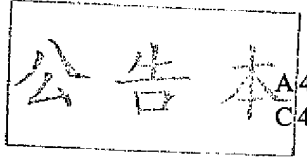


申請日期	84.10.30
案號	22111447
類別	UOM ¹⁵⁰ / ₇₄ , COPE ⁴³ / ₁₁



418250

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	聚醚潤滑劑
	英 文	POLYETHER LUBRICANTS
二、發明 創作人	姓 名	魏力文
	國 籍	美國
	住、居所	美國·新澤西州·貝蕾梅德·阿希霧·泰瑞斯7號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·美孚石油公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國·維吉尼亞州22037飛爾費克司蓋洛斯路3225號
	代 表 人 姓 名	愛德華 H·華倫斯

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

418250

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權
 1994年 10月 27日 08/329,913

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(3)

本發明係有關聚醚潤滑劑之生產，此聚醚潤滑劑與礦物油及合成油相容，並由環狀醚類使用異種多重酸觸媒經陽離子聚合或共聚合而製得。這些聚醚潤滑劑具有高黏度指數及狹窄之分子量分佈。

習知聚醚流體之用途應用於如：液壓用液體、制動液、切削油及機油，其來自合成所備之性能在結構性質方面如：與水互溶性、抗火性、潤滑性及抗極壓性，提供過於其他流體之具競爭力之優點。實用聚醚潤滑劑包括聚伸烷基二醇及其經予封端之單醚、二醚、單酯及二酯。其包含聚伸烷基氧化物聚醚的聚物、共聚物及嵌段共聚物，且原理上可由環氧化物(oxiranes或epoxides)及其他環狀醚類之陰離子聚合或共聚合而製得。依所選擇之應用將小或大分子封端基加入聚合作用中以適當改良所得聚醚之性質。

從環狀醚類如環氧化物製造聚醚，通常採用鹼性觸媒，因為陰離子催化產生的產物比習用路易斯酸之陽離子聚合所產生的產物實質上有較小或較窄的分子量分佈。路易斯酸本質上有較高的活性，導致廣泛的鏈轉移及環形成之反應。再者，有效於環狀醚類之均聚合或共聚合的酸催化劑包含液體超強酸如：發煙硫酸、氟磺酸或 BF_3 / 促進劑觸媒，其難以操作且在環境可接受的方式上的處置更麻煩。

這些問題在含四氫呋喃聚醚之生產上大被關心。很多努力致力於藉著防止環形成及藉著使用固態酸觸媒來解決這些議題。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

美國專利第 4,568,775 號描述一種四氫呋喃或四氫呋喃之混合物及其他環狀醚類與觸媒相中之異種多重酸觸媒相接觸而聚合之兩相製法，該觸媒相中每莫耳異種多重酸觸媒含有 0.1 至 15 莫耳水。此製法製得之聚醚二醇可作為製造胺脂之起始材料。此製法在兩相製程中使用大量之觸媒。

美國專利第 4,988,797 號使氧雜環丁烷與四氫呋喃，在過量醇存在下，與酸觸媒接觸而聚合，其中酸觸媒對羥基之莫耳比例在 0.05:1 及 0.5:1 之間。此發明特別有關於氧雜環丁烷類之聚合。

美國專利第 5,180,856 號教示使 THF 縮小甘油醚，在烷醇 (alkanol) 存在下，聚合生成聚醚。其使用如三氟化硼之路易斯酸觸媒。此聚合在 0.01~5 重量百分比之路易斯酸觸媒存在下進行。其產物可作為潤滑劑。溶解於聚醚產品中之路易斯酸觸媒需經分離、摧毀並如廢棄物般廢棄。

美國專利第 4,481,123 號教示由 THF 及具含有 8~24 個碳原子之烷基自由基之 α -仲烷基氧化物生成聚醚。其與路易斯酸觸媒接觸而使聚合進行。此聚合可進一步包含 C₁-C₄ 環氧化物及醇。聚醚產物可作為潤滑劑。

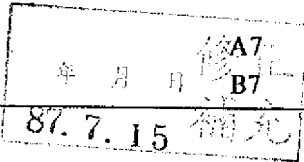
本發明之目的為製造擁有優異潤滑劑性質及可與合成烴類機油及礦物油相容之聚醚。

本發明之另一目的為使用單一相低濃度之異種多重酸催化之方法製造前述之油相容性的聚醚。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



五、發明說明 (5)

而本發明更進一步之目的為製造嵌段及／或無規 THF 及環氧化物共聚物，其含有新穎末端基及／或結構單元以提供與油相容性及優異之潤滑劑性質。

依據本發明，環狀醚類係使用極低濃度之異種多重酸觸媒在均勻液相中聚合或共聚，而生成本質上為線性的聚氧伸烷基聚合物。此聚合產物含有少於 2 重量百分比環狀低聚物副產物，且分子量分佈 (M_w / M_n) 在 1 與 2 之間。種種醇類、含鹼基化合物及親核劑可作為封端以終止聚合，或適當改良所產生聚合物的性質。較佳之共單體為四氫呋喃、 C_2-C_{20} 單環氧化物及氧雜環丁烷。

此製法製造可作為潤滑劑之新穎聚氧伸烷基共聚物及嵌段共聚物。此共聚物包括由環狀醚類單體之開環加成聚合所形成之重複嵌段伸烷基氧化物單元，具有高黏度指數之特性，其亦可與礦物油及合成烴類潤滑劑相容。此等特別適用做潤滑劑或潤滑劑添加劑之共聚之分子量在 250 與 10,000 之間，分子量分佈 (M_w / M_n) 在 1 與 2 之間，黏度指數為 180 至 400 (ASTM D 2270)，在礦物油及合成油中之溶解度至少為 5 重量百分比，且含有少於 2 重量百分比環狀聚氧伸烷基低聚物。

環狀醚類單體藉由使至少一種環狀醚類單體在均勻液相反應混合物中與 0.1 至 5 重量百分比之異種多重酸觸媒（其具或不具可溶解此觸媒之溶劑如直鏈聚醚或極性物質）接觸聚合而聚合成聚氧伸烷基聚合物。在使環狀低聚物之形成少於 2 重量百分比的條件下進行聚合以製造聚氧伸烷基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

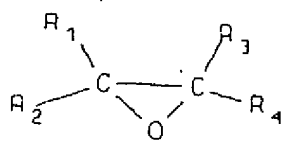
訂

錄

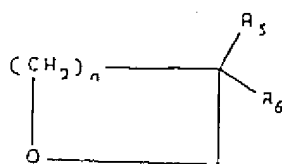
五、發明說明(6)

聚合物或共聚物。依所使用反應物及聚合技術而異而。產生聚氧伸烷基均聚物、共聚物或嵌段共聚物。異種多重酸觸媒殘留物可變為鹼鹽，從聚醚產物移除，此鹼鹽可酸化後再使用。

本發明所使用之單體，具下列結構：



或



式中，n 為 1 至 8 之整數及 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及 R₆ 可相同或不同，為氫、C₁-C₂₀烷基、芳基、芳烷基、或烷氧烷基。

較佳之嵌段共聚物包括具 A-B-A結構之聚氧伸烷基嵌段共聚物，其中 A 及 B 包括重複之 C₂+伸烷基氧化物單體或共單體單元以提供共聚物或均聚物嵌段。A 包括經取代或未經取代之氧伸乙基或四氫呋喃之重複單元及 B 包括聚醚二醇（其包括 C₂+伸烷基氧化物單體或共單體單元）較佳。

本發明所稱環狀醚類一詞係包含所有以氧為雜元素之完全飽和雜環。此包含環氧化物（epoxide或oxirane）、三亞甲基氧化物（或稱氧雜環丁烷）、四亞甲基氧化物〔或

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

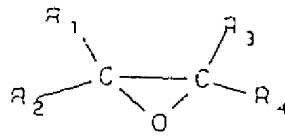
裝

訂

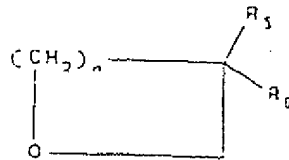
五、發明說明(7)

稱四氫呋喃(THF)]、及五亞甲基氧化物(或稱四氫呋喃)。所有這些醚類皆可經取代或不經取代。

本發明所使用之環狀醚類較佳為THF及C₃-C₂₀α烯烴之環氧化物，稱為α環氧化物。通常，此等環狀醚類具有下列結構：



或



式中，n為1至8之整數且R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及R₆可相同或不同，其為氫、C₁-C₂₀烷基、芳基、芳烷基、或烷氧烷基。

環狀醚類單體以開環聚合方式聚合或共聚合成聚氧伸烷基聚合物或共聚物。可使用酸或鹼觸媒以引發聚合。然而，酸觸媒如路易斯酸，常導致產物大量之多分散性，而鹼觸媒產生本質上較窄之多分散性。然而依據本發明，發現當以低濃度之某異種多重酸觸媒引發聚合時，環狀醚類可聚合成具狹窄分子量分佈之聚氧伸烷類。

本發明所用之異種多重酸觸媒在“溶液中之金屬氧化物化學作用：早期過渡金屬聚氧代陰離子”(“Metal

Oxide Chemistry in Solution: The Early Transition

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

Metal Polyoxoanions ") (作者：V. W. Day及W. G. Klemperer, 出處：科學，第228冊，第4699卷，1985年5月3日) 中有所描述。異種多重酸觸媒包括具化學式 $H_xM_yO_z$ 之混合金屬氧化物異種多重酸，式中H為氫、M為選自元素週期表中第I A、II A、IV A、IV B、V A、V B、VI A、VI B族之金屬，O為氧、x為1至7之整數、y為至少是1的整數及z為1至60之整數；其中，一莫耳此觸媒含有0至30莫耳水合水。較佳之觸媒為其中M至少包括鉬、錳或鈳中的一種。

特別佳之觸媒為具有化學式 $H_4PW_{21}O_{40}$ 、 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 、 $H_3PMO_{12}O_{40}$ 及 $H_4PMO_{12}O_{40}$ 之異種多重錳酸。最佳之觸媒具化學式 $H_3PW_{12}O_{40}$ 。本發明有用之其他異種多重酸包含：

12-鉬磷酸、5-鉬-2-磷酸、12-錳磷酸、12-鉬錳磷酸、6-鉬-6-錳磷酸、12-鉬鈳磷酸、12-鉬矽酸、12-鉬錳硼酸、9-鉬鎳酸、6-錳鈷酸、12-錳鎳酸等。

在包括含有0.1與5重量百分比之低濃度異種多重酸觸媒之單一液相之系統中可使聚氧伸烷基聚合物有效率的形成。此製法基本上對系統中之水量不敏感。一莫耳未經處理，原始狀態之異種多重酸，依該酸而定，典型上含有可超過30莫耳之基本莫耳數之水合水。有用之觸媒組群包括那些每莫耳觸媒含有至少16莫耳水合水者。不論水合之程度為何，在可使用乾觸媒或每莫耳觸媒含有超過15莫耳水合水之觸媒之本發明環狀醚類聚合之製法中，異種多重酸觸媒係有效的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

聚合於 -40°C 及 120°C 之溫度間進行，一般係於 0°C 及 120°C 之間，以充份之時間完成聚合。雖然在較佳單一液相中可使用非活性溶劑來進行聚合，但以無溶劑進行此聚合較佳。當聚合反應完全時，以鹼性水溶液（較佳為鹼金屬碳酸鹽水溶液）處理此混合物，使反應停止。所消耗之觸媒可藉過濾回收、再組織及再使用。

各種之引發作用、鏈轉移劑、及終止劑依需要使用以控制分子量及提供所需封端基。此等劑類可選自技藝中已知之任何親核劑。例如：水、乙酸酐、醇類及原甲酸烷酯可用來調節聚合物或共聚物分子量；並用以封端末端羥基使形成酯或醚。

具有利特性之嵌段共聚物可藉混合之環狀醚類及一或多個含末端活性氫部分之低聚物聚合製得。以 0.10 至 5 重量百分比之異種多重酸在單一液相中催化嵌段共聚。上文所述單獨或聯合作為共單體之任何環狀醚類單體，均可利用來製備嵌段共聚物。

此低聚必須選自可溶於聚合混合物中並含有至少一個末端活性氫（但以兩個較佳）之低聚物材料。

特別佳之嵌段共聚用低聚物為低聚二醇類，特別是低聚聚四亞甲基氧化物二醇。其他有用之低聚二醇包含聚環氧乙烷二醇、聚環氧丙烷、二醇及聚酯二醇如：聚伸乙基己二酸酯二醇。這些及其他低聚二醇類導致 A-B-A 型嵌段共聚物之生成。

在嵌段共聚物結構 A-B-A 中，B 段相對於低聚二醇部

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

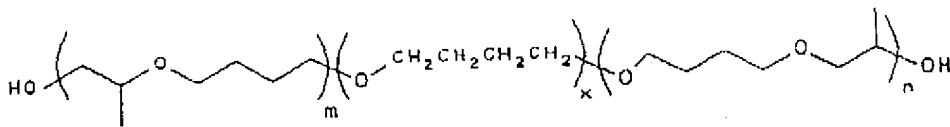
裝

訂

錄

五、發明說明(10)

分，而A段為環狀醇類聚合所產生之聚醚部分。例如，THF與環氧丙烷(PO)之混合物與聚四亞甲基二醇在溶液中之聚合，其產物有下列結構，其中A段為THF/PO共聚物，B段為聚四亞甲基二醇低聚物殘基：



具A-B-A結構之聚氧伸烷基嵌段共聚物為聚醚二醇，其中C₂+伸烷基氧化物單元組成B嵌段，經取代或未經取代之氧伸烷基(較佳為氧伸乙基與四氫呋喃)之重複單元組成A嵌段。嵌段共聚物之分子量在250及10,000之間、分子量分佈(M_w/M_n)在1與2之間、黏度指數180~400(較佳為至少200者)，在礦物油及合成油中至少有5重量百分比之溶解度，且至少含有2重量百分比之環狀聚氧鏈烯低聚物。

本發明以下列實例說明。實例中所用饋料溶液如表1所列裝備，所用環狀醚類單體為無水級。所用商業水合異種多重酸(HPW)觸媒(含有20至30份水合物)為剛收到或使用前經真空乾燥(120℃/3小時)或煅燒(250℃，過夜)者。

實例1-4說明THF與環氧化物之共聚。實例1-4所述之聚合以表1所列饋料組成物進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(11)

表 1

例：	1	2	3	4
<u>饋料組成分</u>				
THF, ml	150	240	100	250
PO, ml	175	110	100	-
BO, ml	-	-	-	250
AA, ml	2	2	0	0
TMO, ml	0	0	7.5	0
<u>實驗條件</u>				
HPW, g	1.5	1	0.5	1.5
溫度, °C	65	35	70	80

1-THF=四氫呋喃, PO=環氧丙烷, BO=環氧丁烷, AA=乙酸酐, TMO=原甲酸三甲酯。

實例 1

在含有異種多重酸(HPW)觸媒($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 10H_2O$, 真空乾燥)之燒瓶中, 加入由四氫呋喃、環氧丙烷、及乙酸酐組成之饋料溶液。在添加饋料期間, 將溫度上升至 $50^\circ C$ 。所餘饋料在能充份維持反應溫度於 $65^\circ C$ 之速率下, 饋入上述溶液。添加之後, 將溶液冷卻至室溫, 並以0.5毫升20%碳酸鈉水溶液使反應驟停。所得混合物經過濾除去含有用過之觸媒之不溶性鹽及真空汽提以除去輕餾分(light end)。四氫呋喃及環氧丙烷之共聚物以使用之單體計之91%產率回收, 且以NMR、IR及GPC分析。產物黏度測定(viscometric)性質為 $KV@100=32cS$, 208黏度指數(VI),

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(12)

及小於 -45°C 之傾點。

實例 2

依照實例 1 之程序，製得四氫呋喃及環氧丙烷之高黏度共聚物，產率 87%。黏度測定性質為 609cS, 324VI, 及 -10°C 傾點。

實例 3

除了使用 20 毫升之起始饋料之外，依照實例 1 所述程序，製得四氫呋喃及環氧丙烷之低黏度共聚物，產率 95%。其黏度測定性質為 β cS, 227VI, 及小於 -49°C 之傾點。

實例 4

依照實例 1 所述程序，製得四氫呋喃及環氧丁烷之共聚物，產率 86%。其黏度測定性質為 25cS, 165VI, 及 -45°C 之傾點。

實例 5 展示 THF 及環氧丙烷與異種多重酸觸媒在低分子量 THF 低聚物存在下之共聚合，產生嵌段共聚物。實例 6 說明本發明使用低分子量醇作為鏈終止劑之製法。

實例 5

於含有 2 克異種多重酸及 250 克 THF 低聚物 (250MW) 之燒瓶中，加入四氫呋喃 (433 克) 及環氧丙烷 (360 克) 溶液。產生放熱反應，溫度升高至 60°C 。使用冰浴以維持整個添加過程在此溫度。添加之後，加 1 克 20% 碳酸鈉使溶液驟冷。所得混合物經過濾以除去含有用過之觸媒之不溶性鹽及以真空汽提以除去輕餾分。製得四氫呋喃及環氧丙烷之共聚物，產率 96%，KV100=14cSt。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

實例 6

依照實例 5 所述程序，另外使用 2-乙基己醇 (130克) 作為原位封端劑 (in-situ capping agent)。饋料為含有 160克 THF 及 160克 環氧丁烷 (BO) 之溶液。THF/BO 聚醚產物之平均分子量為 300。GC 顯示沒有環狀低聚物形成。

表 2 顯示實例 5 及 6 所製得之聚合物的 GPC 數據及環狀低聚物含量，並與先前技藝聚合物 [BASF 及美國專利第 4,638,097 (THF 聚醚) 及 2,801,578 (THF/伸烷基氧化物聚醚)] 比較其結果。

表 2

GPC 數據 (全面校正)	KV 100°C	M _w	M _n	M _w / M _n
實例 5, THF/PO 聚醚	14	1013	1096	1.08
比較例 THF/EO 聚醚	43	1585	2710	1.72
比較例 THF 聚醚	Solid	2020	5770	2.86

環狀低聚物之形成

	環狀低聚物	Ave MW
實例 5	< 2 %	1000
實例 6	0 %	300
比較例 THF 聚醚	2~5 %	400
比較例 THF/AO 聚醚	20 %	

實例 7

於含有 THF (8.1克)、環氧丁烷 (9.4克) 及水 (0.30克) 之溶液中加入含 28% 水合物之 HPW 觸媒 (0.46克)。形成一相溶液並可見立即放熱之反應，其在少於 15 秒之時間到達

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (14)

30℃。在 30℃ 下，再加 2.2 克水至系統中。在開始降溫之前維持 30℃ 至少 10 分鐘，在這段期間，此一相溶液由於共聚合作用而變得更黏稠。

實例 8

使用 2.5 克之水重複實例 7。

實例 9

除了使用 3.1 克 HPW 觸媒及 1.20 克水以形成觸媒相以外，依照實例 7 所述程序進行兩相反應。在急速攪拌下，未觀察到放熱反應。

實例 7 及 8 之本發明之一相聚合與實例 9 之兩相聚合之比較結果示於表 3。

表 3

一相對兩相

水 (g)	HPW* (g)	莫耳比**	相	誘導期
0.30	0.46	160	1 相	15s (20~30℃)
2.50	0.46	1086	1 相	溫和放熱
1.20	3.10	100	2 相	不確定

* HPW = 含有 28% 水合物之異種多重鎢酸觸媒

** 莫耳比 = [水] / [HPW]

實例 10

使用含有五水合物之異種多重鎢酸所製得嵌段共聚物之 GPC 分析顯示這些嵌段共聚物含有低的環狀低聚物含量 (< 1%) 及呈現狹窄的分子量分佈 (MWD, GC/黏度計偵測器: 1.09 至 1.96, 見下表 4)。例如: 實例 10 示於表 4 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

418250

年	月	日	修	A7
07	7	15	補充	B7

五、發明說明 (15)

本發明之嵌段共聚物，為 ISO 680級 THF / BO嵌段共聚物，基本上沒有環狀物且 MWD為 1.96。在另一方面，保利雷 (Polyram) 460⁻ (拜耳 AG)，為 ISO 460級 THF / EO / PO流體，有顯著量之環狀物且 MWD=3.7。實例 10之潤滑劑性質為 Kv@100℃ 為 97cS，Kv@40℃ 為 741cS，黏度指數為 225 及傾點為 -39℃。

表 4

THF / AO嵌段共聚物之 GPC分析

流體化合物			MW(GPC*,VI)		MWD	MW(GPC*,RI)		MWD
實例 10	THF / BO	THF / EO	2912	5695	1.96	3256	7753	2.38
10之B 嵌段	THF / EO		1585	2710	1.70	1437	3296	2.73
實例 11	THF / PO	THF	1897	2068	1.09	876	1155	1.32
11之B 嵌段		THF	345	380	1.10	275	410	1.49
保利雷								
460 ⁻	THF / EO / BO		2002	7399	3.70	2115	9175	4.34

* GPC 偵測器：VI：黏度測定法，RI：折射率

本發明之製法提供聚醚流體非常有用之合成法。其對四氫呋喃及環氧化物共聚合之能力導致新穎聚醚流體獨特具有而習用聚醚流體所無法達到之油相容能力。這些新穎流體可大大利用作為合成之潤滑作用以提供低摩擦力 / 牽引力，因此也提供汽車或工業潤滑劑應用之燃料節用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 聚醚潤滑劑)

使用極低濃度之異種多重酸觸媒使環醚類在均勻液相中聚合或共聚，以製造本質上為線性之聚氧伸烷基聚合物。聚合產物含有少於2重量百分比的環狀低聚物副產品，分子量分佈(M_w/M_n)介於1與2之間。醇、含醯基化合物及鹼可使用作為封端(end-caps)以終止聚合或改良所生產聚合物之性質。此製法製造可作為潤滑劑之用的聚氧伸烷基共聚物及嵌段共聚物。此等共聚物有高黏度指數，且可與礦物油及合成烴類潤滑劑相容。較佳之共單體為四氫呋喃、 C_2-C_{20} 單環氧化物及氧雜環丁烷。

英文發明摘要(發明之名稱: POLYETHER LUBRICANTS)

Cyclic ethers are polymerized or copolymerized in homogeneous liquid phase using very low concentrations of heteropolyacid catalyst to produce essentially linear polyoxyalkylene polymers. The product of the polymerization contains less than 2 weight percent cyclic oligomer by-product and has a molecular weight distribution (M_w/M_n) between 1 and 2. Alcohols, acyl-containing compounds and alkalies can be used as end-caps to terminate polymerization or modify the properties of the polymer produced. The process produces polyoxyalkylene copolymers and block copolymers that are useful as lubricants. The copolymers have a high viscosity index and are compatible with mineral oil and synthetic hydrocarbon lubricants. Preferred comonomers are tetrahydrofuran, C_2-C_{20} monoepoxides and oxetan.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

418250

公告本

H3

修正
年月日
87.7.15 補充

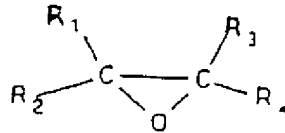
第 84111447 號專利申請案

申請專利範圍修正本

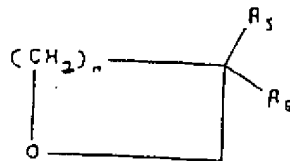
(87年7月15日)

1. 一種製造與合成烴類潤滑劑及礦物油相容之聚氧伸烷基嵌段共聚物液體潤滑劑之方法，該方法包括：

使在含有至少一種聚氧伸烷基低聚二醇之均勻液相反應混合物中的至少一種環醚單體、與 0.1 至 5 重量百分比之化學式為 $H_xM_yO_z$ 之異種多重酸觸媒 (其中 H 為氫、M 為週期表第 IA、IIA、IVA、IVB、VA、VB、VIA 或 VIB 族之金屬、O 為氧、x 為 1 至 7 之整數、y 為至少 1 之整數、及 z 為 1 至 60 之整數) 接觸，於 -40° 至 120°C 的溫度中，在聚合條件下聚合，以製造包括自下列化學式之環醚單體衍生之重複單元之聚氧伸烷基嵌段共聚物：



或

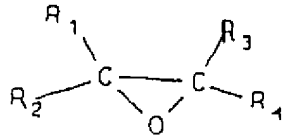


其中 n 為 1 至 8 之整數，及 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 可為相同或不同，係為氫、 C_{1-20} 烷基、芳基、芳烷基、或烷氧烷基；

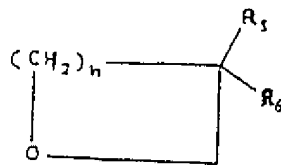
該共聚物之分子量為 250 至 10,000 之間，分子量分佈 (M_w/M_n) 在 1 及 2 之間，黏度指數為 180 至 400，在礦物

附件二

- 油及合成油之溶解度至少為5重量百分比，及含有少於2重量百分比之環狀聚氧伸烷基低聚物。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中環醚單體係選自四氫呋喃環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷或氧環雜丁烷。
 3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中異種多重酸觸媒包括，以每莫耳觸媒計，0與30莫耳之間的水合水。
 4. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中M包括鉬、鎢、或釩中之至少一者。
 5. 如申請專利範圍第1或2項之方法，又包含在鏈停止劑存在下進行聚合之步驟。
 6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中觸媒包括具有化學式 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 10H_2O$ 之異種多重鎢酸。
 7. 如申請專利範圍第5項之方法，其中鏈停止劑包括聚伸烷基氧化物低聚物。
 8. 一種與合成烴類潤滑劑及礦物油相容之聚氧伸烷基嵌段共聚物液體潤滑劑，包括自下式之環醚單體衍生得到之重複伸氧基氧化物單元的嵌段物：

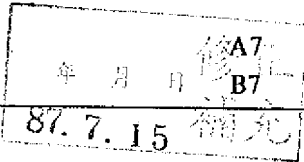


或



其中 n 為 1 至 8 之整數，及 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 可相同或不同，係為氫、 C_{1-20} 烷基、芳基、芳烷基、或烷氧烷基；該共聚物之分子量為 250 與 10,000 之間，分子量分佈 (M_w/M_n) 在 1 與 2 之間，黏度指數為 180 至 400，在礦物油及合成油中之溶解度至少為 5 重量百分比，及含有少於 2 重量百分比之環狀聚氧伸烷基低聚物。

9. 如申請專利範圍第 8 項之聚氧伸烷基嵌段共聚物液體潤滑劑，包括自四氫呋喃開環衍生之單元及自環氧乙烷、環氧丙烷或環氧丁烷衍生之單元。
10. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中 M 包括鉬、鎢、或釩中至少一者。
11. 如申請專利範圍第 3 項之方法，又包含在鏈停止劑存在下進行聚合之步驟。
12. 如申請專利範圍第 4 項之方法，又包含在鏈停止劑存在下進行聚合之步驟。



五、發明說明 (5)

而本發明更進一步之目的為製造嵌段及／或無規 THF 及環氧化物共聚物，其含有新穎末端基及／或結構單元以提供與油相容性及優異之潤滑劑性質。

依據本發明，環狀醚類係使用極低濃度之異種多重酸觸媒在均勻液相中聚合或共聚，而生成本質上為線性的聚氧伸烷基聚合物。此聚合產物含有少於 2 重量百分比環狀低聚物副產物，且分子量分佈 (M_w / M_n) 在 1 與 2 之間。種種醇類、含鹼基化合物及親核劑可作為封端以終止聚合，或適當改良所產生聚合物的性質。較佳之共單體為四氫呋喃、 C_2-C_{20} 單環氧化物及氧雜環丁烷。

此製法製造可作為潤滑劑之新穎聚氧伸烷基共聚物及嵌段共聚物。此共聚物包括由環狀醚類單體之開環加成聚合所形成之重複嵌段伸烷基氧化物單元，具有高黏度指數之特性，其亦可與礦物油及合成烴類潤滑劑相容。此等特別適用做潤滑劑或潤滑劑添加劑之共聚之分子量在 250 與 10,000 之間，分子量分佈 (M_w / M_n) 在 1 與 2 之間，黏度指數為 180 至 400 (ASTM D 2270)，在礦物油及合成油中之溶解度至少為 5 重量百分比，且含有少於 2 重量百分比環狀聚氧伸烷基低聚物。

環狀醚類單體藉由使至少一種環狀醚類單體在均勻液相反應混合物中與 0.1 至 5 重量百分比之異種多重酸觸媒（其具或不具可溶解此觸媒之溶劑如直鏈聚醚或極性物質）接觸聚合而聚合成聚氧伸烷基聚合物。在使環狀低聚物之形成少於 2 重量百分比的條件下進行聚合以製造聚氧伸烷基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

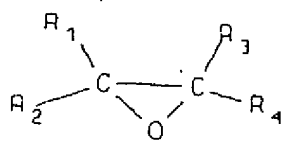
訂

錄

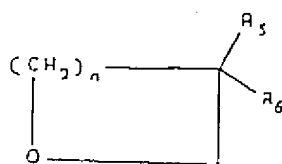
五、發明說明(6)

聚合物或共聚物。依所使用反應物及聚合技術而異而。產生聚氧伸烷基均聚物、共聚物或嵌段共聚物。異種多重酸觸媒殘留物可變為鹼鹽，從聚醚產物移除，此鹼鹽可酸化後再使用。

本發明所使用之單體，具下列結構：



或



式中，n 為 1 至 8 之整數及 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及 R₆ 可相同或不同，為氫、C₁-C₂₀烷基、芳基、芳烷基、或烷氧烷基。

較佳之嵌段共聚物包括具 A-B-A結構之聚氧伸烷基嵌段共聚物，其中 A 及 B 包括重複之 C₂+伸烷基氧化物單體或共單體單元以提供共聚物或均聚物嵌段。A 包括經取代或未經取代之氧伸乙基或四氫呋喃之重複單元及 B 包括聚醚二醇（其包括 C₂+伸烷基氧化物單體或共單體單元）較佳。

本發明所稱環狀醚類一詞係包含所有以氧為雜元素之完全飽和雜環。此包含環氧化物（epoxide或oxirane）、三亞甲基氧化物（或稱氧雜環丁烷）、四亞甲基氧化物〔或

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

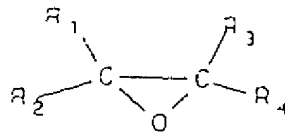
裝

訂

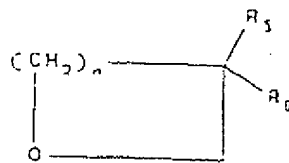
五、發明說明(7)

稱四氫呋喃(THF)]、及五亞甲基氧化物(或稱四氫呋喃)。所有這些醚類皆可經取代或不經取代。

本發明所使用之環狀醚類較佳為THF及C₃-C₂₀α烯烴之環氧化物，稱為α環氧化物。通常，此等環狀醚類具有下列結構：



或



式中，n為1至8之整數且R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及R₆可相同或不同，其為氫、C₁-C₂₀烷基、芳基、芳烷基、或烷氧烷基。

環狀醚類單體以開環聚合方式聚合或共聚合成聚氧伸烷基聚合物或共聚物。可使用酸或鹼觸媒以引發聚合。然而，酸觸媒如路易斯酸，常導致產物大量之多分散性，而鹼觸媒產生本質上較窄之多分散性。然而依據本發明，發現當以低濃度之某異種多重酸觸媒引發聚合時，環狀醚類可聚合成具狹窄分子量分佈之聚氧伸烷類。

本發明所用之異種多重酸觸媒在“溶液中之金屬氧化物化學作用：早期過渡金屬聚氧代陰離子”(“Metal

Oxide Chemistry in Solution: The Early Transition

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

聚合於 -40°C 及 120°C 之溫度間進行，一般係於 0°C 及 120°C 之間，以充份之時間完成聚合。雖然在較佳單一液相中可使用非活性溶劑來進行聚合，但以無溶劑進行此聚合較佳。當聚合反應完全時，以鹼性水溶液（較佳為鹼金屬碳酸鹽水溶液）處理此混合物，使反應停止。所消耗之觸媒可藉過濾回收、再組織及再使用。

各種之引發作用、鏈轉移劑、及終止劑依需要使用以控制分子量及提供所需封端基。此等劑類可選自技藝中已知之任何親核劑。例如：水、乙酸酐、醇類及原甲酸烷酯可用來調節聚合物或共聚物分子量；並用以封端末端羥基使形成酯或醚。

具有利特性之嵌段共聚物可藉混合之環狀醚類及一或多個含末端活性氫部分之低聚物聚合製得。以 0.10 至 5 重量百分比之異種多重酸在單一液相中催化嵌段共聚。上文所述單獨或聯合作為共單體之任何環狀醚類單體，均可利用來製備嵌段共聚物。

此低聚必須選自可溶於聚合混合物中並含有至少一個末端活性氫（但以兩個較佳）之低聚物材料。

特別佳之嵌段共聚用低聚物為低聚二醇類，特別是低聚聚四亞甲基氧化物二醇。其他有用之低聚二醇包含聚環氧乙烷二醇、聚環氧丙烷、二醇及聚酯二醇如：聚伸乙基己二酸酯二醇。這些及其他低聚二醇類導致 A-B-A 型嵌段共聚物之生成。

在嵌段共聚物結構 A-B-A 中，B 段相對於低聚二醇部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

418250

年	月	日	修	A7
07	7	15	補充	B7

五、發明說明 (15)

本發明之嵌段共聚物，為 ISO 680級 THF / BO嵌段共聚物，基本上沒有環狀物且 MWD 為 1.96。在另一方面，保利雷 (Polyram) 460⁻ (拜耳 AG)，為 ISO 460級 THF / EO / PO 流體，有顯著量之環狀物且 MWD=3.7。實例 10 之潤滑劑性質為 Kv@100℃ 為 97cS，Kv@40℃ 為 741cS，黏度指數為 225 及傾點為 -39℃。

表 4

THF / AO嵌段共聚物之 GPC 分析

流體化合物			MW(GPC*,VI)		MWD	MW(GPC*,RI)		MWD
實例 10	THF / BO	THF / EO	2912	5695	1.96	3256	7753	2.38
10 之 B 嵌段	THF / EO		1585	2710	1.70	1437	3296	2.73
實例 11	THF / PO	THF	1897	2068	1.09	876	1155	1.32
11 之 B 嵌段		THF	345	380	1.10	275	410	1.49
保利雷								
460 ⁻	THF / EO / BO		2002	7399	3.70	2115	9175	4.34

* GPC 偵測器：VI：黏度測定法，RI：折射率

本發明之製法提供聚醚流體非常有用之合成法。其對四氫呋喃及環氧化物共聚合之能力導致新穎聚醚流體獨特具有而習用聚醚流體所無法達到之油相容能力。這些新穎流體可大大利用作為合成之潤滑作用以提供低摩擦力 / 牽引力，因此也提供汽車或工業潤滑劑應用之燃料節用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

418250

公告本

H3

修正
年月日
87.7.15 補充

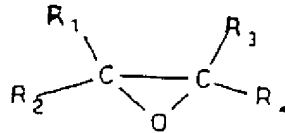
第 84111447 號專利申請案

申請專利範圍修正本

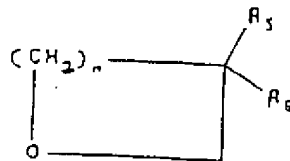
(87年7月15日)

1. 一種製造與合成烴類潤滑劑及礦物油相容之聚氧伸烷基嵌段共聚物液體潤滑劑之方法，該方法包括：

使在含有至少一種聚氧伸烷基低聚二醇之均勻液相反應混合物中的至少一種環醚單體、與 0.1 至 5 重量百分比之化學式為 $H_xM_yO_z$ 之異種多重酸觸媒 (其中 H 為氫、M 為週期表第 IA、IIA、IVA、IVB、VA、VB、VIA 或 VIB 族之金屬、O 為氧、x 為 1 至 7 之整數、y 為至少 1 之整數、及 z 為 1 至 60 之整數) 接觸，於 -40° 至 120°C 的溫度中，在聚合條件下聚合，以製造包括自下列化學式之環醚單體衍生之重複單元之聚氧伸烷基嵌段共聚物：



或



其中 n 為 1 至 8 之整數，及 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 可為相同或不同，係為氫、 C_{1-20} 烷基、芳基、芳烷基、或烷氧烷基；

該共聚物之分子量為 250 至 10,000 之間，分子量分佈 (M_w/M_n) 在 1 及 2 之間，黏度指數為 180 至 400，在礦物

附件二

經濟部中央標準局員工福利委員會印製