑於真空中移除，並將產物於高度真空中乾燥。

產量：4.25 克

D) 双(三氟甲烷磺酸)3-甲氧基苯酚鋁之合成：

於-78°C，將一含 1.24 克(10.0 毫莫耳)3-甲氧基苯酚於二氯甲烷之溶液逐滴加到 1.37 毫升(1.14 克；10 毫莫耳)於二氯甲烷之三乙基鋁中。將反應混合物加熱到 0°C 且攪拌約 30 分鐘直到不再看到有氣體釋出。然後將反應混合物再度冷卻到-78°C，且逐滴加入 1.77 毫升(=3.00 克；20.0 毫莫耳)三氟甲烷磺酸。然後將反應混合緩緩加熱到室溫並攪拌 16 小時。將產物過濾出來，用二氯甲烷清洗並於高度真空中乾燥。

產量：3.89 克

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

E) 双(三氟甲烷磺酸)-3,5-二甲氧基苯酚鋁之合成：

將一含有 1.33 克(10.0 毫莫耳)三氯化鋁及 1.54 克(10.0 毫莫耳)3,5-二甲氧基苯酚於甲苯之懸浮液於迴流中加熱 2 小時直到不再看到有氣體釋出。將反應混合物冷卻到 0°C，將 1.77 毫升(=3.00 克，20.0 毫莫耳)三氟甲烷磺酸逐滴加入，並將混合物攪拌 16 小時。將溶劑於真空中移除並於二氯甲烷中提取，之後將產物藉添加己烷而沈澱，過濾出來，用己烷清洗並於高度真空中乾燥。

產量：4.68 克

F) 双(三氟甲烷磺酸)五氟苯酚鋁之合成：

於-78°C 將一含 3.68 克(20.0 毫莫耳)五氟苯酚於二氯甲烷之溶液逐滴加到 10.0 毫升含三甲基鋁(20.2 毫莫耳)於甲苯之 2.00 克分子溶液中。將反應混合物加熱到 0°C 且攪拌約 30 分鐘直到不再看到有氣體釋出。然後將反應混合物再度冷卻到-78°C，且逐滴加入 3.54 毫升(=6.00 克；40.0 毫莫耳)三氟甲烷磺酸。然後將反應混合物緩緩加熱到室溫並攪拌 16 小時。將產物過濾出來，用二氯甲烷清洗並於高度真空中乾燥。

產量：8.71 克。

G) 双(三氟甲烷磺酸)-4-二甲基氨基-3-甲基苯酚鋁之合成：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

於-78°C將一 5.00 毫升含三甲基鋁 (10.0 毫莫耳) 於甲苯之 2.00 克分子溶液逐滴加到含 1.50 克 (10.0 毫莫耳) 6-二甲基氨基-3-羥基甲苯之二氯甲烷中。將反應混合物加熱到 0°C 且攪拌約 30 分鐘直到不再看到有氣體釋出。然後將反應混合物再度冷卻到-78°C，且逐滴加入 1.77 毫升 (=3.00 克；20.0 毫莫耳) 三氟甲烷磺酸。然後將反應混合物緩緩加熱到室溫並攪拌 16 小時。將溶劑於真空中移除，並將產物於高度真空中乾燥。

產量：4.75 克。

H) 双 (三氟甲烷磺酸) 六氟異丙醇鋁之合成：

於-78°C將一含 1.05 毫升 (=1.68 克；10.0 毫莫耳) 六氟異丙醇於二氯甲烷之溶液逐滴加到 5.00 毫升含三甲基鋁 (10.0 毫莫耳) 於甲苯之 2.00 克分子溶液中。將反應混合物加熱到 0°C 且攪拌約 30 分鐘直到不再看到有氣體釋出。然後將反應混合物再度冷卻到-78°C，且逐滴加入 1.77 毫升 (=3.00 克；20.0 毫莫耳) 三氟甲烷磺酸。然後將反應混合物緩緩加熱到室溫並攪拌 16 小時。將產物過濾出來，用二氯甲烷清洗並於高度真空中乾燥。

產量：4.27 克。

I) 双 (三氟甲烷磺酸) -六 3-二酮基苯並-1.3-噁噻-5-醇鋁之合成：

於-78°C將一含 1.86 克 (10.0 毫莫耳) 3.3-二酮基苯並-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

1.3-噁噻-5-醇於二氯甲烷之溶液逐滴加到 5.00 毫升含三甲基鋁 (10.0 毫莫耳) 於甲苯之 2.00 克分子溶液中。將反應混合物加熱到 0°C 且攪拌約 30 分鐘直到不再看到有氣體釋出。然後將反應混合物再度冷卻到 -78°C，且逐滴加入 1.77 毫升 (=3.00 克；20.0 毫莫耳) 三氟甲烷磺酸。然後將反應混合物緩緩加熱到室溫並攪拌 16 小時。將產物過濾出來，用二氯甲烷清洗並於高度真空中乾燥。

產量：5.33 克。

J) 双 (三氟甲烷磺酸) -3-甲基氫硫基苯酚鋁之合成：

於 -78°C 將一含 2.00 克 (7.1 毫莫耳) 3-甲基氫硫基苯酚於二氯甲烷之溶液逐滴加到含 0.97 毫升 (0.81 克；7.1 毫莫耳) 三乙基鋁之二氯甲烷中。將反應混合物加熱到 0°C 且攪拌約 30 分鐘直到不再看到有氣體釋出。然後將反應混合物再度冷卻到 -78°C，且逐滴加入 1.26 毫升 (=2.13 克；14.2 毫莫耳) 三氟甲烷磺酸。然後將反應混合物緩緩加熱到室溫並攪拌 16 小時。將產物過濾出來，用二氯甲烷清洗並於高度真空中乾燥。

產量：3.07 克

K) 双 (三氟甲烷磺酸) -第三丁醇鋁之合成：

於 -78°C 將一含 0.96 毫升 (=0.74 克；10.0 毫莫耳) 第三丁醇於甲苯之溶液逐滴加到 5.00 毫升含三甲基鋁 (10.0 毫莫耳) 於甲苯之 2.00 克分子溶液中。將反應混合物加熱到 0°C 且攪拌約 30 分鐘直到不再看到有氣體釋出。然後將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

反應混合物再度冷卻到 -78°C ，且逐滴加入 1.77 毫升 (=3.00 克；20.0 毫莫耳) 三氟甲烷磺酸。然後將反應混合物緩緩加熱到室溫並攪拌 16 小時。將溶劑於真空中移除，並將產物於高度真空中乾燥。

產量：3.97 克。

實例 1：

將 87.7 克三甲基醇丙烷及 8 毫克雙(三氟甲烷磺酸)苯酚鋁在保護氣體(氫氣、稍微高壓力(0.2 巴))下，置於一 500 毫升壓縮玻璃壓熱器中並攪拌加熱至 130°C 。然後將 112.3 克氧化丙烯藉著溫度-及壓力-控制膜泵於 130°C 溫度及 2.5 巴(絕對)常壓下連續的分散加入。反應時間為 29 分鐘。完成氧化丙烯之分散加入及於 130°C 之 2 小時的後反應時間後，揮發性成份於 90°C (1 毫巴) 30 分鐘期間蒸餾出來且然後冷卻至室溫。

聚醚聚醇：	顏色：	無色，澄清
	OH 值 (毫克 KOH/克)：	531
	黏稠度 (mPa·s 於 25°C)：	1351

實例 2：

重覆實例 1，但用 8 毫克雙(三氟甲烷磺酸)-3,5-二第三丁基苯酚鋁。

反應時間：27 分鐘

聚醚聚醇：	顏色：	無色，澄清
-------	-----	-------

五、發明說明 (29)

OH 值 (毫克 KOH/克) :	526
黏稠度 (mPa·s 於 25°C) :	1308

實例 3 :

重覆實例 1，但用 8 毫克雙 (三氟甲烷磺酸) -3-甲氧基苯酚鋁。

反應時間：32 分鐘

聚醚聚醇：	顏色：	無色，澄清
	OH 值 (毫克 KOH/克) :	535
	黏稠度 (mPa·s 於 25°C) :	1314

實例 4 :

重覆實例 1，但用 8 毫克雙 (三氟甲烷磺酸) -3,5-二甲氧基苯酚鋁。

反應時間：26 分鐘

聚醚聚醇：	顏色：	無色，澄清
	OH 值 (毫克 KOH/克) :	525
	黏稠度 (mPa·s 於 25°C) :	1311

實例 5 :

重覆實例 1，但用 8 毫克雙 (三氟甲烷磺酸) -3-甲基氫硫苯酚鋁。

反應時間：44 分鐘

聚醚聚醇：	顏色：	無色，澄清
-------	-----	-------

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30)

OH 值 (毫克 KOH/克) :	535
黏稠度 (mPa·s 於 25°C) :	1353

實例 6 :

重覆實例 1，但用双 (三氟甲烷磺酸) -五氟苯酚鋁。

反應時間：24 分鐘

聚醚聚醇：	顏色：	無色，澄清
	OH 值 (毫克 KOH/克) :	531
	黏稠度 (mPa·s 於 25°C) :	1330

實例 7 :

重覆實例 1，但用 8 毫克双 (三氟甲烷磺酸) -3,3-二酮基
苯並-1,3-噁噻-5-醇鋁。

反應時間：24 分鐘

聚醚聚醇：	顏色：	無色，澄清
	OH 值 (毫克 KOH/克) :	533
	黏稠度 (mPa·s 於 25°C) :	1343

雖然本發明為了說明之目的已詳述於前文中，惟需瞭解的是此等詳細說明僅係為了說明且那些精於此藝者可在不違背本發明之精神及範圍下做出變化，除了其可被申請專利範圍限制。

四、中文發明摘要 (發明之名稱:聚醚聚醇之製法)

本發明係關於藉著將烯化氧及含有活性氫之化合物在一特定路易氏酸金屬化合物作為催化劑存在之下進行反應而製造聚醚聚醇之方法，元素週期表第 13 族之新穎双(全氟烷基磺酸)化合物，及關於其製備方法及其於環醚類之開環聚合作用中作為催化劑之用途。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱:)

PROCESS FOR THE PREPARATION OF POLYETHER POLYOLSABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The present invention relates to a process for the preparation of polyether polyols by the reaction of alkylene oxides and compounds containing active hydrogens, in the presence of specific Lewis acid metal compounds as catalysts, novel bis(perfluoroalkylsulfonic acid) compounds of Group 13 of the Periodic Table of the Elements, and to a process for the preparation thereof and the use thereof as catalysts for ring-opening polymerization of cyclic ethers.

蔡
中
曾
律師
專
利
代
理
人

訂

線

五、發明說明 ()。

(民國 91 年 2 月 8 日送呈)
 (Submitted on February 9, 2002)

修正
 補充

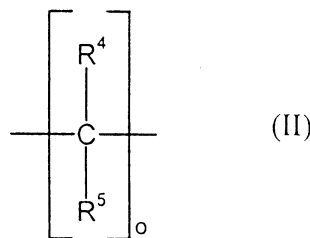
醋酸、三氟醋酸、丙酸、丁酸、己酸、十二烷酸、十六烷酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙炔酸、丁烯酸、山梨酸或油酸、環脂族羧酸，例如，六氫苯甲酸、芳族羧酸，例如，苯甲酸，萘甲酸或甲苯甲酸，或芳脂族羧酸，例如，氫化托品酸，阿托酸或肉桂酸。

元素週期表 13 族之元素，例如，硼、鋁、鎵、銦或鉈或例如適合作為 M。

氧(O)、硫(S)、硒(Se)、NR¹ 或 PR¹，其中 R¹ 為氫(H)或 -C₁-C₁₀-烴基，其可為烷基或芳基，例如，甲基、乙基，第三丁基或苯基，可適用作為 E。

E' 可代表氫(H)、烷基、芳基、鹵素、R²O 基、R²C(O)O-基、R²S 基、R²R³N 基、R²C(O)N(R³)基、R²R³P 基、O₂N 基、H(O)C 基、R²(O)C 基、R²O(O)C 基、NC 基、R²OS(O)₂ 基或 R²OS(O)₂ 基。根據本發明，R² 及 R³ 可相同或不同，且各自獨立選自包含氫原子(H)、烷基、芳基或芳烷基之基團。R² 及 / 或 R³ 亦可與 R 及 / 或互相一起形成一或多個環。

根據本發明，伸烷基橋、伸芳基橋及伸芳烷基橋可適用作為 R。據瞭解，伸烷基橋，例如，可作為能滿足式 II 之結構單位。



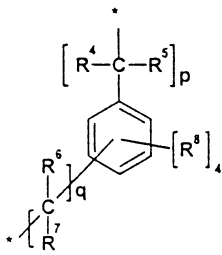
修正
補充 本()年()月()日

五、發明說明 ()₉

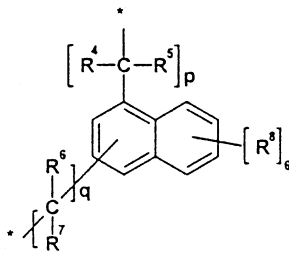
於此處， R^4 及 / 或 R^5 可為相同或不同之基，且各自獨立為選自包含氫原子(H)、烷基、芳基、鹵化物、烷氧化物或芳基氧化物之基團。 R^4 及 R^5 亦可與 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 / 或 R^5 一起形成一或多個環。 R^4 及 / 或 R^5 亦可與相鄰碳原子之 R^4 及 / 或 R^5 偶合，使得該兩個碳原子之間存在有雙鍵或三鍵。

於上述式 II 中之 O 代表具 1 及 10 之間的整數。

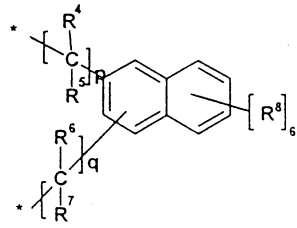
根據本發明，據瞭解，伸芳基橋或伸芳烷基橋，例如，可作為能滿足下式 III 至 X 之結構單位。



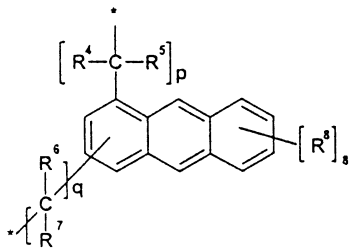
(III)



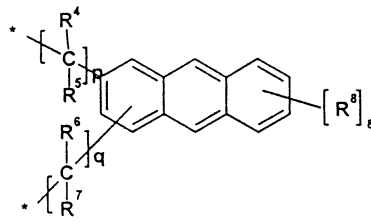
(IV)



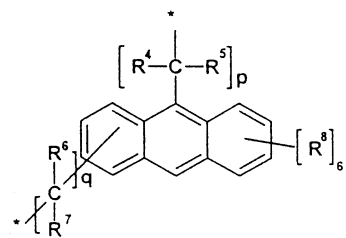
(V)



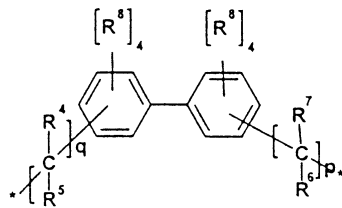
(VI)



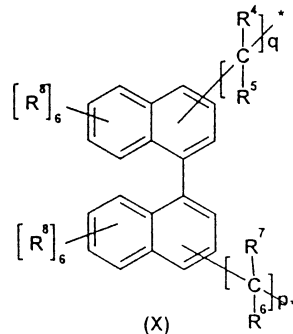
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

一些是已知化合物。該已知化合物可依文獻中所敘明者合成(參見，例如，J. Indian Chem. Soc. 62 (1985) 494)。該新穎化合物具有定義如下之式 XI



且可藉著將定義如下相關於式 XII 之化合物



與 $H(E-R-E'_1)$ 及 $R^F SO_3 H$ 進行反應；或藉著與定義如下相關於式 XIII 之化合物



及與 $R^F SO_3 H$ 進行反應而製得。

藉由相關於式 I 之化合物催化的聚合加成反應通常在 40 至 200°C 溫度範圍間，宜在 40 至 160°C 範圍間，最好在 50 至 150°C 範圍間，於 0 至 20 巴總壓下進行。該方法可在或可不在下列惰性有機溶劑中進行，例如，環己烷、甲苯、二甲苯、二乙醚、二甲氧基乙烷及／或氯化烴類，例如，二氯甲烷，氯仿或 1,2-二氯丙烷。溶劑之用量以欲製備之聚醚聚醇之總量計，通常為接近 10 至 30% 重量。

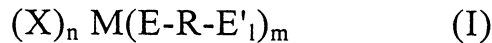
催化劑之濃度係選擇在使得聚合加成反應可在給定的

六、申請專利範圍

專利申請案第 88116472 號
 ROC Patent Appln. No.88116472
 修正之申請專利範圍中文本 - 附件一
 Amended Claims in Chinese - Encl.I
 (民國 91 年 2 月 8 日送呈)
 (Submitted on February 8, 2002)

補正

1. 一種製備聚醚醇之方法，其包括將一或多種烯化氧與一或多種含有活性氫原子之起始化合物，在相關於式 I 之金屬化合物存在之下進行反應：



其中：

X 代表 C₁₋₁₀ 烷基磺酸化物；

M 代表元素週期表第 13 族之金屬；

E 代表氧或硫；

R 代表 C₁₋₆ 烷基，苯基或 C₁₋₆ 烷基苯基；

E' 代表 H，C₁₋₆ 烷基，OR²，SR²，NR²R³ 或鹵素；

其中：

R² 及 R³ 代為相同或不同，且各自獨立代表氫原子，或 C₁₋₆ 烷基或苯基；

n 為由 0 至 3 之整數；

m 為由 1 至 3 之整數；

且

l 為由 0 至 10 之整數。

2. 一種相關於式 (XI) 之化合物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

六、申請專利範圍



其中：

R^F 代表 C_{1-10} 全氟烷基；

M 代表元素週期表 13 族之金屬；

E 代表氧或硫；

R 代表 C_{1-6} 烷基，苯基或 C_{1-6} 烷基苯基；

E' 代表 H ， C_{1-6} 烷基， OR^2 ， SR^2 ， NR^2R^3 或鹵素，其中：

R^2 及 R^3 為相同或不同，且各自獨立代表 H 原子， C_{1-6} 烷基或苯基；及

l 為由 0 至 10 之整數。

3. 一種製備申請專利範圍第 2 項中相關於式 I 之化合物的方法，其包括(A)首先將(1)相關於式(XII)之化合物



其中：

M 代表元素週期表第 13 族之金屬；

Y^1 ， Y^2 或 Y^3 可為相同或不同，且各自獨立選自包含 C_{1-6} 烷基或鹵素，

與(2)相關於下式之化合物

六、申請專利範圍



其中：

E 代表氧或硫，

R 代表 C₁₋₆ 烷基，苯基或 C₁₋₆ 烷基苯基；

E' 代表 H，C₁₋₆ 烷基，OR²，SR²，NR²R³ 或鹵素，

其中：

R² 及 R³ 可為相同或不同且各自獨立選自包含 H，C₁₋₆ 烷基或苯基；

且

l 代表由 0 至 10 之整數；

於 -100°C 至 300°C 溫度時，在或不在惰性溶劑存在之下進行反應，且然後(B)與 R^FSO₃H

其中：

R^F 為 C₁₋₁₀ 全氟烷基，

於 -100°C 至 300°C 溫度時，在或不在惰性溶劑存在之下進行反應。

4. 一種製備如申請專利範圍第 2 項中相關於式(XI)之化合物的方法，其中將相關於式(XIII)之化合物



其中：

M 代表元素週期表第 13 族之金屬；

六、申請專利範圍

E 代表氧或硫；

R 代表 C₁₋₆ 烷基，苯基或 C₁₋₆ 烷基苯基；

E' 代表 H，C₁₋₆ 烷基，OR²，SR²，NR²R³ 或鹵素，

其中：

R² 及 R³ 可為相同或不同，且各自獨立選自包含下列之基團：H，C₁₋₆ 烷基或苯基；

且

l 為由 0 至 10 之整數；

與 R^FSO₃H 於 -100°C 至 300°C 溫度時，在或不在惰性溶劑存在之下進行反應。

5. 根據申請專利範圍第 2 項之化合物，係用於環酯之開環聚合方法中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線