

五、發明說明(1)

發明之背景

本發明乃有關壓縮型冷凍機用之新穎潤滑油，聚乙炔醚化合物及醚化物之新穎製法，及新穎聚乙炔醚化合物。詳而言之，本發明乃有關：

1. 壓縮型冷凍機用之潤滑油，包含做為主要成分之潤滑性極佳之聚乙炔醚化合物，其對於含氫之氟隆(Flon)化合物如1,1,1,2-四氟乙烷(以下略為氟隆134a)等具極佳之相容性，[氟隆化合物一般指氯氟碳(CFC)，氫氟碳(HFC)及氫氯氟碳(HCFC)]，該含氫之氟隆化合物可做為冷凍劑，以代替會引起環境污染之化合物，如二氯氟乙烷(以下略為氟隆12)；
- (2) 製造可廣泛應用為溶劑，潤滑油，接著劑，樹脂等之聚乙炔醚化合物之有效及工業有利的方法；
- (3) 由縮醛或縮酮化合物氫化以製造可廣泛應用為溶劑、潤滑油等之有效及工業有利之方法；及
- (4) 可用為壓縮型冷凍機之潤滑油，電器絕緣油，有機溶劑，界面活性劑等之新穎聚乙炔醚化合物。

相關之技藝：

壓縮型冷凍機通常包含壓縮機，冷凝器，膨脹閥及蒸發器，其結構乃使冷媒和潤滑油之混合液在密閉系統中循環。壓縮型冷凍機中，通常是壓縮機之溫度高，冷凍室溫度低，而且通常要求冷媒及潤滑油在系統中循環，而不在廣溫度範圍內發生相分離。若在冷凍機操作中引

五、發明說明(2)

起相分離，則會大幅妨害裝置的壽命及效率。例如若在壓縮機部分發生冷媒和潤滑油有相分離，則運動部分的潤滑效果不良，會發生膠執而大幅縮短裝置的壽命。若在蒸發器中發生相分離，則會降低熱交換效率，因為有高粘度潤滑油存在之故。

因為冷凍機中之潤滑油是用來潤滑冷凍機運動部分，其潤滑性自然很重要。特別是因為壓縮機中的溫度高，所以能保持潤滑所需之油膜的粘度很重要。所需之粘度大小端賴於所用壓縮機種類及使用狀況而定，通常較佳為在和冷媒混合前，潤滑油之粘度(運動粘度 Kinematic viscosity)於 5 至 1000 cSt(厘·斯托克斯)(於 40°C)。若粘度低於此範圍，則油膜太薄，無法發揮足夠的潤滑性；若粘度大於此範圍，則熱交換效率降低。

電冰箱在單一機體中裝有馬達及壓縮機，其中所用的潤滑油必須有高度的絕緣性。一般而言，在 80°C 之“比容電阻”(Volume Specific resistance)必須是 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ (歐姆·厘米)或以上。若電阻小於此值，則可能會漏電。

壓縮型冷凍機之冷媒一直是採用氟隆 12，而符合前述所欲性質之各種類型的礦油及合成油則一直被用為潤滑油。但是包含氟隆 12 之氟氯化碳(CFC)因會造成環境污染，例如破壞臭氧層，故在全世界已逐漸地被嚴格禁用。為此理由，含氫的氟隆，如氫氟化碳(HFC)及氫氯氟

五、發明說明(3)

化碳(HCFC)逐漸被重視用為新式的冷媒。含氫的氟化碳，尤指氟隆134，所代表的氫氟化碳(HFC)成為較佳的壓縮型冷凍機之冷媒，因為其較不會破壞臭氧層，而且只要對於以往採用的冷凍機結構做些微的修改，即可取代氟隆12。

若以前述的含氫之氟隆化物，如氟隆134a, 32, 125, 22等取代氟隆12做為壓縮型冷凍機之冷媒，則自然必須配用能和含氫之氟隆化物，如氟隆134a, 32, 125, 22等具有良好相容性，而且能滿足前述要求之良好潤滑性的潤滑油。但因以往配用氟隆12之潤滑油對於含氫氟隆，如氟隆134a, 32, 125等之相容性不佳，故必須採用適合新式化合物之新穎潤滑油。若採用新穎潤滑油，較佳為裝置不須做大幅修改。亦即不希望因為潤滑油的改變，就必須大幅修改目前使用的裝置之結構。

可和氟隆134a相容的潤滑油，例如是已知的聚氧烷撐二醇，可參閱"研究發表" No. 17463(1978年10月)，美國專利4,755,316號，日本專利申請公開案1989-256,594號，1989-259093，1989-271491，1990-43290，1990-84491，1990-132176至132178，1990-132179，1990-173195，1990-180986至180987，1990-182780至182781，1990-242888，1990-258895，1990-269195，1990-272097，1990-305893，1991-28296，1991-33193，1991-103496至103497，1991-50297，1991-52995，1991-70794至

五、發明說明(4)

70795, 1991-79696, 1991-106992, 1991-109492, 1991-121195, 1991-205492, 1991-231992, 1991-231994, 1992-15295, 1992-39394, 1992-41591至41592號。

但是聚氧烷撐二醇系潤滑油通常比容電阻不大,而且目前也沒有在80℃等於或大於 $10^{12} \Omega \cdot \text{厘米}$ 之例子。

可和氟隆134a相容之潤滑油除聚氧烷撐二醇外,尚有酯系潤滑油,參閱英國專利2216541號,國際專利6979(1990)

, 日本專利申請公開案1990-276894, 1991-128992, 1991-88892, 1991-179091, 1991-252497, 1991-275,799, 1992-4294, 1992-20597號及美國專利5,021,179號。

但酯系潤滑油不具有足夠相容性,即使在高溫具有良好的相容性,但在低溫因潤滑油之粘度太高,會產生相分離。

於是目前真正的情勢是尚未發現和氟隆134a之相容性極佳,安定性及潤滑性極佳,在80℃之比容電阻為 $10^{12} \Omega \cdot \text{厘米}$ 或以上之壓縮型冷凍機用之潤滑油。因此,目前急需發展此種潤滑油。

聚乙醚化合物為重要化合物,有廣泛的應用,例如做為溶劑,潤滑油,樹脂等;其製法乃使乙醚單體利用游離基,陽離子或照射,引起聚合而得(參閱"合成高分子III", Shunsuke Murahashi, Minoru Imoto及 Hisashi Tani氏編著, Asakura Shoten出版)。但此常法也有問題,如不易獲得具所欲聚合度之化合物,製程

五、發明說明(5)

複雜，不易控制反應，需用很多溶劑等，均非總是令人滿意。於是目前亦急需發展出無前述困擾之聚乙烯醚的製法。

由縮醛化物或縮酮化物製造具有廣泛用途(如溶劑及潤滑)之醚化物之方法，例如是酸和鹼金屬氫化物混用法，矽反應劑法及乙硼烷法均為已知(參閱 "Jikken Kagaku Koza", 卷20, 第4版, Maruzen出版)。

但此反應採用化學計量之昂貴物質，如鹼金屬氫化物，乙硼烷及矽反應劑，做為氫化物，並非合適的工業生產方法。

酸觸媒及催化氫化為已知。W.L.Howard氏於 "有機化學期刊"，卷26，1026頁，1961年，發表以銨／氧化鋁為觸媒，在氫氯酸存在下，由縮酮進行催化氫化裂解，可形成醚。在美國專利4,088,700之說明書中記載以鉑觸媒或銨觸媒，在路易酸，如三氟化硼，三氯化鋁等之存在下，使1,3-二噁喃(一種環縮酮)進行催化氫化裂解，可得醚化物。但因製程採用氫氯酸，三氟化硼，三氯化鋁等，若在普通的裝置會有銹蝕的問題，而且必須有特殊處理，故該法並不經濟。

日本專利申請公開案1983-4739及1983-177929記載不用酸的方法，例如以鉑觸媒／炭使縮醛進行氫化裂解，可得醚化物。雖然此法不用酸，沒有銹蝕問題，但縮醛之轉化率則不理想。

五、發明說明(6)

於是目前急需一種具有足夠的反應活性，良好選擇性，不會銹蝕裝置由縮醛化物或縮酮化物製造醚化物的方法。

另方面，為能適用為潤滑劑，電絕緣油及溶劑，則必須具有流動性，且聚合度必須低。至於一般所知的聚烷基乙烯醚，各種烷基聚乙烯醚之合成例記載於日本化學協會編之 "Jikken Kagaku Koza"，卷18，"有機化合物 II(A)之反應 (Maruzen出版)。在 $C_1 - 3$ 烷基乙烯醚之場合。聚合物之最小分子量例如在聚甲基乙烯醚為 2,545，聚乙基乙烯醚為 4,000，聚正丙基乙烯醚為 4,830，聚異丙基乙烯醚為 4580。分子量為 3,000 之甲基乙烯醚聚合物記載於 "巨分子"，卷17，2228頁，1984年，分子量為 2,600 之乙基乙烯醚聚合物記載於 "巨分子"，卷18，2頁，1988年。但在此等分子量值之聚合物具有很低的流動性，在室溫呈半固體狀態。

在 C_4 或以上之烷基化合物之場合下，例如分離出二聚物，可得分子量為 600 之聚合物。但 (C_4 或以上烷基) 乙烯醚之聚合物因不能和氫氟化碳，如氟隆 134a 相容，故不理想。

如前所述，以往並未發現分子量為 1200 或以下之 ($C_1 - 3$ 烷基) 乙烯醚聚合物。

若採用酸觸媒，則此等聚合物之末端為烯烴；若用醇則末端為縮醛；若用水，則末端亦可形成縮醛及醛。烯

五、發明說明(7)

煙末端有時會引起著色，而在酸存在下會提高粘度；醛末端有時亦會引起著色。在酸存在下，縮醛會分解成烯烴和醇。烯烴互相反應會產生顏色，提高粘度，若又有水，則會形成醛，有時亦會產生顏色。目前尚未報導過在分子的末端不含會引起降解之結構，如不具縮醛，醛及烯烴結構之聚乙烯醚化合物。

在前述情況下，本發明之目的包含：

- (1)提供壓縮型冷凍機用之潤滑油，其和含氫之氟隆化合物，如氟隆134a，32，125等具有極佳的相容性，在整個應用溫度範圍內可置換不易分解，會造成環境污染之冷媒如氟隆12或其他氟隆化合物，具有極佳的安定性及潤滑性，在80℃之比容電阻為 $10^{12} \Omega \cdot \text{厘米}$ ；
- (2)提供可靠，安全及有效之簡易工業有利製程，以製造具所欲聚合度之聚乙烯醚化合物；
- (3)提供利用具足夠反應活性及極佳選擇性觸媒，由縮醛化合物或縮酮化合物進行氫化而有效地獲得醚化物之方法；
- (4)提供特別適合做為前述壓縮型冷凍機之潤滑油之新穎聚乙烯醚化合物。

為獲致前述目的，本案發明者經深入的研究後，發現

- (1)利用含特殊結構之聚乙烯醚化合物為主要之成分之潤滑油即可達成第一項目的，
- (2)在觸媒存在下，於特殊引發劑中緩和地加入乙烯醚

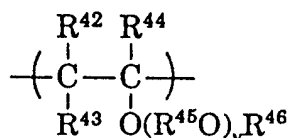
五、發明說明(8)

單體，進行聚合，可實現第二目的，

(3)利用具有酸性及氫化能力之固態觸媒，即可完成第三目的，

(4)由(a)聚乙烯醚-為(C₁-₈烷基)乙烯醚之均聚物或共聚物，重量平均分子量為300至1,200，且具特殊之末端結構，及(b)具特殊結構之烷基乙烯醚聚合物(不含任何不飽和鍵，縮醛結構及醛結構)，即可完成第四目的。

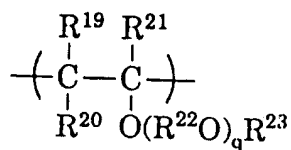
於是，依本發明第一目的之壓縮型冷凍機用之潤滑油包含做為主要成分之聚乙烯醚，其具有結構單元XXII：



(XXII),

式中R⁴²，R⁴³及R⁴⁴各為氫原子或C₁-₈烴基，可為相同或不同，R⁴⁵係C₂-₁₀兩價烴基，R⁴⁶係C₁-₁₀烴基，v係0至10之平均數，R⁴²至R⁴⁶可為相同或不同，若有多個R⁴⁵O，則諸R⁴⁵O可為相同或不同。

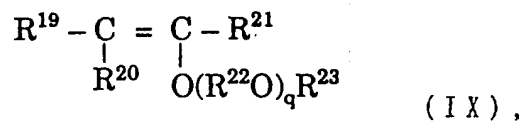
依本發明第二目的乃提供具結構單元X之聚乙烯醚化合物之製法，



(X),

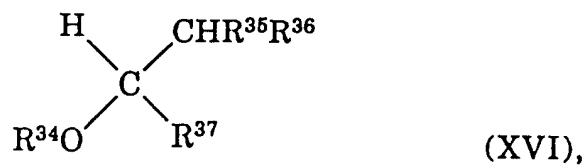
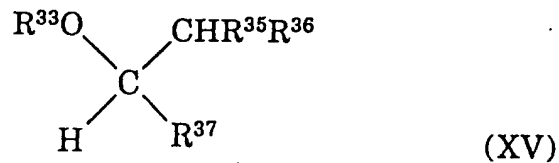
五、發明說明(9)

式中 R^{19} , R^{20} 及 R^{21} 各為氫原子或 $C_1 - 8$ 烴基, 可為相同或不同, R^{22} 係 $C_2 - 10$ 兩價烴基, R^{23} 係 $C_1 - 10$ 烴基, q 係 0 至 10 之平均數, 若有多個 $R^{22}O$, 則諸 $R^{22}O$ 可為相同或不同; 其方法包含利用 "布隆斯德" (Bronsted) 酸, 路易酸或有機金屬化合物及水、醇、酚、縮醛或乙烯醚和羧酸之加合物做為引發劑, 使乙烯醚 IX 進行聚合而得,



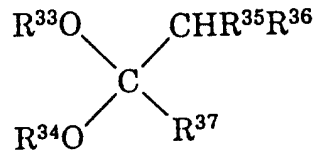
式中 R^{19} 至 R^{23} 及 q 同式 X 中所述。

依本發明第三目的, 醚化合物 XV 或 XVI



(式中 R^{33} 及 R^{34} 相同或不同係烴基或在主鏈及 / 或側鏈具有氧原子之烴基; R^{35} , R^{36} 及 R^{37} 相同或不同, 係氫原子, 烴基, 或主鏈及 / 或側鏈具有氧原子之烴基) 之製法乃在具有酸性及氫化能力之固態觸媒存在下, 使縮醛化合物或縮酮化合物 XIV 和氫反應而得,

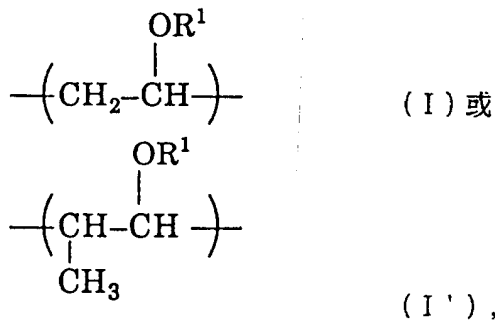
五、發明說明(10)



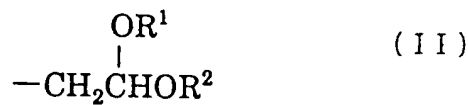
(XIV),

式中 R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} 及 R^{37} 如式 XV 及 XVI 中所述。

本發明第四目的提供聚乙烯醚化合物，其乃具式 I 或 I' 所示結構單元之烷基乙烯醚均聚物或共聚物：



式中 R^1 係 $\text{C}_1 - 8$ 烷基；重量平均分子量為 300 至 1200；具有一末端結構，如式 II 或 III 所示：

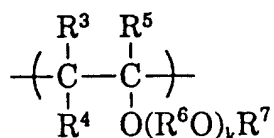


式中 R^1 如式 I 中所述， R^2 係 $\text{C}_1 - 8$ 烴基， R^a 係 R^1 或 R^2 ；

依本發明第四目的亦提供具結構單元 IV 之聚乙烯醚化

五、發明說明(11)

合物：



(IV),

式中 R^3 , R^4 及 R^5 相同或不同, 各為氫原子或 C_{1-4} 烷基, R^6 係 C_{2-4} 烷撐, R^7 係 C_{1-10} 烷基, k 係數目, 平均為 1 至 10, 在諸結構單元中之 R^3 至 R^7 可為相同或不同, 若結構單元含有多個 R^6 , 則諸 R^6 可為相同或不同; 在分子上不含有任何不飽和鍵, 縮醛結構及醛結構, 且重量平均分子量為 300 至 3000。

附圖之簡單說明

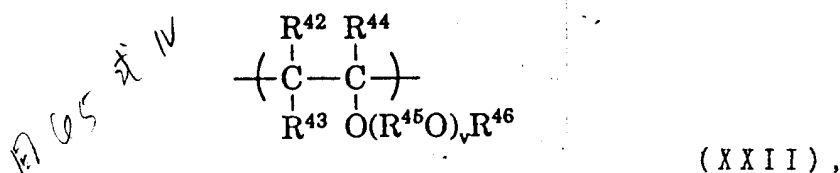
圖 1, 4, 7, 8, 11, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 33, 36, 37, 40, 43, 46 及 49 分別是例 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 及 25A 所得聚乙醚化合物之紅外線吸收光譜。圖 2, 5, 9, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34, 38, 41, 44, 47 及 50 分別是例 8, 9, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 23, 24, 25 及 25A 所得之聚乙醚化合物之 ^{13}C -NMR (核磁共振譜)。圖 3, 6, 10, 14, 17, 20, 23, 26, 29, 32, 35, 39, 42, 45, 48 及 51 分別是例 8, 9, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 23, 24, 25 及 25A 所得聚乙醚之 ^1H -NMR。圖 52 及 53 分別是例 37(1) 所得的縮醛寡聚物及例 37(2) 所得的醚化合物之 ^1H -NMR。

五、發明說明(12)

較佳體系之說明

先說明依本發明第一目的之壓縮型冷凍機用之潤滑油。

本發明之壓縮型冷凍機用之潤滑油包含具有結構單元之聚乙炔醚做為主要成分：



式中 R^{42} , R^{43} 及 R^{44} 相同或不同，各為氫原子或 $\text{C}_1 - 8$ 烴基； R^{45} 係 $\text{C}_2 - 10$ 兩價烴基； R^{46} 係 $\text{C}_1 - 10$ 烴基； v 為數目，其平均值為 0 至 10；諸結構單元中之 R^{42} 至 R^{46} 相同或不同；若有多個 R^{45}O 存在，則諸 R^{45}O 可為相同或不同。

在式 XXII 中， R^{42} , R^{43} 及 R^{44} 相同或不同係氫原子或 $\text{C}_1 - 8$ 烴基。前述之烴基尤指烷基，如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、另丁基、第三丁基，各種戊基，各種己基，各種庚基及各種辛基；環烷基，如環戊基，環己基，各種甲基環己基，各種乙基環己基，各種二甲基環己基等；芳基，如苯基，各種甲苯基，各種乙苯基及各種二甲苯基；或芳烷基，如苄基，各種苯乙基及各種甲苄基。 R^{42} , R^{43} 及 R^{44} 較佳為氫原子或 $\text{C}_1 - 5$ 脂族烴基，尤佳為氫原子或 $\text{C}_1 - 3$ 烷基。

式 XXII 中之 R^{45} 為 $\text{C}_2 - 10$ 兩價烴基。此 $\text{C}_2 - 10$ 兩價

五、發明說明(13)

烴基尤指兩價脂族基，如乙撐，苯乙撐，1,2-丙撐，2-苯-1,2-丙撐，1,3-丙撐，各種丁撐，各種戊撐，各種己撐，各種庚撐，各種辛撐，各種壬撐及各種癸撐；在脂環族烴如環己烷，丙基環己烷上具有兩結合位置之脂環基；兩價芳烴，如苯撐，各種甲苯撐，各種乙苯撐，各種二甲苯撐，各種萘撐等；在烷芳烴如甲苯，二甲苯，乙苯等之烷基及芳基部份各有一連接位置之烷芳基；或在多烷芳烴，如二甲苯，二乙苯等之烷基部分有連接位置之烷芳基。尤佳為 $C_2 - 4$ 脂族基。諸 $R^{4,5,6}$ 可為相同或不同。

在式 XXII 中， k 為重覆之數目，其平均為 0 至 10，較佳為 0 至 5。

式 XXII 中， $R^{4,6}$ 為 $C_1 - 10$ 烴基。 $C_1 - 10$ 烴基尤指烷基，如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、各種戊基、各種己基、各種庚基、各種辛基，各種壬基及各種癸基；環烷基，如環戊基，環己基，各種甲基環己基，各種乙基環己基，各種丙基環己基，各種二甲基環己基等；芳基，如苯基，各種甲苯基，各種乙苯基，各種二甲苯基，各種丙苯基，各種三甲苯基，各種丁苯基，各種萘基等；或芳烷基，如苄基，各種苯乙基，各種甲苄基，各種苯丙基及各種丁苯基。較佳為 $C_1 - 8$ 烷基。若 v 為 0，則尤佳為

五、發明說明(14)

C₁ - 6 烷基；若 v 為 1 或以上，則較佳為 C₁ - 4 烷基。

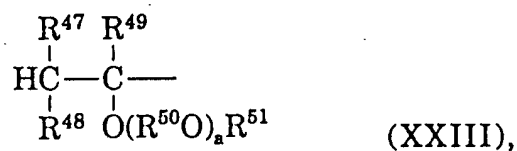
聚乙 烯 醚 化 合 物 XXII 之 重 覆 數 目，亦 即 聚 合 度，乃 使 運 動 粘 度 通 常 於 所 欲 之 5-1000 cSt(40°C)，較 佳 為 5 至 800 cSt(40°C) 為 準。

聚乙 烯 醚 化 合 物 可 由 對 應 的 乙 烯 醚 單 體 聚 合 物 而 得，本 發 明 之 第 二 目 的 乃 提 供 下 述 聚 乙 烯 醚 化 合 物 之 製 法。

所 得 聚 乙 烯 醚 化 合 物 之 末 端 可 依 本 發 明 實 施 例 所 述 的 方 法，或 常 法 轉 變 成 所 欲 之 結 構，如 飽 和 烴，醚，醇，酮，醯 胺，醯 亞 胺，腈 等。

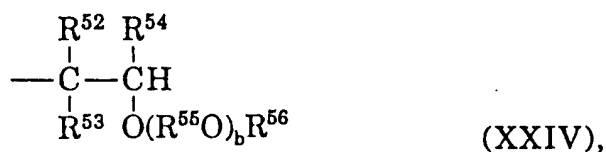
欲 做 為 本 發 明 潤 滑 油 之 主 要 成 分 之 聚 乙 烯 醚 化 合 物 較 佳 為 具 有 下 列 之 末 端 結 構 者：

(1) 有 一 末 端 如 式 XXIII 所 示：



式 中 R⁴⁷，R⁴⁸ 及 R⁴⁹ 相 同 或 不 同，各 為 氫 原 子 或 C₁ - 8 烴 基，R⁵⁰ 係 C₂ - 10 兩 價 烴 基，R⁵¹ 係 C₁ - 10 烴 基，a 係 數 目，平 均 為 0 至 10，若 有 多 個 R⁵⁰O，則 諸 R⁵⁰O 相 同 或 不 同；

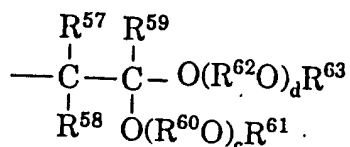
另 一 端 如 式 XXIV 所 示：



五、發明說明 (15)

式中 R^{52} , R^{53} 及 R^{54} 相同或不同。各為氫原子或 C_{1-8} 烴基, R^{55} 係 C_{2-10} 兩價烴基, R^{56} 係 C_{1-10} 烴基, b 係數目, 平均為 0 至 10, 若有多個 $R^{55}O$, 則諸 $R^{55}O$ 可為相同或不同;

(2) 有一端為基 XXIII, 另一端如式 XXV 所示:

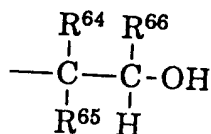


(XXV),

式中 R^{57} , R^{58} 及 R^{59} 相同或不同, 各為氫原子或 C_{1-8} 烴基, R^{60} 及 R^{62} 相同或不同, 各為兩價 C_{2-10} 烴基, R^{61} 及 R^{63} 相同或不同, 各為 C_{1-10} 烴基, c 及 d 為數目, 平均各為 0 至 10, 若有多個 $R^{62}O$, 則諸如 $R^{62}O$ 可為相同或不同。

(3) 一端為基 XXIII, 另端為烯烴不飽和基之結構; 及

(4) 一端為基 XXIII, 另端為基 XXVI:



(XXVI)

式中 R^{64} , R^{65} 及 R^{66} 可為相同或不同, 各為氫原子或 C_{1-8} 烴基。

聚乙炔醚化合物可為具末端 (1) 至 (4) 之兩種或多種化

五、發明說明(16)

合物之混合物。此種混合物之較佳例為具基(1)化合物／具基(4)化合物混合物，及具基(2)化合物和具基(3)化合物之混合物。

本發明潤滑油之主要成分為前述聚乙炔醚化合物。因為和冷媒混合前之潤滑油之運動粘度(40℃)較佳為5至1000cSt，故必須調整引發劑及反應條件使得聚乙炔醚化合物之運動粘度於前述範圍內。此聚合物之平均分子量為150至2,000，較佳為150至4,000。若運動粘度不在所定之範圍內，可摻入具有合適動物粘度之其他聚合物調整至所欲之運動粘度範圍。

在本發明之冷凍機用潤滑油中，前述之聚乙炔醚化合物XXII可單獨，或配合兩種或多種使用。亦可混合其他種類之潤滑油。

在本發明冷凍機用之潤滑油中可添加用於普通潤滑油之各種添加劑，如抗負荷劑，捕氣劑，抗氧化劑，金屬鈍化劑，消泡劑，清潔劑分散劑，粘度指數改善劑，油性劑，抗摩劑，特壓劑，抗銹劑，防蝕劑，傾點抑制劑等。

前述抗負荷劑例如有：有機硫化物，如單硫化物，多硫化物，亞碲，碲，硫代亞硫酸鹽，硫化油及脂，硫代碳酸酯，噻吩，噻唑，甲磺酸酯等；磷酸酯添加劑，如磷酸單酯，磷酸二酯，磷酸三酯(磷酸三甲苯酯)等；亞磷酸酯添加劑，如亞磷酸單酯，亞磷酸二酯，亞苯酸三

五、發明說明(17)

酯等；硫代磷酸酯添加劑，如硫代磷酸三酯；脂肪酸酯添加劑，如高級脂肪酸，羥芳脂肪酸，含多羥醇之羧酸酯，丙烯酸酯等；有機氯添加劑，如氯化烴，氯化羧酸衍生物等；有機氟添加劑，如氟化脂族羧酸，氟乙烯樹脂，氟烷基多矽氧烷，氟化石墨等；醇添加劑，如高級醇等；金屬化物添加劑，如環己酸鹽（環己酸鉛），脂肪酸鹽（脂肪酸鉛），硫代磷酸鹽（二硫代磷酸二烷酯鋅），硫代胺基甲酸鹽，有機鉬化物，有機錫化物，有機鍺化物，硼酸酯等。

捕氯劑例如是縮水甘油醚化物，環氧脂肪酸單酯，環氧化脂和油，環氧環烷基化物等。抗氧化劑例如酚（2,6-雙第三丁基對甲酚），芳胺（ α -萘胺）等。金屬鈍化劑，如苯並三唑衍生物等。消泡劑例如矽酮油（二甲基聚矽氧烷），聚甲基丙烯酸酯等。清潔劑分散劑例如磷酸鹽，酚鹽，琥珀醯亞胺等。粘度指數改善劑例如聚甲基丙烯酸酯，聚異丁烯，乙烯-丙烯共聚物，氫化苯乙烯-二烯共聚物等。

本發明之潤滑油因和冷媒相容性極佳而且潤滑性極佳，故可做為壓縮冷凍機之潤滑油。和以往的潤滑油不同之處在於本發明之潤滑油和含氫之氟隆化合物，如氟隆134a等，以及尤基是1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷（氟隆123），1-氯-1,1-二氯乙烷（氟隆142b），1,1-二氟乙烷（氟隆

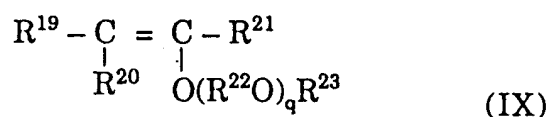
五、發明說明(18)

152a), 氯二氟甲烷(氟隆22), 三氟甲烷(氟隆23), 二氟甲烷(氟隆32), 五氟乙烷(氟隆125)等, 具極佳的相容性。

本發明之潤滑劑可混入其他壓縮型冷凍機用之潤滑劑, 以改善其他潤滑油和冷媒之相容性。

本發明第二目的是提供下述之聚乙烯醚化合物之製法。

在本發明之聚乙烯醚化合物之製法中, 採用乙烯醚單體IX為原料:



在前式中, R^{19} , R^{20} 及 R^{21} 相同或不同, 各為氫原子或 $C_1 - 8$ 烴基。烴基如式XXII中之 R^{42} 至 R^{46} 中所述。 R^{19} , R^{20} 及 R^{21} 較佳為氫原子, 或 $C_1 - 5$ 脂族烴基, 尤佳為 $C_1 - 3$ 烴基。

在式IX中, R^{22} 係 $C_2 - 10$ 兩價烴基, 兩價烴基如式XXII中之 R^{45} 所述。 R^{22} 較佳為 $C_2 - 4$ 脂族基, 諸 $R^{22}O$ 可為相同或不同。

在式IX中 q 係重覆單元數目, 平均值為0至10, 較佳為0至5。

式IX中之 R^{23} 為 $C_1 - 10$ 烷基, 如同式XXII中之烴基所述。 R^{23} 較佳為 $C_1 - 8$ 烴基。若 q 為0, 則較佳為 $C_1 - 6$ 烷基, 若 q 為1或以上, 則尤佳為 $C_1 - 4$ 烷基。

五、發明說明(19)

式 IX 所代表之乙烯醚單體例如是乙烯甲基醚，乙烯乙醚，乙烯正丙醚，乙烯異丙醚，乙烯正丁醚，乙烯異丁醚，乙烯第二丁醚，乙烯第三丁醚，乙烯正戊醚，乙烯正己醚，乙烯 2-甲氧乙烯，乙烯 2-乙氧乙醚，乙烯 2-甲氧-1-甲乙醚，乙烯 2-甲氧丙醚，乙烯 3,6-二氧庚醚，乙烯 3,6,9-三氧癸醚，乙烯 1,4-二甲基-3,6-二氧庚醚，乙烯 1,4,7-三甲基-3,6,9-三氧癸醚，1-甲氧丙烯，1-乙氧丙烯，1-正丙氧丙烯，1-異丙氧丙烯，1-正丁氧丙烯，1-異丁氧丙烯，1-第三丁氧丙烯，1-第三丁氧丙烯、2-甲氧丙烯，2-乙氧丙烯，2-正丙氧丙烯，2-異丙氧丙烯，2-正丁氧丙烯，2-異丁氧丙烯，2-第二丁氧丙烯，2-第三丁氧丙烯，1-甲氧-1-丁烯；1-乙氧-1-丁烯，1-正丙氧-1-丁烯，1-異丙氧-1-丁烯，1-正丁氧-1-丁烯，1-異丁氧-1-丁烯，1-第二丁氧-1-丁烯，1-第三丁氧-1-丁烯，2-甲氧-1-丁烯，2-乙氧-1-丁烯，2-正丙氧-1-丁烯，2-異丙氧-1-丁烯，2-正丁氧-1-丁烯，2-異丁氧-1-丁烯。2-第二丁氧-1-丁烯，2-第三丁氧-1-丁烯，2-甲氧-2-丁烯，2-乙氧-2-丁烯，2-正丙氧-2-丁烯，2-異丙氧-2-丁烯，2-正丁氧-2-丁烯，2-異丁氧-2-丁烯，2-第二丁氧-2-丁烯，2-第三丁氧-2-丁烯等。此等乙烯醚可依常法製得。

在本發明製法中，可用布朗斯德酸，路易酸或有機金屬化合物和水，醇，酚，縮醛，或乙烯醚／羧酸加合物

五、發明說明(20)

之混合物為引發劑。

布朗斯德酸例如是氫氟酸，氫氯酸，氫溴酸，硝酸，硫酸，三氯醋酸，三氟醋酸等。路易酸例如是三氟化硼，三氯化鋁，三溴化鋁，四氯化錫，二氯化鋅，氯化鐵等。在此等路易酸中，特佳為三氟化硼及其錯合物。有機金屬化合物例如是二乙基鋁化氯，乙基鋁化二氯，二乙基鋅等。

選自水、醇、酚，縮醛和乙烯醚／羧酸加合物之合適化合物可配用布朗斯德酸，路易酸或有機金屬化合物。

前述醇例如是 C_{1-10} 飽和脂族醇，如甲醇，乙醇，丙醇，異丙醇，丁醇，第二丁醇，第三丁醇，各種戊醇，各種己醇，各種辛醇等；含氧鍵（如醚鍵）之醇，如乙二醇單烷醚，乙二醇單芳醚，丙二醇單烷醚，丙二醇單芳醚，聚乙二醇單烷醚，聚乙二醇單芳醚，聚丙二醇單烷醚，聚丙二醇單芳醚，1,3-二甲氧-2-丙醇，1-乙氧-3-甲氧-2-丙醇，1,3-二乙氧-2-丙醇等。此等醇中較佳為 C_{1-9} 脂族醇，特佳為甲醇及乙醇；而含氧鍵（如醚鍵）之醇較佳為含 C_{14} 或以上之此結構之化合物。

酚類例如是酚，各種甲酚等。

縮醛例如是乙醛二甲縮醛，乙醛二乙縮醛，乙醛甲乙縮醛，乙醛二正丙縮醛，乙醛甲基正丙縮醛，乙醛乙基正丙縮醛，乙醛二異丙縮醛，乙醛甲基異丙縮醛，乙醛乙基異丙縮醛，乙醛正丙基異丙縮醛，乙醛二正丁縮醛

五、發明說明(21)

， 乙 醛 甲 基 正 丁 縮 醛 ， 乙 醛 乙 基 正 丁 縮 醛 ， 乙 醛 正 丙 基
正 丁 縮 醛 ， 乙 醛 異 丙 基 正 丁 縮 醛 ， 乙 醛 二 異 丁 縮 醛 ， 乙
醛 甲 基 異 丁 縮 醛 ， 乙 醛 乙 基 異 丁 縮 醛 ， 乙 醛 正 丙 基 異 丁
縮 醛 ， 乙 醛 異 丙 基 異 丁 縮 醛 ， 乙 醛 正 丁 基 異 丁 縮 醛 ， 乙
醛 雙 第 二 丁 縮 醛 ， 乙 醛 甲 基 第 二 丁 縮 醛 ， 乙 醛 乙 基 第 二
丁 縮 醛 ， 乙 醛 正 丙 基 第 二 丁 縮 醛 ， 乙 醛 異 丙 基 第 二 丁 縮
醛 ， 乙 醛 正 丁 基 第 二 丁 縮 醇 ， 乙 醛 異 丁 基 第 二 丁 縮 醛 ，
乙 醛 雙 第 三 丁 縮 醛 ， 乙 醛 甲 基 第 三 丁 縮 醛 ， 乙 醛 乙 基 第
三 丁 縮 醛 ， 乙 醛 正 丁 基 第 三 丁 縮 醛 ， 乙 醛 異 丁 基 第 三 丁
縮 醛 ， 乙 醛 第 二 丁 基 第 三 丁 縮 醛 ， 乙 醛 雙 (β - 甲 氧 乙 基)
縮 醛 ， 乙 醛 (β - 甲 氧 異 丙 基) 縮 醛 ， 丙 縮 二 甲 縮 醛 ， 丙
醛 二 乙 縮 ， 丙 醛 甲 乙 縮 醛 ， 丙 醛 二 正 丙 縮 醛 ， 丙 醛 甲 基
正 丙 縮 醛 ， 丙 醛 乙 基 正 丙 縮 醛 ， 丙 醛 二 異 縮 醛 ， 丙 醛 甲
基 異 丙 縮 醛 ， 丙 醛 乙 基 異 丙 縮 醛 ， 丙 醛 正 丙 基 異 丙 縮 醛
， 丙 醛 二 正 丁 縮 醛 ， 丙 醛 甲 基 正 丁 縮 醛 ， 丙 醛 乙 基 正 丁
縮 醛 ， 丙 醛 正 丙 基 正 丁 縮 醛 ， 丙 醛 異 丙 基 正 丁 縮 醛 ， 丙
醛 二 異 丁 縮 醛 ， 丙 醛 甲 基 異 丁 縮 醛 ， 丙 醛 乙 基 異 丁 縮 醛
， 丙 醛 正 丙 基 異 丁 縮 醛 ， 丙 醛 異 丙 基 異 丁 縮 醛 ， 丙 醛 正
丁 縮 醛 ， 丙 醛 雙 第 二 丁 縮 醛 ， 丙 醛 甲 基 第 二 縮 醛 ， 丙 醛
乙 基 第 二 丁 縮 醛 ， 丙 醛 正 丙 基 第 二 丁 縮 醛 ， 丙 醛 異 丙 基
第 二 丁 縮 醛 ， 丙 醛 正 丁 基 第 二 丁 縮 醛 ， 丙 醛 雙 第 三 丁 縮 醛
， 丙 醛 雙 第 三 丁 縮 醛 ， 丙 醛 甲 基 第 三 丁 縮 醛 ， 丙 醛 乙 基
第 三 丁 縮 醛 ， 丙 醛 正 丙 基 第 三 丁 縮 醛 ， 丙 醛 異 丙 基 第 三

(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)

丁縮醛，丙醛正丁基第三丁縮醛，丙醛異丁基第三丁縮醛，丙醛第二丁基第三丁縮醛，丙醛雙(β -甲氧乙基)縮醛，丙醛雙(β -甲氧異丙基)縮醛，正丁醇二甲縮醛，正丁醛二乙縮醛，正丁醛甲乙縮醛，正丁醛雙正丙縮醛，正丁醛甲基正丙縮醛，正丁醛乙基正丙縮醛，正丁醛二異丙縮醛，正丁醛甲基異丙縮醛，正丁醛乙基異丙縮醛，正丁醛正丙基異丙縮醛，正丁醛雙正丁縮醛，正丁醛甲基正丁縮醛，正丁醛乙基正丁縮醛，正丁醛正丙基正丁縮醛，正丁醛異丙基正丁縮醛，正丁醛雙異丁縮醛，正丁醛甲基異丁縮醛，正丁醛乙基異丁縮醛，正丁醛正丙基異丁縮醛，正丁醛異丙基異丁縮醛，正丁醛正丁基異丁縮醛，正丁醛雙第二丁縮醛，正丁縮醛甲基第二丁縮醛，正丁醛乙基第二丁縮醛，正丁醛正丙基第二丁縮醛，正丁醛異丙基第二丁縮醛，正丁醛正丁基第二丁縮醛，正丁醛雙第二丁縮醛，正丁醛甲基第三丁縮醛，正丁醛乙基第三丁縮醛，正丁醛正丙基雙第三丁縮醛，正丁醛異丙基第三丁縮醛，正丁醛正丁基第三丁縮醛，正丁醛異丁基第三丁縮醛，正丁醛第二丁基第三丁縮醛，正丁醛雙(β -甲氧乙基)縮醛，正丁醛雙(β -甲氧異丙基)縮醛等。

可用來和乙烯醚形成加合物之羧醛例如是醛酸，丙酸、正丁酸、異丁酸、正戊酸、異戊酸、2-甲丁酸、第三戊酸、正己酸、2,2-二甲丁酸、2-甲戊酸、3-甲戊酸、

五、發明說明(23)

4-甲戊酸、庚酸、2-甲己酸、辛酸、2-乙己酸、2-正丙戊酸、五壬酸、3,5,5-三甲基己酸、十一烷酸等。

乙烯醚可和用於聚合者相同或不同，具體例有乙烯醚單體 IX。乙烯醚和羧酸之加合物可由此等化合物混合而得，反應溫度為 0 至 100°C。此產物可利用蒸餾等分離後才用於反應，亦可不經分離就直接用於反應。

若採用水、醇或酚，則聚合物引發反應之末端為氫，若採用縮醛，則由所用縮醛之一個烷氧基脫除而形成末端基。若採用乙烯醚和羧酸之加合物，則衍生自加合物之羧酸之烷氧基脫除而形成末端基。

另一方面，若採用水，醇，酚或縮醛，則在聚合物末端可形成縮醛，烯烴或醛。若採用乙烯醚和羧酸之加合物，則形成半縮醛之羧酸酯。若在酸之存在下，使半縮醛之羧酸酯進行水解，則形成醛。

雖然聚合溫度端賴於原料及引發劑之種類，但乙烯醚單體 IX 之聚合反應通常是在 -80 至 150°C，較佳為 0 至 100°C 之間。聚合反應時間為約 10 秒至 10 小時。

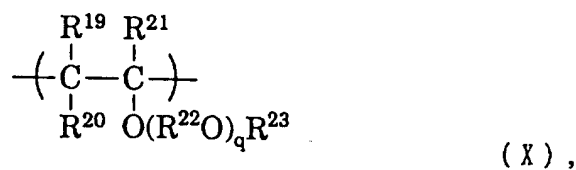
為能調整聚合反應所得之分子量，可增加水，醇，酚，縮醛或乙烯醚對於乙烯醚單體 IX 相對的用量，則可降低聚合物之分子量。亦可提高布朗斯德酸或路易酸之量，亦可降低聚合物之分子量。

聚合反應可不用溶劑，但若溶劑在反應條件下安定，則亦可採用溶劑。

五、發明說明(24)

溶劑的種類並無特殊限制。較佳之溶劑有烴溶劑，如己烷，苯，甲苯等，及醚溶劑，如乙醚，1,2-二甲氧乙烷，四氫呋喃等。加入鹼，可中止聚合反應。

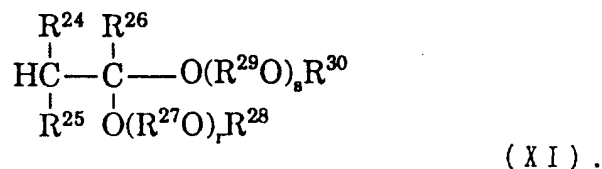
依前述製法，可得具結構單元 X 之聚乙烯醚化合物：



式中 R^{19} 至 R^{23} 及 q 如前述。

在前述之聚乙烯醚化合物製法中，較佳為下列兩種製法：

第一種較佳之製法乃使乙烯醚單體在路易酸觸媒及縮醛 XI 之存在下聚合而得：



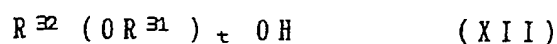
在用於前述製法之縮醛化合物 XI 式中， R^{24} ， R^{25} 及 R^{26} 相同或不同，各為氫原子或 $\text{C}_1 - 8$ 烴基。烴基如式 XXII 中之 R^{42} 及 R^{44} 所舉例。 R^{27} 及 R^{29} 可為相同或不同，各為 $\text{C}_2 - 10$ 兩價烴基。兩價烴基如式 XXII 中之 R^{45} 所舉例。諸 R^{27}O 及 R^{29}O 可為相同或不同。 r 及 s 為重覆單元之數目，相同或不同，平均值為 1 至 10，較佳為 0 至 5。 R^{28} 及

五、發明說明 (25)

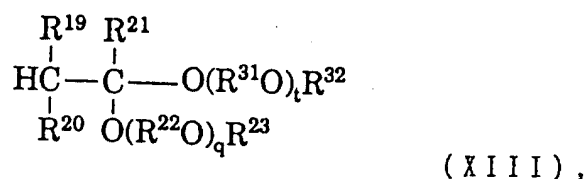
R^{30} 相同或不同為 $C_1 - 10$ 烴基。 $C_1 - 10$ 烴基如式 XXII 中 R^{46} 所舉例。若 r 為 0，則 R^{28} 特佳為 $C_1 - 6$ 烷基；若 r 為 1 或以上，則 R^{28} 特佳為代表 $C_1 - 4$ 烷基。若 s 為 0，則 R^{30} 尤佳為 $C_1 - 6$ 烷基；若 s 為 1 或以上，則 R^{30} 尤佳為 $C_1 - 4$ 烷基。

縮醛 XI 如前述。

第二較佳之製法乃使乙烯醚單體 IX 在路易酸觸媒存在下加至醇 XII,



而形成縮醛 XIII:



(式中 R^{19} 至 R^{23} ， R^{31} ， R^{32} ， q 及 t 如前述)；然後使乙烯醚單體 IX 繼續加入縮醛並聚合之。

在醇 XII 式中， R^{31} 係 $C_2 - 10$ 兩價烴基，如式 XXII 中之 R^{45} 所舉例。諸 $R^{31}O$ 可為相同或不同。 t 為重覆單元之數目，平均為 0 至 10，較佳為 0 至 5。 R^{32} 係 $C_1 - 10$ 烴基，如式 XXII 中之 R^{46} 所舉例。若 t 為 0，則 R^{32} 尤佳為 $C_1 - 6$ 烷基；若 t 為 1 或以上，則 R^{32} 尤佳為 $C_1 - 4$ 烷基。

用於較佳的第一及第二製法中之路易酸觸媒亦如前述

五、發明說明 (26)

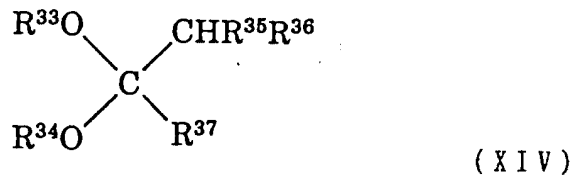
，其中特佳為三氟化硼及其錯合物。

第一及第二製法中，乙烯醚單體之聚合通常在 -80 至 $+150^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 0 至 100°C 進行，聚合溫度是隨著原料及引發劑種類而變。若採用縮醛，則無誘導期就產生聚合熱，若採用醇，則先形成縮醛後，才有聚合反應熱。於是調整乙烯醚單體添加速率及裝置除熱之能力，即可容易地控制溫度。開始反應後，通常經 10 秒至 10 小時，即可完成聚合反應。

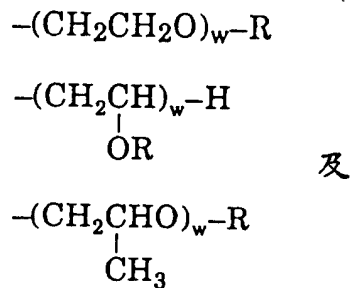
如前述完成聚合後，必要時，可依常法分離及純製所欲的聚乙烯醚化合物。

本發明第三目的乃提供下述之醚化合物之製法。

依本發明醚化合物之製法乃採用縮醛或縮酮化合物 XIV 為原料：

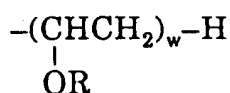


式中 R^{33} 及 R^{34} 各為烴基，如甲基、乙基、丙基、異丙基等，或在主鏈及／或側鏈具有醚氧之己基，如



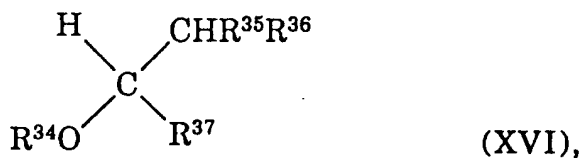
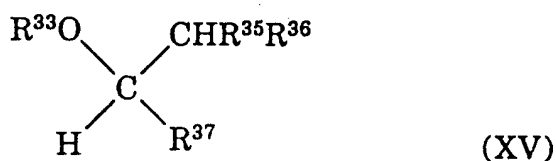
五、發明說明 (27)

式中 R 係 C₁ - 10 烴基，w 係整數 1 至 500。R³³ 及 R³⁴ 相同或不同。R³⁵，R³⁶ 及 R³⁷ 係氫原子，烴基，或在全鏈及 / 或側鏈異醚氧之烴基。烴基或含醚氧之烴基如 R³³ 及 R³⁴ 中所舉例，例如是



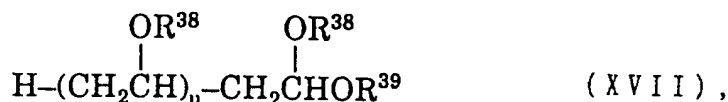
式中 R 係 C₁ - 10 烴基，w 係 1 至 500 之整數。R³⁵，R³⁶ 及 R³⁷ 可為相同或不同。

在本發明中，式 XV 或 XVI 醚化合物



(式中 R³³，R³⁴，R³⁵，R³⁶ 及 R³⁷ 如前述) 乃由縮醛或縮酮化合物 XIV 和氫在具酸性及氫化能力之固態觸媒存在下反應而得。

縮醛或縮酮化合物 XIV 較佳為化合物 XVII:

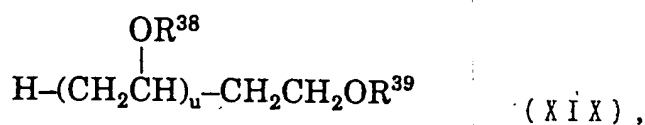
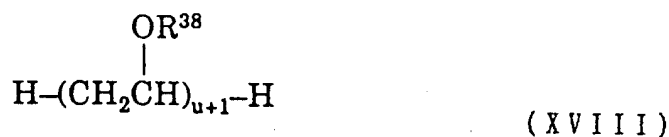


(式中 R³⁸ 及 R³⁹ 相同或不同，各為 C₁ - 20 烴基或含醚氧

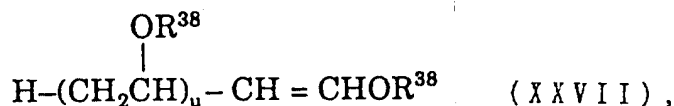
五、發明說明(28)

之烴基，諸結構單元中 R^{38} 相同或不同， u 為 1 至 500)；

在此場合下，所得的醚化合物為化合物 XVIII 或 XIX：



在化合物 XVII 中，偶而會包含化合物 XXVII：



式中 R^{38} 及 u 如前述，在此場合下，所得醚化合物為前述之化合物 XVIII 或化合物 XVIII 和化合物 XIX 之混合物。

縮醛及縮酮化合物 XIV 亦較佳為化合物 XX：



式中 R^{40} 及 R^{41} 相同或不同，係 $C_1 - 20$ 烴基；在此場合下，所得的醚化合物為化合物 XXI：



式中 R^{40} 及 R^{41} 如前述。

在本發明之製法中，採用具酸性及氫化能力之固態觸媒，其可為氫化觸媒和固態酸性觸媒之組成物，亦可為具有氫化能力之固態酸性觸媒。

氫化觸媒並無特殊的限制，許多種常用的氫化觸媒均

五、發明說明(29)

可使用。例如(1)元素金屬觸媒，如鎳，鈮，銻，釷等及含此金屬為主要成分之觸媒，(2)前述金屬觸媒成分負載於活性木炭，氧化鋁，矽藻土等之觸媒，及(3)阮來觸媒，如阮來鎳，阮來鈷等均特別有效。

固態酸觸媒並無特殊限制，有各種常用的固態觸媒均可使用。例如活性粘土，酸性粘土，各種沸石，離子交換樹脂，氧化矽-氧化鋁，雜多酸等均特別有效。

具有氫化能力之固態酸性觸媒並無特殊限制，各種常用的固態酸性觸媒均可使用。例如負載於各種沸石之鎳，鈮，鉑或釷等均特別有效。

用於本發明製程之觸媒是較佳為如下所述。若採用組合觸媒，則氫化觸媒及固態觸媒分別佔反應物料重量的0.1至50%，及0.1至50%。若採用具氫化能力之固態觸媒，其用量佔反應物料量的0.1至50%重量。若觸媒用量少於0.1%重量，則反應不能充分地完成；若用量大於50%重量，表示觸媒是太多，會造成產率下降。

在本發明中，縮醛或縮酮化合物XIV和氫之反應是在前述觸媒存在下進行。較佳為氫氣和縮醛或縮酮化合物接觸之莫耳比為1:10至200:1。若莫耳比少於前述範圍，則反應不能充分進行，若莫耳比大於前述範圍，則有產率下降之困擾。

本發明製程之較佳反應條件如下：反應溫度10至250℃；氫氣分壓1至200仟克/厘米²；在批式反應之場合

五、發明說明(30)

下，反應時間為0.1至10小時；在液體流動系統反應之場合下，反應流體之"重量空間流速"(WHSV)為0.01至100／小時，氫氣之"氣體空間流速"(GHSV)為100至10,000／小時。

此反應可不用溶劑，亦可用在反應條件下安定之溶劑，如烴溶劑，例如己烷，戊烷，辛烷等。

經前述反應後，縮醛或縮酮化合物XIV式中的 $-OR^{33}$ 或 $-OR^{34}$ 會被氫置換，而形成醚化合物XV或XVI。在此反應中，須明瞭的是若 R^{33} 至 R^{37} 係係含醚氧之烴基，則氫不會和醚氧反應，而是和縮醛或縮酮中單獨之氧部分反應。

反應後，可依普通的過濾或傾析使反應產物和觸媒分離。分離所得觸媒不必經過特殊處理，即可再用。

必要時，可經蒸餾，萃取，清洗，乾燥等方法純製產物。

依本發明第四目的乃提供新穎聚乙烯醚化合物。

依本發明有兩種新穎之聚乙烯醚化合物。

第一種新穎聚乙烯醚化合物包含 $C_1 - a$ 烷基乙烯醚之均聚物或共聚物。此聚合物之重量平均分子量為300至1200，較佳為400至1000。重量平均分子量對數量平均分子量之比通常為1.05至1.50，較佳為1.06至1.40。

本發明之聚乙烯醚化合物可由對應的乙烯醚單體聚合而得。乙烯醚單體例如是乙烯甲醚，乙烯乙醚，乙烯正丙醚，乙烯異丙醚，1-甲氧-1-丙烯，1-乙氧-1-丙烯及

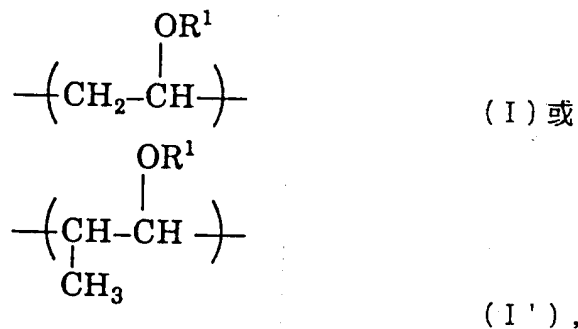
五、發明說明(31)

1-丙烯-1-丙烯。此乙烯醚單體可單獨使用或配合兩種或以上使用。

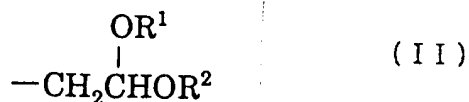
乙烯醚單體的聚合方法如前面本發明第二目的中所述。在該法中，本發明之聚乙烯醚單體藉著布朗斯德酸，路易酸或有機金屬化合物和醇或縮醛組成之引發劑進行聚合。布朗斯德酸，路易酸，有機金屬化合物及縮醛均如前述本發明第二目的中所舉例。

醇例如是甲醇，乙醇；丙醇，異丙醇，丁醇，異丁醇，第二丁醇，第三丁醇，各種戊醇，各種己醇等。其中較佳為C₁-₃醇，特佳為甲醇和乙醇。

如此所得的聚乙烯醚化合物乃烷基乙烯醚之均聚物或共聚物，具有一、二或多種結構單元I或I'：



式中R¹係C₁-₃烷基，且具有一個末端基II或III：



五、發明說明(32)

式中 R^1 如式 I 中所述， R^2 係 $C_1 - 8$ 烴基， R^3 係 R^1 或 R^2 。

在式 II 中， R^2 衍生自醇脫除烴基之殘基，或由縮醛中之烷氧基脫除氧原子之殘基，兩者均可引發聚合反應。

若採用醇，則氫是接在聚合物引發之末端；若採用縮醛，則由縮醛脫除一個烷氧基而得之殘基接在引發之末端。終止端則為前述縮醛基 II 或烯烴 III。

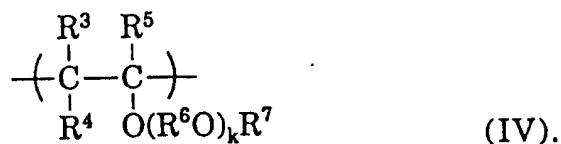
烷基乙烯醚之均聚物或共聚物可包含式 II 或 / 或式 III 所示之終止端。

聚合溫度為 -80 至 $+150^\circ\text{C}$ ，較佳為 0 至 100°C ，端賴於原料及引發劑種類而定。開始反應後，通常經 10 秒至 10 小時即可完成反應。

為調整聚合反應所得之分子量，則增加醇或縮醛量，即可降低聚合物之分子量。

本聚合反應可不用溶劑，亦可採用在反應條件下安定之溶劑，溶劑並無特殊的限制，較佳為烴溶劑如己烷，苯，甲苯等，及醚溶劑，如乙醚，1,2-二甲氧乙烷，四氫呋喃。加入鹼可中止聚合反應。

依本發明第二種聚乙烯醚化合物包含結構單元 IV：



式中 R^3 ， R^4 及 R^5 各係氫原子或 $C_1 - 4$ 烷基。烷基例

五、發明說明(33)

如是甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，另丁基及第三丁基。 R^3 ， R^4 及 R^5 相同或不同。氫及前述諸基中，較佳為氫，甲基和乙基，尤佳為 R^3 ， R^4 及 R^5 中至少有一為氫原子。

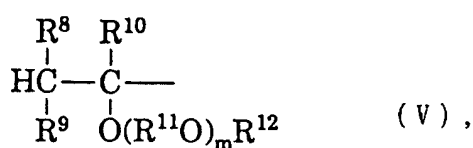
式IV中之 R^6 係 $C_2 - 4$ 烷撐，尤指乙撐，三甲撐，甲乙撐，四甲撐，1,1-二甲乙撐或1,2-二甲乙撐。其中特佳為 $C_2 - 3$ 烷撐。在式IV中， k 為 R^6O 重覆之數目，其平均為0至10，較佳為0至5。

式IV中 R^7 係 $C_1 - 10$ 烷基，包含直鏈烷基如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、另丁基、第三丁基、各種戊基、各種己基，各種辛基等；環烷基，如環戊基，環己基，各種甲基環己基，各種乙基環己基，各種二甲基環己基等。其中較佳為 $C_1 - 8$ 烷基。若 k 為0，則特佳為 $C_1 - 6$ 烷基；若 k 為1或以上，則特佳為 $C_1 - 4$ 烷基。

R^3 至 R^7 可為相同或不同；若結構單元中有多個 R^6O ，則諸 R^6O 可為相同或不同。

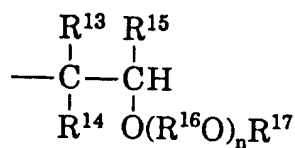
本發明之聚乙醯化合物之分子上必須不含任何不飽和鍵，縮醛結構及醛結構。

聚乙醯化合物通常有一末端為基V：



五、發明說明 (34)

式中 R^8 , R^9 及 R^{10} 相同或不同各為氫原子或 $C_2 - 4$ 烷基, R^{11} 係 $C_2 - 4$ 烷撐, R^{12} 係 $C_1 - 10$ 烷基, m 為數目, 平均為 0 至 10, 諸 $R^{11} O$ 可為相同或不同; 另一末端為基 VI:



(VI),

式中 R^{13} , R^{14} 及 R^{15} 相同或不同, 各為氫原子或 $C_1 - 4$ 烷基, R^{16} 係 $C_2 - 4$ 烷撐, R^{17} 係 $C_1 - 10$ 烷基, n 為數目, 平均為 0 至 10, 諸 $R^{16} O$ 可為相同或不同。

在式 V 中, R^8 , R^9 及 R^{10} 各為氫或 $C_1 - 4$ 烷基。烷基如式 IV 中之 R^3 至 R^5 所舉例。 R^8 , R^9 及 R^{10} 可為相同或不同; 其中較佳為氫原子, 甲基及乙基, 尤佳為 R^8 , R^9 及 R^{10} 中有至少一個為氫原子。

在式 V 中, R^{11} 係 $C_2 - 4$ 烷撐, 如式 IV 中之 R^6 所舉例, 其中特佳為 $C_2 - 3$ 烷撐。在式 V 中 m 為 $R^{11} O$ 之重複數目, 平均為 0 至 10, 較佳為 0 至 5。若有多個 $R^{11} O$, 則諸 $R^{11} O$ 可為相同或不同。

式 V 中之 R^{12} 係 $C_1 - 10$ 烷基, 如式 IV 中之 R^7 所舉例, 較佳為 $C_1 - 8$ 烷基。若 m 為 0, 則特佳為 $C_1 - 6$ 烷基, 若 m 為 1 或以上, 則特佳為 $C_1 - 4$ 烷基。

在前述之式 VI 中, R^{13} , R^{14} 及 R^{15} 各為氫或 $C_1 - 4$ 烷基, 如式 IV 中之 R^3 至 R^5 中所舉例。 R^{13} , R^{14} 及 R^{15} 可

五、發明說明 (35)

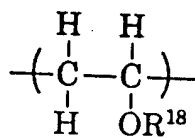
為相同或不同，較佳為氫原子，甲基及乙基，尤佳為 R^{13} ， R^{14} 及 R^{15} 有至少一個為氫原子。

式 VI 中之 R^{16} 係 $C_2 - 4$ 烷撐，如式 IV 中之 R^6 所述，其中尤佳為 $C_2 - 3$ 烷撐。式 VI 中 n 為 $R^{16}O$ 之重覆數目，平均為 0 至 10，較佳為 0 至 5。若有多個 $R^{16}O$ ，則諸 $R^{16}O$ 可為相同或不同。

式 VI 中之 R^{17} 係 $C_1 - 10$ 烷基，如式 IV 中之 R^7 所舉例，其中較佳為 $C_1 - 8$ 烷基。若 n 為 0，則特佳為 $C_1 - 6$ 烷基；若 n 為 1 或以上，則特佳為 $C_1 - 4$ 烷基。

本發明之聚乙炔醚化合物的重量平均分子量為 300 至 3000；較佳為聚合度為 5 至 10，重量平均分子量為 400 至 2,000，尤佳為 400 至 1,000。重量平均分子量對數量平均分子量之比為 1.05 至 2.00，較佳為 1.06 至 1.90。

較佳之本發明聚乙炔醚化合物乃具有結構單元 VII 者：



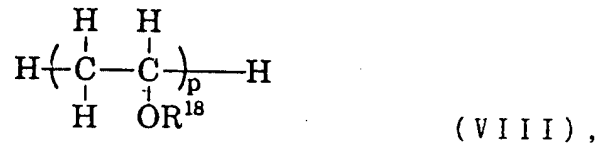
(VII),

式中諸 R^{18} 相同或不同係 $C_1 - 4$ 烷基；

不含任何不飽和鍵，縮醛結構及醛結構，重量平均分子量為 300 至 3,000。

尤佳之本發明化合物為具有結構單元之 VIII 者：

五、發明說明(36)



式中 R^{18} 如前述， p 為聚合度；

其重量平均分子量為 300 至 3,000，尤佳為 400 至 1,000。

本發明之聚乙烯醚化合物之製法包含：

- (a) 使對應之乙烯醚單體聚合，
- (b) 處理聚合產物中之烯烴，縮醛及醛。

關於聚合製程(a)：乙烯醚化合物之聚合方法乃依前述本發明第二目的之聚乙烯醚化合物之製法。

關於處理方法(b)：在此製程中，使聚合產物中之不飽和鍵，縮醛及醛轉變成飽和鍵及醚。

(1) 不飽和鍵：

聚合產物末端之不飽和鍵可依常法，如在 20 至 200°C 之反應溫度，1 至 100 仟克／厘米² 之氫氣壓及於氫化觸媒之存在下轉變成飽和鍵。氫化觸媒較佳為鉑觸媒，銦觸媒，鈦觸媒，鎳觸媒，鈷觸媒等。

(2) 醛：

由羧酸及半縮醛所得的縮醛或酯經水解所形成之醛可利用"威廉森"(Williamson)合成法進一步轉變成醚。詳而言之，尤佳為採用鉑觸媒，鈾觸媒，鈹觸媒及鎳觸媒為氫化觸媒，於 20 至 200°C 之反應溫度及 1 至 100 仟克／厘米² 之氫氣壓力。轉變成醚之反應通常是使羥基和鹼

五、發明說明 (37)

金屬，如金屬鈉，鹼金屬氫化物，如氫化鈉，鹼金屬氫氧化物，如氫氧化鈉，或低級醇之鹼金屬鹽，如甲醇鈉，反應而得聚合產物之鹼金屬鹽，然後使此產物和 C_{1-10} 烷基鹵化合物或 C_{1-10} 磷酸酯反應；或使聚合產物中之羥基轉變成磷酸酯或磷酸鹵，然後和 C_{1-10} 脂族醇或其鹼金屬鹽反應。

(3) 縮醛

聚合物末端之縮醛在酸觸媒如氫氯酸，硫酸，磷酸等之存在下，和水反應所得之醛可依前法轉變成醚。縮醛直接轉變成醚之方法乃利用 $LiAlH_4 - BF_3$ ， $LiAlH_4 - AlCl_3$ ， B_2H_6 ， $NaB(CN)H_3 - HCl$ 或 $(CH_3O)AlH_2$ ，利用矽反應劑等（參閱 "Jikken Kagaku Koza"，4 版，卷 20，202 頁，Maruzen 出版），利用氧化鉑和氫氯酸之觸媒系統在氫氣下反應（參閱 Ian T. Harrison 及 Shugen Harrison 氏，"有機合成方法之概要"，317 頁，1971 年）。

此外，依本發明第三目的乃利用醚化合物之製法將縮醛轉變成醚化合物，其乃利用具有酸性及氫化能力之固態觸媒進行氫化。用於反應中，具有酸性及氫化能力之固態觸媒及反應條件均可參閱前面醚化合物所述之固態觸媒及反應條件。

本發明之壓縮型冷凍機用之潤滑油具有極佳的和冷媒之相容性，安定性，電絕緣及潤滑性。因此，它特別適用於以氟隆 134a 為冷媒之壓縮型冷凍機之潤滑油。

五、發明說明 (38)

依本發明之聚乙醚化合物之製法能以簡易的製程，可靠的，安全的，有效的及工業上有利地製得具有所欲聚合度，廣泛應用範圍，如做為溶劑，潤滑油，粘著劑，樹脂等之聚乙醚。

使醚化合物之製法。可由縮醛化合物或縮酮化合物高轉化率及高選擇率地製得醚化合物；並且因沒有銹蝕之問題，故能使用普通的裝置。依本發明之方法，可僅使縮醛或縮酮進行氫化，即使縮醛或縮酮原料含有醚氧之烴基，該醚氧部分可保持不變，而使縮醛鍵轉成醚鍵。

此外，本發明之聚乙醚化合物包含(C₁ - ₃ 烷基)乙醚之均聚物或共聚物，具相當低的分子量及較狹的分子量分佈；以及在分子上不具任何不飽和鍵，縮醛結構及醛結構之乙醚單體之均聚物或共聚物。本聚乙醚化合物特別和含氫之氟隆，如氟隆 134a 具極佳的相容性，極佳的安定性及潤滑性，在 80°C 之比容電阻為 10¹² Ω-厘米或更大，適合做為壓縮型冷凍機之潤滑油。

本聚乙醚化合物亦適做為電絕緣油，有機溶劑，界面活性劑等。

茲以非限制本發明範圍之實施例做更詳盡的說明。

例中聚乙醚化合物之運動粘度，平均分子量，和氟隆之相容性，比容電阻及水解試法如下：

(1) 運動粘度

依日本工業規格 K-2283 (1983) 試法，以玻璃毛細管粘

五、發明說明(39)

度計測定運動粘度。

(2) 平均分子量(例 8 至 25 及 25A)

利用下述儀器及條件測定重量平均分子量及數量平均分子量，並由此等數據求得分佈度(重量平均分子量／數量平均分子量)。

儀器：日本 Bunko 工業公司製之 880-pu[®](泵)

Shodex RI SE-61[®](偵測器)

圓柱：TSK H8+G2000H8+G1000H8

溫度：室溫

溶劑：四氫呋喃(THF)

洗提速度：1.4毫升／分鐘

基準物質：聚乙二醇

(3) 相容性試驗

(a) 氟隆 134a

在耐壓玻璃安甌中裝入一定量的 5% 重量或 10% 重量之試樣〔百分率係對氟隆 134a(1,1,1,2-四氟乙烷)而言〕，該安甌連接著抽真空管線及氟隆 134a 氣體管線。在室溫將安甌抽真空，以液態氮冷卻，在安甌中加入一定量的氟隆 134a。密封安甌，然後依下法測定開始相分離之溫度。為測定低溫側之相容性，在控溫槽中慢慢冷卻試樣由室溫降至 -60℃；而為測定高溫側之相容性，使試樣由室溫慢慢加熱至 +80℃。相分離之低溫點較佳為在低溫側降溫測定，而相分離之高溫點較佳為在高溫側升

五、發明說明(40)

溫測定。

(b) 氟隆 32

在耐壓玻璃安甌中裝入一定量之 10% 或 20% 重量試樣 (百分率係對氟隆 32 (二氟甲烷) 而定)，該安甌連接著抽真空管線及氟隆 32 氣體管線。在室溫使安甌抽真空，以液態氮冷卻，引入一定量的氟隆 32。密封安甌，按下法測定開始相分離之溫度。為測定低溫側之相容性，於按溫槽中由室溫慢慢冷卻；為測定高溫側之相容性，由室溫慢慢加熱試樣至 $+40^{\circ}\text{C}$ ，相分離之低溫點較佳為在低溫側降溫測定，而相分離之高溫點則在高溫側升溫測定。

(4) 比容電阻

在 100°C ，低壓 (0.3 至 0.8 毫米汞) 乾燥試樣 1 小時，然後裝入液盒中，於入 80°C 恆溫槽 40 分鐘後，利用 Advantest 公司出品的超絕緣儀 R8340[®]，施以 250 伏特的電壓，測定比容電阻。

(5) 水解試驗

在 250 毫升容量之耐壓玻璃瓶中，加入 25 克水及一銅片 (13×50 毫米)，瓶中之空氣以氮氣置換。在 102°C 之迴轉恆溫室中放置試樣 192 小時。試驗後，目測試樣外觀及銅片之情況，並評估全部的酸值。

製備例 1：

在燒瓶中加入 100 克 (含水) 之阮來錄 (Kawaken 精細化學品公司之 M300T[®])，並混入 100 克無水酒精，充分混

五、發明說明(41)

合。放置混合物，使阮來鐳沈澱，傾析移除上層清液。重覆前述處理燒瓶中之阮來鐳五次。用於實施例中之阮來鐳即為本製備例所得之以乙醇潤溼過之阮來鐳。

製備例 2

在100毫升茄子形的燒瓶中，加入20克沸石(Toso公司之HSZ330HUA[®])。將燒瓶浸入150°C之油浴中，以迴轉真空油泵抽真空1小時。冷卻至室溫，引入乾燥氮氣，使燒瓶回復到大氣壓。用於實施例之沸石即可本製備例之產物。

製備例 3

在100毫升茄子形的燒瓶中，加入20克活化粘土(Wako Jun-yaku公司產品)。將燒瓶浸入150°C油浴中，以迴轉真空油泵抽真空1小時。冷卻至室溫，引入乾燥氮氣使燒瓶回復至室溫。用於實施例之活化粘土即為本製備例產物。

例 1:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之5升玻璃燒瓶中，加入600克乙基乙烯醚，72克甲醇及2400克己烷，攪拌，以水冷卻。當溫度降為5°C時，加入3.6克三氟化硼·乙醚/20克四氫呋喃溶液，攪拌混合物1小時。此時，開始反應，反應溫度上升。冷卻器中看到回流之乙基乙烯醚。將反應混合物移到清洗容器中，依序以3×1500毫升3%重量氫氧化鈉水溶液及3×1500毫升水洗。在迴

五、發明說明 (42)

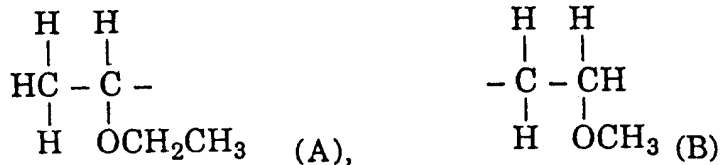
轉蒸發器中濃縮產物，在 50°C 減壓 (0.2 毫米汞柱) 乾燥 1 小時，得 468 克粗產物。

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之 5 升玻璃燒瓶中加入 400 克前面所得粗產物，500 克丙酮，800 克水及 10 克 35% 重量濃氫氨酸，在 50 至 60°C 攪拌 3 小時。以碳酸氫鈉中和氫氨酸後，利用迴轉蒸發器減壓移除丙酮等，將殘留產物倒入 400 毫升己烷中。移除水相後，以 400 毫升水洗產物一次。將己烷相移到壓熱釜中，利用 0.8 克氧化鉑及觸媒，於 50°C 及 20 仟克 / 厘米² 氫氣壓下氫化 1 小時。過濾移除氧化鉑觸媒，將產物移到 2 升玻璃燒瓶中，加入 40 克甲醇及 8 克硼氫化鈉，在室溫攪拌 1 小時。以醋酸水溶液使產物呈弱酸性，然後以碳酸氫鈉中和醋酸，以 400 毫升水洗一次，在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及水。

在 300 毫升四氫呋喃中溶解殘留產物，和 12 克氫化鈉反應 1 小時。在此反應中可看到氫氣產生。然後在反應混合物中滴入 120 克甲基碘，歷 30 分鐘。反應時放熱。滴完甲基碘後，又攪拌反應混合物 1 小時。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應的物質。使殘餘物移到 2 升清洗容器中，溶於 400 毫升己烷後，以 5 × 400 毫升水。加入 40 克離子交換樹脂，攪拌產物 3 小時。過濾移除離子交換樹脂，在迴轉蒸發器中，減壓自產物中移除己烷。得 200 克聚乙炔醚。

五、發明說明 (43)

由 "核磁共振譜" (以下略為 NMR) 及紅外線光譜 (以下略為 IR) 顯示聚合產物之一端為 A, 另端為 B:



亦測定此乙基乙烯醚聚合物之運動粘度, 和氟隆之相容性, 比容電阻及水解安定性, 結果列於表 1。

例 2:

在裝有滴液漏斗, 冷卻器及攪拌器之 5 升玻璃燒瓶中, 加入 600 克乙基乙烯醚, 60 克甲醇及 2400 克己烷, 攪拌, 以水冷卻。當溫度降為 5°C, 加入 3.6 克三氟化硼·乙醚 / 20 克四氫呋喃溶液, 攪拌混合物 1 小時。此時開始反應, 反應溫度上升。在冷卻器上看到回流的乙基乙烯醚。將反應混合物移至清洗容器, 以 3×1500 毫升氫氧化鈉水溶液洗, 然後以 3×1500 毫升水洗。在回轉蒸發器中濃縮產物, 於 50°C 減壓 (0.2 毫米汞柱) 乾燥 1 小時, 得 452 克粗產物。

在裝有滴液漏斗, 冷卻器及攪拌器之 5 升玻璃燒瓶中, 加入 400 克前面所得粗產物, 500 克丙酮, 800 克水及 10 克 35% 重量濃氫氯酸, 在 50 至 60°C 攪拌 3 小時。以碳酸氫鈉中和氫氯酸後, 利用迴轉蒸發器減壓移除丙酮等, 將殘餘物倒入 400 毫升己烷中。移除水相後, 以 400 毫升水洗產物一次。將己烷相移到壓熱釜中, 利用 0.8 克

五、發明說明(44)

氧化鉑為觸媒，在 50°C 及20仟克／厘米²氫氣壓下氫化1小時。過濾移除氧化鉑觸媒，將產物移到2升玻璃燒瓶，加入400克甲醇及8克硼氫化鈉，在室溫攪拌1小時。以醋酸水溶液使產物呈弱酸性，然後以碳酸氫鈉中和醋酸。以400毫升水洗產物一次，在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及水。

在300毫升四氫呋喃中溶解殘留產物，和12克氫化鈉反應1小時。反應時產生氫氣。然後在反應混合物中滴入120克甲基碘，歷30分鐘。此時反應放熱。甲基碘滴完後，又攪拌反應混合物1小時。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料。將殘餘物移到2升清洗容器中，溶於400毫升己烷後，以 5×400 毫升水洗。加入40克離子交換樹脂後，攪拌產物3小時。過濾移除離子交換樹脂，在迴轉蒸發器中減壓，自產物中移除己烷。得208克聚乙烯醚。測量聚合產物之NMR及IR，知一端為基A，另端為基B。

此乙基乙烯醚聚合物之運動粘度，和氟隆之相容性，比容電阻，水解安定性列於表1中。

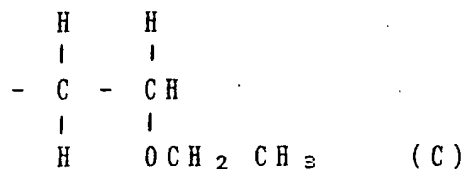
例 3

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之5升玻璃燒瓶中，加入500克己烷，12克三氟化硼·乙醚／24克四氫呋喃溶液。以冰水浴冷卻混合物至 5°C 。用滴液漏斗加入2000克乙基乙烯醚及120克甲醇歷1小時。此時開始反

五、發明說明(45)

應，反應溫度上升。以冰水浴冷卻，保持溫度於約 30°C。滴完後，又攪拌 30 分鐘。將反應混合物移到清洗容器中，以 3×1500 毫升 3% 重量氫氧化鈉水溶液洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，得 1806 克粗產物。

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之 2 升玻璃燒瓶中，加入 400 克前面所得粗產物及 300 克四氫呋喃後，加入 15 克氫化鋁鋰，攪拌 30 分鐘。以滴液漏斗加入 196 克三氟化硼·乙醚，歷 1 小時。滴入時放熱，以冰水浴冷卻保持溫度於 10 至 20°C。滴完後，又攪拌反應混合物 30 分鐘，然後以氫氧化鈉中和。過濾移除沈澱，以迴轉蒸發器減壓處理液相，移除所得之醇，溶劑及水。將殘留產物移到 2 升清洗容器中，溶於 500 毫升己烷。以 10×200 毫升 5% 重量氫氧化鈉水溶液洗溶液，又以 3×200 毫升水洗。在溶液中加入 100 克離子交換樹脂，攪拌混合物 3 小時。過濾移除離子交換樹脂，在迴轉蒸發器中減壓移除己烷。得 235 克乙基乙烯醚聚合物。測定聚合產物之 NMR 及 IR 和結構之一端為基 A，另端為基 B 及 C 之混合：



此乙基乙烯醚聚合物之運動粘度，和氟隆之相容性，比容電阻及水解安定性列於表 1。

例 4：

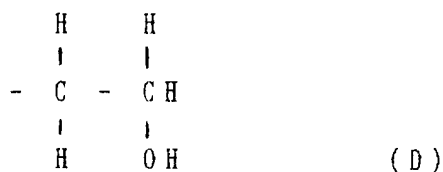
五、發明說明(46)

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之5升玻璃燒瓶中加1000克甲苯，500克乙醛二乙縮醛及5.0克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入2500克乙基乙烯醚歷2小時30分鐘。此時開始反應，反應溫度上升。以冰水浴冷卻，保持溫度於約25℃。滴完後，又攪拌溶液5分鐘。將反應混合物移到清洗容器中，依序以3×1000毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及3×1,000毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，得2833克粗產物。

在壓熱釜中，加入600克粗產物，600克己烷，60克阮來鐳及60克沸石。在壓熱釜中引入氫氣，調氫氣壓至20仟克/厘米²。攪拌約30秒後，釋放壓力。又引入20仟克/厘米²之氫氣，攪拌約30秒後，釋放氫氣壓力。重覆此操作一次後，在30分鐘內使氫氣壓力上升至50仟克/厘米²，溫度上升至130℃。在130℃反應1小時。觀察升溫降壓時，升溫降壓後之反應情形。升溫引起之升壓，及反應引起之降壓均適當地以降壓或升壓補償之，亦即反應時，氫氣壓力均保持在50仟克/厘米²。反應後，冷卻反應混合物至室溫，降壓至大氣壓。放置1小時沈澱析出觸媒，傾析分離反應液體。以2×100毫升己烷洗。收集洗液，經濾紙過濾。收集濾液，移至清洗容器中，依序以3×500毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及5×500毫升蒸餾水洗。以迴轉蒸發器減壓移除己烷，水等。得468克。

五、發明說明 (47)

測定聚合產物之 NMR 及 IR 和一末端為基 A，另端為基 C 及 D 之混合，而基 C 為主成分，基 D 則佔少量：



測定此乙基乙烯醚聚合物之運動粘度，和氟隆之相容性，比容電阻及水解安定，結果列於表 1 中。

表 5：

利用例 4 傾析回收之觸媒，仿例 4，由例 4 所得之 600 克粗產物進行反應。產量為 501 克，表示觸媒可循環使用。

測定產物之 NMR 及 IR，可知聚合物之一末端結構為基 (A)，另端為基 (C) 及 (D) 之混合物，其中 (C) 為主要結構，(D) 為次要結構。

此乙基乙烯醚聚合物之運動粘度，和氟隆之相容性，比容電阻及水解安定性列於表 1。

例 6：

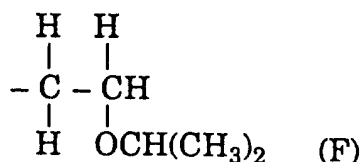
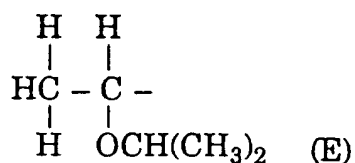
在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器的 1 升玻璃燒瓶中，加入 250 克甲苯，36.82 克異丙醇及 4.35 克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入 500 克異丙基乙烯醚，歷 30 分鐘。此時，開始反應，反應溶液溫度上升。以冰水浴冷卻，保持溫度於約 30℃。滴完後，又攪拌 5 分鐘。將反應混合物移至清洗容器中，以 3×130 毫升 3% 氫氧化鈉溶液洗，然後以 3×200 毫升水洗。利用迴轉蒸發器減壓移

五、發明說明(48)

除溶劑及未反應原料，得475.3克粗產物。

在壓熱釜中，加入380克粗產物，100克己烷，45克阮來鎳及45克沸石。引入20仟克／厘米²壓力之氫氣。攪拌約30秒後，釋放壓力。又在壓熱釜中引入20仟克／厘米²氫氣，攪拌約30秒，釋放壓力。又重覆此操作一次，在30分鐘內，攪拌並提昇氫氣壓力至50仟克／厘米²，升溫至130℃。在130℃進行反應1小時。觀察提高溫度及降低壓力時及後之反應情況。提高溫度所引起之升壓及反應引起之降壓均適當地調整壓力平衡之，亦即反應時氫氣壓力均保持在50仟克／厘米²。反應後，冷卻反應混合物至室溫，壓力降為常壓。放置1小時，沈澱析出觸媒，傾析分離反應液體。以2×100毫升己烷洗觸媒。收集洗液及反應液體，經濾紙過濾。所得觸媒可循環使用。收集液體，送至清洗容器，依序以3×200毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及5×200毫升蒸餾水洗。利用迴轉蒸發器減壓移除己烷及水等。得287克。

測定聚合產物之NMR及IR，知分子之一端為基(E)，另端為(F)和(D)之混合，其中(F)為主要成分，(D)為次要成分：



測定此異丙基乙烯醚聚合物之運動粘度，和氟隆相容

五、發明說明(49)

性，比容電阻及水解安定性，結果列於表1中。

例 7

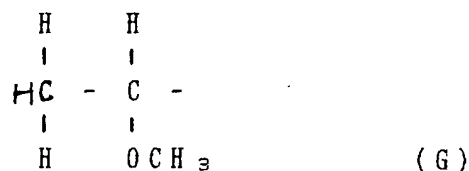
在1升壓熱釜中，加入200克甲苯，5.5克甲醇及1.2克三氟化硼-乙醚，壓熱釜內之上方空氣以氮氣置換。攪拌壓熱釜之內含物，在壓力下加入200克甲基乙烯醚，歷4小時。此時開始反應，有熱量產生。繼續反應，但以冰水浴冷卻壓熱釜，使其內含物之溫度保持在約5℃。以壓力添加甲基乙烯醚完畢後，又攪拌溶液5分鐘。將反應混合物移至清洗容器，依序以3×100毫升5%氫氧化鈉水溶液及3×100毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶液及未反應原料，得165克粗產物。

在壓熱釜中，加入165克粗產物，200克己烷，15克阮來鐳及15克沸石。在壓熱釜中引入氫氣，調整氫氣壓力為20仟克/厘米²。攪拌約30秒後，釋放壓力。又引入20仟克/厘米²的氫氣，攪拌約30秒，釋放壓力。又重覆此操作一次後，在30分鐘內，攪拌並提高氫氣壓力至50仟克/厘米²，溫度升至130℃。在130℃進行反應1小時。觀察升溫及降壓時及後之反應情況。因升溫引起之升壓，及因反應引起之降壓均適當地增減壓力補償之，亦即在反應時，氫氣壓力保持在50仟克/厘米²。反應後，冷卻反應混合物至室溫，壓力降為常壓。放置1小時，沈澱析出觸媒，傾析分離反應液體。以2×50毫升己烷洗觸媒。收集洗液及反應液體，經濾紙過濾。在迴

五、發明說明(50)

轉蒸發器中減壓移除己烷，加入300克氯仿。然後將液體移至清洗容器中，依序以 3×100 毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及 5×100 毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除氯仿及水等，得150克。

測定聚合產物之NMR及IR，顯示分子之一端為基(G)，另端為(B)和(D)之混合，其中(B)較多，(D)較少。



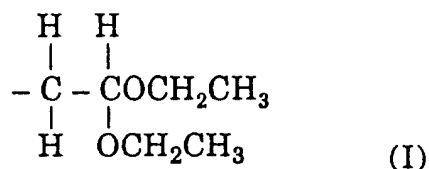
測定此甲基乙烯醚聚合物之運動粘度，和氟隆之相容性，比容電阻及水解安定性，結果列於表1。

例7A:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之5升玻璃燒瓶中，加入1000克甲苯，500克乙醛二乙縮醛及5.0克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入2500克乙基乙烯醚，歷2小時30分鐘。此時，開始反應，反應溶液溫度上升。以冰水浴冷卻，保持溫度於約 25°C 。滴完後，又攪拌溶液5分鐘。將反應混合物移至清洗容器，依序以 3×1000 毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及 3×1000 毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，得2833克粗產物。

以NMR及IR分析聚合產物，知分子的一端為基(A)，另端為基(H)及(I)之混合，其中 $(\text{H})/(\text{I}) = 1/4.5$

五、發明說明 (51)



例 7B:

在 2 升壓熱釜 (材料為 SUS-316L) 中，加入 700 克例 7A 所得之乙基乙烯醚聚合物，35 克阮來鐮，35 克沸石及 1.5 克水。在壓熱釜中引入氫氣，調整氫氣壓力至 10 仟克 / 厘米²。攪拌約 30 秒後，釋放壓力。又引入 10 仟克 / 厘米² 氫氣，攪拌 30 秒，釋放氫氣壓力。又重覆此操作一次，在 30 分鐘內，攪拌並提高氫壓至 35 仟克 / 厘米² 及溫度升為 140°C。在 140°C 反應 2 小時。觀察升溫及降低時及後之反應情況。因升溫而使壓力上升，或因反應而使壓力下降均適當地以壓力升降平衡之，亦即反應時氫氣壓力保持在 35 仟克 / 厘米²。反應後，冷卻反應混合物至室溫，壓力降為常壓。以濾紙過濾反應產物。然後移至 2 升清洗容器中，以 300 克己烷稀釋，依序以 3 × 250 毫升 5% 重量氫氧化鈉水溶液及 5 × 250 毫升蒸餾水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除己烷和水等。得 550 克。測定聚合產物之 NMR 及 IR，知分子之一端為基 (A)，另端為基 (C) 和 (D) 之混合。

例 7C:

五、發明說明(52)

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之500毫升玻璃燒瓶中，加入50克甲苯，17.7克乙醛二乙縮醛及1.5克三氟化硼·乙醚。在滴液漏斗中，滴下43克乙基乙烯醚及65克異丙基乙烯醚，歷50分鐘。反應熱使反應溶液溫度上升，故以冰水浴冷卻，保持溫度於約30℃。滴完後，又攪拌溶液5分鐘。將反應混合物移到清洗容器中，依序以3×100毫升5%重量氫氧化鈉及3×150毫升水洗。

在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，得120克粗產物。此粗產物在40℃之運動粘度為48.8cSt，經NMR及IR分析知聚合產物之一端為基(A)和(E)之混合，另端為基(H)和(I)之混合，而且基(H)及(I)中之氧乙基分別以氧異丙基置換。

例 7D:

在1升壓熱釜(材料為SUS-316L)中，加入110克例7C所得之乙基乙烯醚/異丙基乙烯醚共聚物，300克己烷，5.5克阮來鎳及5.5克沸石。在壓熱釜中引入20仟克/厘米²之氫氣。攪拌約30秒後，釋放壓力。又引入20仟克/厘米²之氫氣，攪拌約30秒後，釋放壓力。又重覆此操作一次，在30分鐘內，攪拌並提升氫氣壓力至50仟克/厘米²，溫度升為140℃。在140℃反應2小時。觀察升溫及降壓時及後之反應情況。因升溫引起之升壓及因反應引起之降低，均適當地增減壓力補償之，亦即反應時氫氣壓力均保持在50仟克/厘米²。反應後，冷卻反應混

五、發明說明(53)

合物至室溫，壓力降為常壓。經濾紙過濾反應產物。將反應產物移到清洗容器，依序以 3×100 毫升5%氫氧化鈉水溶液及 5×150 毫升蒸餾水洗。利用迴轉蒸發器減壓移除己烷及水等，得97克。經NMR及IR分析聚合產物知分子之一端為基(A)和(E)之混合，另端為(C)，(F)及(D)之混合，其中(C)及(F)較多，(D)較少。

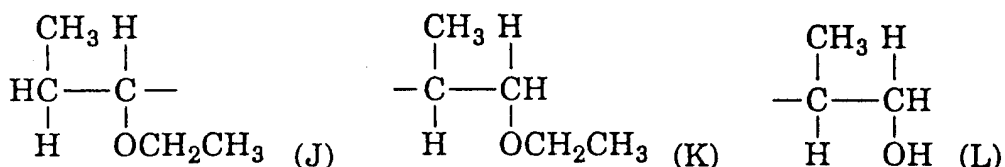
例 7E:

在裝有滴液漏斗，冷卻器之500毫升玻璃燒瓶中，加入80克甲苯，40克丙醛二乙縮醛和0.4克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入116克1-乙氧-1-丙烯，歷60分鐘。反應放熱，使反應溶液溫度上升，以冰水浴保持在約 30°C 。滴完後，又攪拌40分鐘。將反應混合物移至清洗容器中，依序以 3×150 毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及 3×200 毫升水洗。在迴轉蒸餾器中減壓移除溶劑及未反應原料，得140克粗產物，在 40°C 之運動粘度為 34.4cSt 。

在1升壓熱釜(材料為SUS-316L)中，加入120克粗產物，300克己烷及6克沸石。在壓熱釜中引入氫氣，調整氫氣壓力至20仟克/厘米²。攪拌約30秒後，釋放壓力。在壓熱釜中又引入20仟克/厘米²之氫氣，攪拌約30秒後，釋放壓力。又重覆此操作一次後，在30分鐘內提高氫氣壓力至50仟克/厘米²，溫度升為 130°C 。在 130°C 反應2小時。觀察升溫及降壓時及後之反應情況。因升溫而引起之升壓及因反應引起之降壓均適當地增

五、發明說明(54)

減壓力補償之，亦即反應時，氫氣壓力均保持在50仟克／厘米²。反應後，冷卻至室溫，壓力降為常壓。放置1小時，沈澱析出觸媒，傾析分離反應液體。以2×50毫升己烷洗觸媒。收集洗液及反應液體，經濾紙過濾。將收集之液體移至1升清洗容器中，依序以3×150毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及5×200毫升蒸餾水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除己烷及水等。得95克。以NMR及IR分析聚合產物，知分子之一端為基(J)，另端為基(K)和(L)之混合，(K)量較多，(L)較少。



例 7 F:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之5升玻璃燒瓶中，加入1000克甲苯，304克乙醇及7.8克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入3284克乙基乙烯醚，歷4小時30分鐘。此時因反應放熱使反應溶液溫度上升，故以冰水浴冷卻保持於約25℃。滴完後，又攪拌5分鐘。將反應混合物移至清洗容器，依序以3×1100毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及3×1100毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，可得3397克粗產物。

在2升壓熱釜(材料為SUS-316L)中，加入600克粗產物，600克己烷，18克阮來鐳及18克沸石。在壓熱釜中引

五、發明說明(55)

入 20 仟克 / 厘米² 氫氣。攪拌約 30 秒後，釋放壓力。又在壓熱釜中引入 20 仟克 / 厘米² 氫氣，攪拌約 30 秒後，釋放氫氣壓力。又重覆此操作一次後，於 30 分鐘內，攪拌並提高氫氣壓為 50 仟克 / 厘米²，升溫至 140℃。在 140℃ 進行反應 2 小時。觀察升溫及降壓時及後之反應情況。因升溫引起之升壓及因反應引起之降壓均適當地調整壓力平衡之，亦即反應時氫氣壓力均保持在 50 仟克 / 厘米²。反應後，冷卻反應混合物至室溫，降壓至常壓。放置 1 小時，沈澱析出觸媒，傾析分離反應液體。以 2×100 毫升己烷洗觸媒。收集洗液及反應液體，以濾紙過濾。將收集之液體移至清洗容器，依序以 3×500 毫升 5% 重量氫氧化鈉水溶液及 5×500 毫升蒸餾水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除己烷及水等，得 492 克。經 NMR 及 IR 測定聚合產物，知分子之一端為基 (A)，另端為基 (C) 和 (D) 之混合，(C) 較多，(D) 較少。

例 7G:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之 5 升玻璃燒瓶中，加入 1000 克甲苯，500 克乙醛二乙縮醛及 5.0 克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入 2700 克乙基乙烯醚，歷 3 小時。反應放熱使反應溶液溫度上升，故以冰水浴保持反應溫度於約 25℃。滴完後，繼續攪拌溶液 5 分鐘。將反應混合物移至清洗容器中，依序以 3×1000 毫升 5% 重量氫氧化鈉水溶液及 3×1000 毫升水洗。在迴轉蒸發器中

五、發明說明 (56)

減壓移除溶劑及未反應原料，可得3040克粗產物，在40℃之運動粘度為42.1cSt。

在2升壓熱釜(材料為SUS-316L)中，加入600克粗產物，600克己烷，18克阮來鐮及18克沸石。在壓熱釜中引入氫氣。調整氫氣壓力為20仟克/厘米²。攪拌約30秒後，釋放壓力。又在壓熱釜中引入20仟克/厘米²氫氣，攪拌約30秒後，釋放氫氣壓力。又重覆此操作一次後，於30分鐘內，攪拌並提高氫氣壓至50仟克/厘米²，升溫至140℃。在140℃進行反應2小時。觀察升溫及降壓時及後之反應。因升溫引起之升壓及因反應引起之降壓均適當地降壓或升壓補償之，亦即反應時，氫氣壓力均保持在50仟克/厘米²。反應後，冷卻反應混合物至室溫，壓力降為大氣壓。放置1小時沈澱析出觸媒，傾析分離反應液體。以2×100毫升己烷洗觸媒。收集洗液及反應液體，經濾紙過濾。收集濾液，移至清洗容器中，依序以3×500毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及5×500毫升蒸餾水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除己烷及水等，得495克產物。此聚合產物之末端結構同例4產物。

例 7H:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之5升玻璃燒瓶中，加入1000克甲苯，450克乙醛二乙縮醛及4.5克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入3200克乙基乙烯醚，歷4小時。反應放熱使反應溶液溫度上升，故以冰水浴保持反

五、發明說明(57)

應溫度於約 25℃。滴完後，繼續攪拌溶液 5 分鐘。將反應混合物移至清洗容器中，依序以 3×1000 毫升 5% 重量氫氧化鈉水溶液及 3×1000 毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，可得 3466 克粗產物，在 40℃ 之運動粘度為 76.1 cSt。

在 2 升壓熱釜(材料為 SUS-316L)中，加入 600 克粗產物，600 克己烷，18 克阮來鐳及 18 克沸石。在壓熱釜中引入氫氣，調整氫氣壓力為 20 仟克/厘米²。攪拌約 30 秒後，釋放壓力。又在壓熱釜中引入 20 仟克/厘米² 氫氣，攪拌約 30 秒後，釋放氫氣壓力。又重覆此操作一次後，於 30 分鐘內，攪拌並提高氫氣壓力至 50 仟克/厘米²，升溫至 140℃。在 140℃ 進行反應 2 小時。觀察升溫及降壓時及後之反應。因升溫引起之升壓及因反應引起之降壓均適當地降壓或升壓補償之，亦即反應時，氫氣壓力均保持在 50 仟克/厘米²。反應後，冷卻反應混合物至室溫，壓力降為大氣壓。放置 1 小時沈澱析出觸媒，傾析分離反應液體。以 2×100 毫升己烷洗觸媒。收集洗液及反應液體，經濾紙過濾。收集濾液，移至清洗容器中，依序以 3×500 毫升 5% 重量氫氧化鈉水溶液及 5×500 毫升蒸餾水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除己烷及水等，得 498 克產物。此聚合產物之末端結構同例 4 者。

測定例 7A 至 7H 所得聚合物之運動粘度，和氟隆(氟隆 134a)之相容性，比容電阻及水解安定性。結果列於表

五、發明說明 (58)

1A。亦測定例 7G 及 7H 所得聚合物和氟隆 32 之相容性，結果列於表 1B。

對照例 1:

測定市售之石蠟礦油 (VG32) 之運動粘度，和氟隆之相容性，比容電阻及水解安定性。結果列於表 1A。

對照例 2:

測定聚丙二醇 (日本油脂公司之 Unilub MB11[®]) 之運動粘度，和氟隆相容性，比容電阻及水解安定性。結果列於表 1A。

對照例 3

在裝有 "丁斯達克" (Dean & Stark) 管，冷卻器及攪拌器之 5 升玻璃燒瓶中，加入 1091 克季戊四醇及 3909 克正己酸，攪拌加熱混合物。當溶液溫度到達 200°C 時，保持在該溫度 3 小時。然後升溫至 220°C，保持在該溫度 10 小時。此時開始反應，形成水。反應後，冷卻反應溶液至 150°C，減壓移除主要量的未反應之己酸。將其餘溶液移至清洗容器中，溶於 2 升己烷，依序以 3×1500 毫升 3% 重量氫氧化鈉水溶液及 3×1500 毫升水洗。加入 800 克離子交換樹脂，攪拌混合物 3 小時。過濾移除離子交換樹脂，以迴轉蒸發器減壓移除己烷。得聚醇酯 3390 克。

測定此聚合物之運動粘度，和氟隆相容性，比容電阻及水解安定性，結果列於表 1A。

五、發明說明 (59) 表 1A (第 1 部分)

	運動粘度		和 氟隆 134a 之 相容性			
	(cSt)		相分離之低溫點 (°C)		相分離之高溫點 (°C)	
	40°C	100°C	5%	10%	5%	10%
例 1	17.8	3.68	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<
例 2	49.8	6.55	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<
例 3	51.0	6.57	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<
例 4	41.2	6.24	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<
例 5	37.9	6.07	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<
例 6	22.8	3.77	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<
例 7	631.0	26.30	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<
例 7A	38.1	5.18	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<
例 7B	37.9	5.67	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<
例 7C	48.8	6.05	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<
例 7D	40.0	5.85	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<
例 7E	26.8	4.20	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<
例 7F	16.5	3.41	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<
例 7G	31.6	5.15	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<
例 7H	55.2	7.32	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<
對照例 1	37.7	4.6	不 溶		不 溶	
對照例 2	56.1	10.8	-60.0>	-60.0>	55.5	51.5
對照例 3	17.9	4.0	-60.0>	-45.0>	80.0<	80.0<

五、發明說明(60)

表 1A(第 2 部分)

在 80℃ 之比		水 解 試 驗 後		
容 電 阻	(Ω · cm)	油 試 樣		銅 片 外 觀
		外 觀	全 酸 值	
			(毫克氫氧化鉀 / 克)	
例 1	1.5×10^{12}	良	0.5>	良
例 2	3.9×10^{12}	良	0.5>	良
例 3	1.5×10^{12}	良	0.5>	良
例 4	2.0×10^{13}	良	0.5>	良
例 5	1.6×10^{13}	良	0.5>	良
例 6	6.1×10^{12}	良	0.5>	良
例 7	1.3×10^{12}	良	0.5>	良
例 7A	1.5×10^{12}	-	-	-
例 7B	1.9×10^{12}	良	0.5>	良
例 7C	1.4×10^{12}	-	-	-
例 7D	1.9×10^{13}	良	0.5>	良
例 7E	6.5×10^{13}	良	0.5>	良
例 7F	2.3×10^{13}	良	0.5>	良
例 7G	1.5×10^{14}	良	0.5>	良
例 7H	5.8×10^{13}	良	0.5>	良
對照例 1	2.0×10^{14}	良	0.5>	良
對照例 2	5.8×10^8	良	0.5>	良
對照例 3	4.0×10^{12}	差	2.5	差

五、發明說明(61)

表 1 B

和 氟 隆 32 之 相 容 性			
相 分 離 之 低 溫 點 (°C)		相 分 離 之 低 溫 點 (°C)	
氟 隆 / 試 樣 (% 重 量)		氟 隆 / 試 樣 (% 重 量)	
90 / 10	80 / 20	90 / 10	80 / 20
例 7 G	- 20	- 15	40 <
例 7 H	- 5	0	40 <

例 8:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之5升玻璃燒瓶中，加入1000克甲苯，234克乙醇及6.0克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入2526克乙基乙烯醚，歷3小時20分鐘。反應放熱使反應溶液溫度上升，故以冰水浴保持反應溫度於約25°C。直到單體添加量達到乙醇之當量，因為熱量產生有誘導期，故須慢慢滴入單體。滴完後繼續攪拌溶液5分鐘。將反應混合物移至清洗容器中，依序以3×870毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及3×870毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，得2622

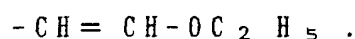
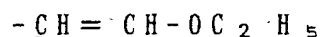
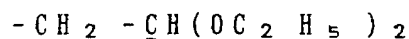
五、發明說明(62)

克乙基乙烯醚聚合物。產物呈淡黃色。

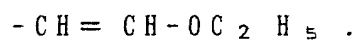
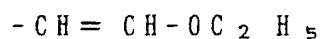
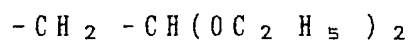
測定此乙基乙烯醚聚合物之運動粘度、平均分子量，分子量分佈，和氟隆之相容性及比容電阻，結果列於表2。

其IR， ^{13}C -NMR及 ^1H -NMR圖分別列於圖1，2及3中。

在圖2中，吸收峰101，129及134ppm乃分別得自下式中劃線之碳原子：



在圖3中，吸收峰4.7，5.35及5.6ppm乃分別得自下式中劃線之氫原子：



因此，本化合物之末端乃基(II)及(III)之混合，由質子比可知基(II)：基(III)=5.1：1。

例9：

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之5升玻璃燒瓶中，加入1000克甲苯，195克乙醇及5.0克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入3005克乙基乙烯醚，歷3小時50分鐘。反應放熱使反應溶液溫度上升，故以冰水浴保持反應溫度於約25°C。直到單體添加量達到乙醇之當量，因熱量產生有誘導期，故須慢慢滴入單體。滴完後繼續攪拌

五、發明說明(63)

溶液 5 分鐘。將反應混合物移至清洗容器中，依序以 3×1000 毫升 5% 重量氫氧化鈉水溶液及 3×1000 毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，得 3008 克乙基乙烯醚聚合物，呈淡黃色。

測定此乙基乙烯醚聚合物之運動粘度、平均分子量，分子量分佈，和氟隆之相容性及比容電阻，結果列於表 2。

其 IR, ^{13}C -NMR 及 ^1H -NMR 圖分別列於圖 4, 5 及 6 所示。此化合物之末端為基 II 和 III 之混合，仿例 8 知基 (II) : 基 III = 3.9 : 1。

例 10:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之 5 升玻璃燒瓶中，加入 1000 克甲苯，450 克乙醛二乙縮醛及 4.5 克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入 3200 克乙基乙烯醚，歷 4 小時。反應放熱使反應溶液溫度上升，故以冰水浴保持反應溫度於約 25°C 。滴完後，繼續攪拌溶液 5 分鐘。將反應混合物移至清洗容器中，依序以 3×1000 5% 重量氫氧化鈉水溶液及 3×1000 毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，得 3466 克乙基乙烯醚聚合物，呈淡黃色。

測定此乙基乙烯醚聚合物之運動粘度、平均分子量，分子量分佈，和氟隆之相容性和比容電阻，結果列於表 2。

IR 如圖 7 所示。

例 11:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之 5 升玻璃燒瓶中

五、發明說明(64)

，加入1000克甲苯，195克乙醇及4.5克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入3875克乙基乙烯醚，歷4小時40分鐘。反應放熱使反應溶液溫度上升，故以冰水浴保持反應溫度於約25℃。單體添加量到達乙醇之單體後，因放熱有誘導期，單體須慢慢滴入。滴完後，繼續攪拌溶液5分鐘。將反應混合物移至清洗容器中，依序以3×1100毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及3×1100毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，得3867克乙基乙烯醚聚合物，呈淡黃色。

測定此乙基乙烯醚聚合物之運動粘度、平均分子量，分子量分佈，和氟隆之相容性，及比容電阻，結果列於表2。

其IR，¹³C-NMR及¹H-NMR分別如圖8，9及10所示。

仿例8測知末端基比為(II):(III)=2.9:1。

例12:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之0.5升玻璃燒瓶中，加入125克甲苯，19.4克異丙醇及2.3克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入250克異丙基乙烯醚，歷30分鐘。反應放熱使反應溶液溫度上升，故以冰水浴保持反應溫度於約25℃。滴完後，繼續攪拌溶液5分鐘。將反應混合物移至清洗容器中，依序以3×80毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及3×80毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，得238克異丙基乙烯醚聚合物，呈

五、發明說明(65)

淡黃色。

測定此異丙基乙烯醚聚合物之運動粘度、平均分子量，分子量分佈，和氟隆之相容性，及比容電阻，結果列於表2。

其IR如圖11所示。

例13:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之0.5升玻璃燒瓶中，加入125克甲苯，17.4克異丙醇及2.1克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入250克異丙基乙烯醚，歷0.5小時。反應放熱使反應溶液溫度上升，故以冰水浴保持反應溫度於約25℃。滴完後，繼續攪拌溶液5分鐘。將反應混合物移至清洗容器中，依序以3×80毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及3×80毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，得236克異丙基乙烯醚聚合物，呈淡黃色。

測定此異丙基乙烯醚聚合物之運動粘度、平均分子量，分子量分佈，和氟隆之相容性，及比容電阻，結果列於表2。

其IR， ^{13}C -NMR及 ^1H -NMR分別如圖12，13及14所示。

仿例8測知末端基比為(II):(III)=3.8:1。

例14:

在裝有攪拌器之200毫升不銹鋼壓熱釜中，加入40克甲苯，2.5克甲醇及0.18克三氟化硼·乙醚。在壓熱釜中引

五、發明說明(66)

入 47 克裝在壓力鋼瓶之甲基乙烯醚，歷 5 小時。反應放熱使反應溶液溫度上升，故以冰水浴保持反應溫度於約 25℃。加完後，繼續攪拌溶液 5 分鐘。將反應混合物移至清洗容器中，依序以 3×50 毫升 5% 重量氫氧化鈉水溶液及 3×100 毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，得 42 克甲基乙烯醚聚合物，呈淡黃色。

測定此甲基乙烯醚聚合物之運動粘度、平均分子量，分子量分佈，和氟隆之相容性，及比容電阻，結果列於表 2。

其 IR，¹³C-NMR 及 ¹H-NMR 分別如圖 15，16 及 17 所示。

仿例 8 測知末端基比為 (II) : (III) = 8.9 : 1。

例 15:

測定例 7C 所得乙基乙烯醚 / 異丙基乙烯醚共聚物之平均分子量和分子量分佈，以及運動粘度，和氟隆及比容電阻，結果列於表 2。

其 IR，¹³C-NMR 及 ¹H-NMR 分別如圖 18，19 及 20 所示。

仿例 8 測知末端結構比為基 (II) : 基 (III) = 3.1 : 1。

例 16:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之 0.5 升玻璃燒瓶中，加入 50 克甲苯，4.6 克乙醇及 0.2 克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入 86 克 1-乙氧-1-丙烯，歷 50 分鐘。反應放熱使反應溶液溫度上升，故以冰水浴保持反應溫度於約 30℃。滴完後，繼續攪拌溶液 30 分鐘。將反應混合物

五、發明說明(67)

移至清洗容器中，依序以 3×100 毫升 5% 重量氫氧化鈉水溶液及 3×100 毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，得 84 克 1-乙氧-1-丙烯聚合物，呈淡黃色。

測定此 1-乙氧-1-丙烯聚合物之運動粘度、平均分子量，分子量分佈，和氟隆之相容性，及比容電阻，結果列於表 2。

其 IR, ^{13}C -NMR 及 ^1H -NMR 分別如圖 21, 22 及 23 所示。

表 2 (第 1 部分)

	運動粘度 (cSt)		分子量		
	40°C	100°C	重量 平均	數量 平均	分佈 (Mw/Mn)
例 8	19.5	3.56	481	443	1.08
例 9	44.3	5.83	639	548	1.17
例 10	76.1	8.29	769	640	1.20
例 11	109.5	10.30	848	703	1.21
例 12	28.9	4.41	576	490	1.18
例 13	36.9	4.85	609	513	1.19
例 14	91.9	8.53	581	418	1.39
例 15	48.8	6.05	722	547	1.33
例 16	25.6	3.88	425	384	1.11

五、發明說明(68) 表 2(第2部分)

	和 氟 隆 134a 之 相 容 性				在 80℃ 之
	相 分 離 之 低 溫 點 (°C)		相 分 離 之 高 溫 度 點 (°C)		比 容 電 阻
	5 %	10 %	5 %	10 %	(Ω · cm)
例 8	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<	2.0×10^{12}
例 9	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<	3.2×10^{12}
例 10	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<	2.7×10^{12}
例 11	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<	2.2×10^{12}
例 12	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<	4.5×10^{12}
例 13	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<	3.8×10^{12}
例 14	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<	2.5×10^{12}
例 15	-60.0>	-60.0>	80.0<	80.0<	1.4×10^{12}
例 16	-40.0>	-40.0>	80.0<	80.0<	1.2×10^{11}

例 17:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之5升玻璃燒瓶中，加入1000克甲苯，304克乙醇及7.8克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入3284克乙基乙烯醚，歷4小時30分鐘。反應放熱使反應溶液溫度上升，故以冰水浴保持反應溫度於約25℃。滴完後，繼續攪拌溶液5分鐘。將反應混合物移至清洗容器中，依序以3×1100毫升5%重量氫

五、發明說明(69)

氯化鈉水溶液及 3×1100 毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，得 3397 克粗產物，測定其 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ ；知 $^1\text{H-NMR}$ 中 4.7, 5.35 及 5.6 ppm 有吸收峰， $^{13}\text{C-NMR}$ 中 101, 129 及 134 ppm 有吸收峰。

此粗產物在 40°C 之運動粘度為 17.8 cSt。

仿例 7F 處理粗產物，可知 492 克乙基乙烯醚聚合物。

測定所得乙基乙烯醚聚合物之平均分子量及分子量分佈，運動粘度，和氟隆相容性及比容電阻，結果列於表 3。

其 IR, $^{13}\text{C-NMR}$ 及 $^1\text{H-NMR}$ 分別如圖 24, 25 及 26 所示。

在純製聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 中，並未發現粗產物，圖中之 4.7, 5.35 及 5.6 ppm 之吸收峰；在 $^{13}\text{C-NMR}$ 中亦未發現 101, 129 及 134 ppm 之吸收峰。此外，來自醛氫之 $^1\text{H-NMR}$ 峰通常位於 9.7 ppm 區，而來自醛碳之 $^{13}\text{C-NMR}$ 峰則通常在 200 ppm 區；所得聚合物之核磁共振譜中，均無此等峰。由此可知所得聚合物結構中並不含有任何不飽和鍵，縮醛結構及醛結構。

例 18:

測定前面例 7G 所得乙基乙烯醚聚合物之平均分子量及分子量分佈，以及運動粘度，和氟隆相容性及比容電阻，結果列於表 3。

其 IR, $^{13}\text{C-NMR}$ 及 $^1\text{H-NMR}$ 分別如圖 27, 28 及 29 所示。

和例 17 理由相同，本化合物並不含有任何不飽和鍵，縮

五、發明說明(70)

醛結構及醃結構。

例 19:

測定前面例 7H 所得乙基乙烯醚聚合物之平均分子量及分子量分佈，以及運動粘度，和氟隆相容性及比容電阻，結果列於表 3。

其 IR, ^{13}C -NMR 及 ^1H -NMR 分別如圖 30, 31 及 32 所示。

和例 17 理由相同，本聚合物不含任何不飽和鍵，縮醛結構及醃結構。

例 20:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之 0.5 升玻璃燒瓶中，加入 95 克甲苯，14.7 克異丙醇及 1.8 克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入 190 克異丙基乙烯醚，歷 30 分鐘。反應放熱使反應溶液升溫，故以冰水浴保持反應溫度於約 25°C。滴完後，繼續攪拌溶液 5 分鐘。將反應混合物移至清洗容器中，依序以 3×70 毫升 5% 重量氫氧化鈉水溶液及 3×70 毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，可得 179 克粗產物，在 40°C 之運動粘度為 27.0 cSt。

在 1 升壓熱釜(材料為 SUS-316L)中，加入 171 克粗產物，130 克己烷，20 克阮來鐮及 20 克沸石。在壓熱釜中引入氫氣，調整氫氣壓力為 20 仟克/厘米²。攪拌約 30 秒後，釋放壓力。又在壓熱釜中引入 20 仟克/厘米² 氫氣，攪拌約 30 秒後，釋放氫氣壓力。又重覆此操作一次後

五、發明說明(71)

，於30分鐘內，攪拌並提高氫氣壓力至50仟克／厘米²，升溫至130℃。在130℃進行反應1小時。觀察升溫及降壓時及後之反應。因升溫引起之升壓及因反應引起之降壓均適當地降壓或升壓補償之，亦即反應時，氫氣壓力均保持在50仟克／厘米²。反應後，冷卻反應混合物至室溫，壓力降為大氣壓。放置1小時沈澱析出觸媒，傾析分離反應液體。以2×100毫升己烷洗觸媒。收集洗液及反應液體，經濾紙過濾。收集濾液，移至2升清洗容器中，依序以3×50毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及5×50毫升蒸餾水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除己烷及水等，得131克產物。

測定此異丙基乙烯醚之運動粘度，平均分子量，分子量分佈，和氟隆相容性，比容電阻及水解安定性，結果列於表3。

其IR，¹³C-NMR及¹H-NMR分別如圖33，34及35。

和例17理由相同，本聚合物並不含有任何不飽和鍵，縮醛結構及醚結構。

例21：

測定前面例6所得異丙基乙烯醚聚合物之平均分子量、分子量分佈，運動粘度，和氟隆相容性及比容電阻，結果列於表3。

其IR如圖36所示。

和例17理由相同，本聚合物不含有任何不飽和鍵，縮醛

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(72)

結構及醛結構。

例 22 :

在裝有攪拌器之 200 毫升不銹鋼壓熱釜中，加入 40 克甲苯，6.4 克甲醇及 0.45 克三氟化硼·乙醚。緊密壓熱釜，壓熱釜內的空氣以氮氣置換。在壓熱釜中利用壓力鋼瓶引入 107 克，甲基乙烯醚，歷 5 小時。反應放熱使反應溶液溫度上升，故以冰水浴保持反應溫度於約 25℃。滴完後，繼續攪拌溶液 10 分鐘。將反應混合物移至清洗容器中，依序以 3×100 毫升 5% 重量氫氧化鈉水溶液及 3×150 毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，可得 95 克粗產物，在 40℃ 之運動粘度為 56.9 cSt。

在 1 升壓熱釜(材料為 SUS-316L)中，加入 90 克粗產物，300 克己烷，4.5 克阮來鐳及 4.5 克沸石。在壓熱釜中引入氮氣，調整氮氣壓力為 20 仟克/厘米²。攪拌約 30 秒後，釋放壓力。又在壓熱釜中引入 20 仟克/厘米² 氮氣，攪拌約 30 秒後，釋放氮氣壓力。又重覆此操作一次後，於 30 分鐘內，攪拌並提高氮氣壓力至 50 仟克/厘米²，升溫至 130℃。在 130℃ 進行反應 1 小時。觀察升溫及降壓時及後之反應。因升溫引起之升壓及因反應引起之降壓均適當地降壓或升壓補償之，亦即反應時，氮氣壓力均保持在 50 仟克/厘米²。反應後，冷卻反應混合物至室溫，壓力降為大氣壓。放置 1 小時沈澱析出觸媒，傾析分離反應液體。以 2×30 毫升己烷洗觸媒。收集洗液

五、發明說明 (73)

及反應液體，經濾紙過濾。在迴轉蒸發器中減壓移除己烷，在殘餘物中加入100毫升甲苯，將產物移至清洗容器中，依序以 3×100 毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及 5×150 毫升蒸餾水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除己烷及水等，得80.5克產物。

測定此甲基乙烯醚聚合物之運動粘度，平均分子量，分子量分佈，和氟隆相容性，比容電阻及水解安定性，結果列於表3。

其IR， ^{13}C -NMR及 ^1H -NMR分別如圖37，38及39所示。

和例17理由相同，所得聚合物不含任何不飽和鍵，縮醛結構及醛結構。

例 23：

測定前面例7D所得乙基乙烯醚／異丙基乙烯醚共聚物之平均分子量及分子量分佈，運動粘度，和氟隆相容性及比容體積電阻，結果列於表3。

其IR， ^{13}C -NMR及 ^1H -NMR分別如圖40，41及42所示。

和例17理由相同，此聚合物不含任何不飽和鍵，縮醛結構及醛結構。

例 24：

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之0.5升玻璃燒瓶中，加入50克甲苯，11克異丙醇及5.0克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入100克異丁基乙烯醚，歷55分鐘。反應放熱使反應溶液溫度上升，故以冰水浴保持反應溫度於

五、發明說明 (74)

約 30℃。滴完後，繼續攪拌溶液 5 分鐘。將反應混合物移至清洗容器中，依序以 3×100 毫升 5% 重量氫氧化鈉水溶液及 3×150 毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，可得 107 克粗產物，在 40℃ 之運動粘度為 52.4 cSt。

在 1 升壓熱釜 (材料為 SUS-316L) 中，加入 90 克粗產物，300 克己烷，4.8 克阮來鐳及 4.8 克沸石。在壓熱釜中引入氫氣，調整氫氣壓力為 20 仟克/厘米²。攪拌約 30 秒後，釋放壓力。又在壓熱釜中引入 20 仟克/厘米² 氫氣，攪拌約 30 秒後，釋放氫氣壓力。又重覆此操作一次後，於 30 分鐘內，攪拌並提高氫氣壓力至 50 仟克/厘米²，升溫至 140℃。在 140℃ 進行反應 2 小時。觀察升溫及降壓時及後之反應。因升溫引起之升壓及因反應引起之降壓均適當地降壓或升壓補償之，亦即反應時，氫氣壓力均保持在 50 仟克/厘米²。反應後，冷卻反應混合物至室溫，壓力降為大氣壓。放置 1 小時沈澱析出觸媒，傾析分離反應液體。以 2×30 毫升己烷洗觸媒。收集洗液及反應液體，經濾紙過濾。收集濾液，移至清洗容器中，依序以 3×100 毫升 5% 重量氫氧化鈉水溶液及 5×150 毫升蒸餾水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除己烷及水等，得 80.5 克產物。

測定此異丁基乙烯醚聚合物之運動粘度，平均分子量，分子量分佈，和氟隆相容性，比容電阻及水解安定性

五、發明說明(75)

，結果列於表3。

其 IR, ^{13}C -NMR及 ^1H -NMR分別如圖43, 44及45所示。

和例17理由相同，本聚合物不含任何不飽和鍵，縮醛結構及醛結構。

例25:

測定前面例7E所得1-乙氧-1-丙烯聚合物之平均分子量及分子量分佈，以及運動粘度，和氟隆相容性及比容電阻，結果列於表3。

其 IR, ^{13}C -NMR及 ^1H -NMR分別如圖46, 47及48所示。

和例17理由相同，本聚合物不含任何不飽和鍵，縮醛結構及醛結構。

例25A:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之0.5升玻璃燒瓶中，加入100克甲苯，21.3克乙醛二甲氧乙縮醛及0.45克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入112克甲氧乙基乙烯醚，歷50分鐘。反應放熱使反應溶液升溫，故以冰水浴保持反應溫度於約25°C。滴完後，繼續攪拌溶液5分鐘。將反應混合物移至清洗容器中加入200毫升氯仿，依序以3×100毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及3×150毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，得129克粗產物，在40°C之運動粘度為33.3cSt。

在2升壓熱釜(材料為SUS-316L)中，加入110克粗產物，300克己烷，5.5克阮來鐳及5.5克沸石。在壓熱釜中引

五、發明說明(76)

入氫氣，調整氫氣壓力為20仟克／厘米²。攪拌約30秒後，釋放壓力。又在壓熱釜中引入20仟克／厘米²氫氣，攪拌約30秒後，釋放氫氣壓力。又重覆此操作一次後，於30分鐘內，攪拌並提高氫氣壓力至50仟克／厘米²，升溫至130℃。在130℃進行反應2小時。觀察升溫及降壓時及後之反應。因升溫引起之升壓及因反應引起之降壓均適當地降壓或升壓補償之，亦即反應時，氫氣壓力均保持在50仟克／厘米²。反應後，冷卻反應混合物至室溫，壓力降為大氣壓。放置1小時沈澱析出觸媒，傾析分離反應液體。以2×30毫升己烷洗觸媒。收集洗液及反應液體，經濾紙過濾。在迴轉蒸發器中減壓，自混合液中轉出己烷，將產物移至清洗容器中，依序以3×100毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及5×150毫升蒸餾水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除己烷及水等，得94克產物。

測定此甲氧乙烯醚聚合物之運動粘度，和氟隆之相容性，及水解安定性，結果列於表3。

其IR，¹³C-NMR及¹H-NMR分別如圖49，50及51所示。

和例17理由相同，本聚合物不含任何不飽和鍵，縮醛結構及醛結構。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(77)

表 3(第 1 部分)

	運動粘度 (cSt)		分子 量			比 容 電 阻
	40℃	100℃	重 量 平 均	數 量 平 均	分 佈 (Mw/Mm)	(80℃)
						(Ω · cm)
例 17	16.5	3.41	492	439	1.12	2.3×10^{13}
例 18	31.6	5.15	615	529	1.16	1.5×10^{14}
例 19	55.2	7.32	722	608	1.19	5.8×10^{13}
例 20	28.3	4.37	570	462	1.23	5.3×10^{13}
例 21	22.8	3.77	547	470	1.16	6.1×10^{12}
例 22	74.4	8.60	798	488	1.64	4.4×10^{12}
例 23	40.0	5.85	706	525	1.35	1.9×10^{13}
例 24	59.0	7.05	996	524	1.90	1.4×10^{13}
例 25	26.8	4.20	436	396	1.10	6.5×10^{13}
例 25A	30.4	6.29	-	-	-	-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(78)

表 3 (第 2 部分)

和 氟 隆 134a 之 相 容 性				
	相 分 離 之 低 溫 點 (°C)		相 分 離 之 高 溫 點 (°C)	
	5 %	10 %	5 %	10 %
例 17	- 60 . 0 >	- 60 . 0 >	80 . 0 <	80 . 0 <
例 18	- 60 . 0 >	- 60 . 0 >	80 . 0 <	80 . 0 <
例 19	- 60 . 0 >	- 60 . 0 >	80 . 0 <	80 . 0 <
例 20	- 60 . 0 >	- 60 . 0 >	80 . 0 <	80 . 0 <
例 21	- 60 . 0 >	- 60 . 0 >	80 . 0 <	80 . 0 <
例 22	- 60 . 0 >	- 60 . 0 >	80 . 0 <	80 . 0 <
例 23	- 60 . 0 >	- 60 . 0 >	80 . 0 <	80 . 0 <
例 24	不 溶	不 溶	不 溶	不 溶
例 25	- 60 . 0 >	- 60 . 0 >	80 . 0 <	80 . 0 <
例 25 A	- 60 . 0 >	- 60 . 0 >	80 . 0 <	80 . 0 <

五、發明說明(79)

表 3 (第 3 部分)

水 解 試 驗 後			
油 試 樣			銅 片 之 外 觀
外 觀	全 部 酸 值		
(毫 克 氫 氧 化 鉀 / 克)			
例 17	良	0.5>	良
例 18	良	0.5>	良
例 19	良	0.5>	良
例 20	良	0.5>	良
例 21	良	0.5>	良
例 22	良	0.5>	良
例 23	良	0.5>	良
例 24	良	0.5>	良
例 25	良	0.5>	良
例 25 A	良	0.5>	良

例 26:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之 5 升玻璃燒瓶中，加入 1000 克甲苯，195 克乙醇及 5.0 克三氟化硼·乙醚。溶液的溫度為 14°C。在此溶液中加入 102 克乙基乙烯醚。由放反應放熱使反應溶液溫度上升，持續攪拌反應溶

五、發明說明(80)

液，並以冰水浴冷卻。(加入乙基乙烯醚3分鐘後，溶液溫度上升至最高值 21°C 。在所有的下列步驟中均以冰水浴冷卻進行反應)。當溫度降至 15°C ，又加入102克乙基乙烯醚。反應又放熱，溫度上升。當溫度降至 15°C ，又加入102克乙基乙烯醚。反應又放熱，溶液溫度上升。當溶液溫度下降，又滴入乙基乙烯醚，立即看到溫度上升。其後依恆定的速率，以反應溫度保持在 25°C 為準(約 $20\text{厘米}^3/\text{分鐘}$)滴入2700克乙基乙烯醚。滴完後，將反應混合物移至清洗容器，依序以 3×1000 毫升3%重量氫氧化鈉水溶液及 3×1000 毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及低沸點物質，得3040克產物，呈淡黃色。

此產物之運動粘度在 40°C 為 44.3cSt ，在 100°C 為 5.9cSt 。

例 27:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之500毫升玻璃燒瓶中，加入36克乙醛二乙縮醛，80克甲苯及0.36克三氟化硼·乙醚。此溶液溫度約 15°C 。當乙基乙烯醚加入溶液中時，立即產生熱量，以冰水浴冷卻反應溶液，並以反應溶液保持在 25°C 之原則下依約恆定的速率(約 $5\text{厘米}^3/\text{分鐘}$)滴入256克乙基乙烯醚。滴完後，將反應混合物移至清洗容器，依序以 3×100 毫升3%重量氫氧化鈉溶液和 3×100 毫升水。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及低沸點物質，得277克產物，呈淡黃色。

此產物之運動粘度在 40°C 為 130.7cSt ，在 100°C 為

五、發明說明(81)

11.8cSt。

例 28:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之500毫升玻璃燒瓶中，加入18克乙醛二乙縮醛，80克甲苯及0.18克三氟化硼·乙醚。此溶液溫度約15℃。當乙基乙烯醚加入溶液中時，立即產生熱量，以冰水浴冷卻反應溶液，並以反應溶液保持在25℃之原則下依約恆定的速率(約5厘米³/分鐘)滴入256克乙基乙烯醚。滴完後，將反應混合物移至清洗容器，依序以3×100毫升3%重量氫氧化鈉溶液和3×100毫升水。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及低沸點物質，得261克產物，呈淡黃色。

此產物之運動粘度在40℃為993.1cSt，在100℃為44.7cSt。

例 29:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之500毫升玻璃燒瓶中，加入9克乙醛二乙縮醛，80克甲苯及0.09克三氟化硼·乙醚。此溶液溫度約15℃。當乙基乙烯醚加入溶液中時，立即產生熱量，以冰水浴冷卻反應溶液，並以反應溶液保持在25℃之原則下依約恆定的速率(約5厘米³/分鐘)滴入256克乙基乙烯醚。滴完後，將反應混合物移至清洗容器，依序以3×100毫升3%重量氫氧化鈉溶液和3×100毫升水。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及低沸點物質，得255克產物，呈淡黃色。

五、發明說明(82)

此產物之運動粘度在 40°C 為 9356 cSt, 在 100°C 為 225.5 cSt。

例 30:

在裝有滴液漏斗, 冷卻器及攪拌器之 500 毫升玻璃燒瓶中, 加入 4 克乙醛二乙縮醛, 80 克甲苯及 0.04 克三氟化硼·乙醚。此溶液溫度約 15°C。當乙基乙烯醚加入溶液中時, 立即產生熱量, 以冰水浴冷卻反應溶液, 並以反應溶液保持在 25°C 之原則下依約恆定的速率(約 5 厘米³/分鐘)滴入 256 克乙基乙烯醚。滴完後, 將反應混合物移至清洗容器, 依序以 3×100 毫升 3% 重量氫氧化鈉溶液和 3×100 毫升水。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及低沸點物質, 得 252 克產物, 呈淡黃色。

此產物之重量平均分子量為 2079, 而數量平均分子量為 6750。

平均分子量是利用 GPC(膠體滲透透層析), 按下列條件(此條件僅用於本例)測定之:

裝置: 日本 Bunko 工業公司(泵)

Shodex RI SE-61(偵測器)

圓柱: TSK HM+GMH6×2+ G2000H8

溫度: 室溫

溶劑: THF

洗提速率: 1.4 毫升/分鐘

標準物質: 聚苯乙烯

五、發明說明(83)

例 31:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之 500 毫升玻璃燒瓶中，加入 16 克乙醛二乙縮醛，80 克甲苯及 0.16 克三氟化硼·乙醚。此溶液溫度約 15°C。當乙基乙烯醚加入溶液中時，立即產生熱量，以冰水浴冷卻反應溶液，並以反應溶液保持在 25°C 之原則下依約恆定的速率（約 5 厘米³/分鐘）滴入 256 克乙基乙烯醚。滴完後，將反應混合物移至清洗容器，依序以 3×100 毫升 3% 重量氫氧化鈉溶液和 3×100 毫升水。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及低沸點物質，得 262 克產物，呈淡黃色。

此產物之運動粘度在 40°C 為 1746 cSt，在 100°C 為 64.6 cSt。

例 32:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之 500 毫升玻璃燒瓶中，加入 15 克乙醛二乙縮醛，80 克甲苯及 0.15 克三氟化硼·乙醚。此溶液溫度約 15°C。當乙基乙烯醚加入溶液中時，立即產生熱量，以冰水浴冷卻反應溶液，並以反應溶液保持在 25°C 之原則下依約恆定的速率（約 5 厘米³/分鐘）滴入 256 克乙基乙烯醚。滴完後，將反應混合物移至清洗容器，依序以 3×100 毫升 3% 重量氫氧化鈉溶液和 3×100 毫升水。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及低沸點物質，得 260 克產物，呈淡黃色。

此產物之運動粘度在 40°C 為 1903 cSt，在 100°C 為 68.1

五、發明說明(84)

cSt。

例 33:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之500毫升玻璃燒瓶中，加入4克乙醛二乙縮醛，30克甲苯及0.4克 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。此溶液溫度約 10°C 。當乙基乙烯醚加入溶液中時，立即產生熱量，以冰水浴冷卻反應溶液，並以反應溶液保持在 10°C 之原則下依約恆定的速率滴入30克乙基乙烯醚。滴完後，將反應混合物移至清洗容器，依序以 3×15 毫升3%重量氫氧化鈉溶液和 3×15 毫升水。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及低沸點物質，得30.6克產物，呈深黃色。

此產物之運動粘度在 40°C 為21.86cSt，在 100°C 為3.94cSt。

例 34:

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之500毫升玻璃燒瓶中，加入3克乙醛二乙縮醛，30克甲苯及0.18克三氯化鐵。此溶液溫度約 15°C 。當乙基乙烯醚加入溶液中時，立即產生熱量，以冰水浴冷卻反應溶液，並以反應溶液保持在 30°C 之原則下依約恆定的速率滴入30克乙基乙烯醚。滴完後，將反應混合物移至清洗容器，依序以 3×15 毫升3%重量氫氧化鈉溶液和 3×15 毫升水。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及低沸點物質，得29.4克產物，呈深黃色。

五、發明說明(85)

此產物之運動粘度在 40℃ 為 326.7cSt, 在 100℃ 為 25.69cSt。

例 35:

在 1 升壓熱釜(材料為 SUS-316L)中, 加入 100 克乙醛二乙縮醛, 100 克正庚烷, 3.0 克阮來鐳及 3.0 克沸石。在壓熱釜中引入氫氣, 調整氫氣壓力為 10 仟克/厘米²。攪拌約 30 秒後, 釋放壓力。又在壓熱釜中引入 10 仟克/厘米² 氫氣, 攪拌約 30 秒後, 釋放氫氣壓力。又重覆此操作一次後, 於 30 分鐘內, 攪拌並提高氫氣壓力至 30 仟克/厘米², 升溫至 130℃。在 130℃ 進行反應 2 小時 30 分鐘。觀察升溫及降壓時及後之反應。因升溫引起之升壓及因反應引起之降壓均適當地降壓或升壓補償之, 亦即反應時, 氫氣壓力均保持在 30 仟克/厘米²。反應後, 冷卻反應混合物至 20℃, 壓力降為大氣壓。以氣相層析對反應產物做定性及定量分析, 知乙醛二乙縮醛之轉化率為 94.9%, 乙醚選擇率為 68.3%。

例 36:

在 1 升壓熱釜(材料為 SUS-316L)中, 加入 100 克丙醛二乙縮醛, 100 克正辛烷, 6.0 克阮來鐳及 6.0 克沸石。在壓熱釜中引入氫氣。調整氫氣壓力為 10 仟克/厘米²。攪拌約 30 秒後, 釋放壓力。又在壓熱釜中引入 10 仟克/厘米² 氫氣, 攪拌約 30 秒後, 釋放氫氣壓力。又重覆此操作一次後, 於 30 分鐘內, 攪拌並提高氫氣壓力至 30 仟

五、發明說明(86)

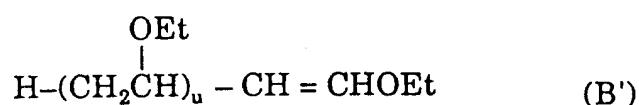
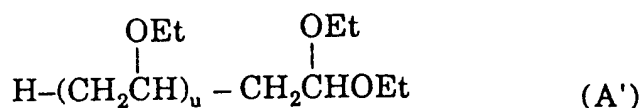
克／厘米²，升溫至130℃。在130℃進行反應1.5小時。觀察升溫及降壓時及後之反應。因升溫引起之升壓及因反應引起之降壓均適當地降壓或升壓補償之，亦即反應時，氫氣壓力均保持在30仟克／厘米²。反應後，冷卻反應混合物至20℃，壓力降為大氣壓。以氣相層析對反應產物做定性及定量分析，知丙醛二乙縮醛之轉化率為97.0%，乙基正丙醚之選擇率為72.0%。

例 37

(1) 物料之製備

在裝有滴液漏斗，冷卻器及攪拌器之5升玻璃燒瓶中，加入1000克甲苯，500克乙醛二乙縮醛及5.0克三氟化硼·乙醚。以滴液漏斗滴入2500克乙基乙烯醚，歷2小時。反應放熱，使反應溶液溫度上升，故以冰水浴保持反應溫度於約25℃。滴完後，繼續攪拌溶液5分鐘。將反應混合物移至清洗容器中，依序以3×1000毫升5%重量氫氧化鈉水溶液及3×1000毫升水洗。在迴轉蒸發器中減壓移除溶劑及未反應原料，可得2833克產物。

此產物之¹H-NMR如圖52所示。由此圖可知此產物具有結構(A')及(B')。其運動粘度在100℃為5.18cSt及在40℃為38.12cSt。

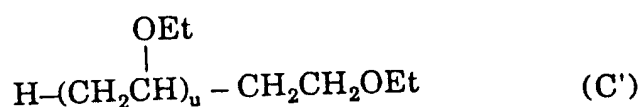


五、發明說明(87)

(A') : (B')之分子數比為 4.5 : 1, U 之平均值為 5.6。

(2) 在 1 升壓熱釜(材料為 SUS-316L)中, 加入 200 克 (1) 中所製之寡聚物, 6.0 克阮來鐮及 6.0 克沸石。在壓熱釜中引入氫氣, 調整氫氣壓力為 10 仟克 / 厘米²。攪拌約 30 秒後, 釋放壓力。又在壓熱釜中引入 10 仟克 / 厘米² 氫氣, 攪拌約 30 秒後, 釋放氫氣壓力。又重覆此操作一次後, 於 30 分鐘內, 攪拌並提高氫氣壓力至 25 仟克 / 厘米², 升溫至 140°C。在 140°C 進行反應 2 小時。觀察升溫及降壓時及後之反應。因升溫引起之升壓及因反應引起之降壓均適當地降壓或升壓補償之, 亦即反應時, 氫氣壓力均保持在 25 仟克 / 厘米²。反應後, 冷卻反應混合物至室溫, 壓力降為大氣壓, 在反應混合物加入 100 毫升己烷。放置 0.5 小時沈澱析出觸媒, 傾析分離反應液體。收集己烷溶液及反應液體, 經濾紙過濾。仿例 39 回收觸媒。在迴轉蒸發器中減壓移除己烷及水等, 得 162 克產物。

此產物之 ¹H-NMR 如圖 53 所示。由此圖可知物料縮醛已轉變成醚化物 (C') :



式中 Et 為乙基。轉化率為 100%。運動粘度在 100°C 為 4.90 cSt, 在 40°C 為 29.50 cSt。前述的乙基乙烯醚寡聚物 (B') 亦已轉變成前述之醚化物 (C')。

五、發明說明(88)

例 38:

在 1 升壓熱釜(材料為 SUS-316L)中，加入 200 克前面例 37(1)所得寡聚物，20 克阮來鐳及 20 克沸石。在壓熱釜中引入氫氣。調整氫氣壓力為 7 仟克/厘米²。攪拌約 30 秒後，釋放壓力。又在壓熱釜中引入 7 仟克/厘米²氫氣，攪拌約 30 秒後，釋放氫氣壓力。又重覆此操作一次後，於 30 分鐘內，攪拌並提高氫氣壓力至 7 仟克/厘米²，升溫至 130℃。在 130℃ 進行反應 2 小時 30 分鐘。觀察升溫及降壓時及後之反應。因升溫引起之升壓及因反應引起之降壓均適當地降壓或升壓補償之，亦即反應時，氫氣壓力均保持在 7 仟克/厘米²。反應後，冷卻反應混合物至室溫，壓力降為大氣壓。過濾反應混合物。在迴轉蒸發器中減壓自溶液中移除水等溶劑，得 160 克產物。

同法，由原料縮醛可得和例 37(2)相同之醚化物，轉化率為 100%。運動粘度在 100℃ 為 4.77cSt，在 40℃ 為 30.27cSt。

例 39:

在例 37(2)所用的壓熱釜中，加入例 37(1)所得的寡聚物，其中亦加有觸媒。得 164 克。同法，由原料縮醛可得和例 37(2)相同的醚化物，轉化率為 100%。運動粘度在 100℃ 為 4.93cSt，在 40℃ 為 29.13cSt。

例 40

五、發明說明(89)

(1) 物料之製備

仿例 37(1) 進行反應，但乙醛量為 450 克，三氟化硼·乙醚量為 4.5 克及乙基乙烯醚量為 2800 克。產量為 3175 克。此產物之結構同例 37(1)。運動粘度在 100°C 為 6.79 cSt，在 40°C 為 59.68 cSt。(A'):(B') 之分子數比為 8:1， $\bar{U}$ 之平均值為 6.8。

(2) 在 1 升壓熱釜(材料為 SUS-316L)中，加入 200 克前面例 (1) 所得寡聚物，10 克阮來鐮及 15 克活性粘土。在壓熱釜中引入氫氣。調整氫氣壓力為 10 仟克/厘米²。攪拌約 30 秒後，釋放壓力。又在壓熱釜中引入 10 仟克/厘米² 氫氣，攪拌約 30 秒後，釋放氫氣壓力。又重覆此操作一次後，於 40 分鐘內，攪拌並提高氫氣壓力至 30 仟克/厘米²，升溫至 150°C。在 130°C 進行反應 1 小時 30 分鐘。觀察升溫及降壓時及後之反應。因升溫引起之升壓及因反應引起之降壓均適當地降壓或升壓補償之，亦即反應時，氫氣壓力均保持在 30 仟克/厘米²。反應後，冷卻反應混合物至室溫，壓力降為大氣壓。過濾反應混合物。在迴轉蒸發器中減壓自溶液中移除水等溶劑，得 158 克。同法，由原料縮醛可得和例 37(2) 相同之醚化物，轉化率為 100%。運動粘度在 100°C 為 7.06 cSt，在 40°C 為 57.32 cSt。

例 41:

在 1 升壓熱釜(材料為 SUS-316L)中，加入 200 克前面

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(90)

例 37(1)所得寡聚物，10克沸石及5.0克 51% 鈦 / 炭(和光純藥公司出品)。在壓熱釜中引入氫氣。調整氫氣壓力為7 仟克 / 厘米²。攪拌約30秒後，釋放壓力。又在壓熱釜中引入7 仟克 / 厘米² 氫氣，攪拌約30秒後，釋放氫氣壓力。又重覆此操作一次後，於30分鐘內，攪拌並提高氫氣壓至7 仟克 / 厘米²，升溫至120℃。在120℃進行反應7 小時。觀察升溫及降壓時及後之反應。因升溫引起之升壓及因反應引起之降壓均適當地降壓或升壓補償之，亦即反應時，氫氣壓力均保持在7 仟克 / 厘米²。反應後，冷卻反應混合物至室溫，壓力降為大氣壓。過濾反應混合物。在迴轉蒸發器中減壓自溶液部分移除水等溶劑，得167.2克。同法，由原料縮醛可得和例 37(2)相同之醚化物，轉化率為100%。運動粘度在100℃為5.28cSt，在40℃為32.93cSt。

例 42:

在1 升壓熱釜(材料為SUS-316L)中，加入200克前面例 37(1)所得寡聚物，20克沸石及20克5% 鈦 / 炭(和光純藥公司出品)。在壓熱釜中引入氫氣。調整氫氣壓力為30 仟克 / 厘米²。攪拌約30秒後，釋放壓力。又在壓熱釜中引入30 仟克 / 厘米² 氫氣，攪拌約30秒後，釋放氫氣壓力。又重覆此操作一次後，於30分鐘內，攪拌並提高氫氣壓力至30 仟克 / 厘米²，升溫至130℃。在130℃進行反應1 小時30分鐘。觀察升溫及降壓時及後之反應

五、發明說明(91)

。因升溫引起之升壓及因反應引起之降壓均適當地降壓或升壓補償之，亦即反應時，氫氣壓力均保持在30仟克／厘米²。反應後，冷卻反應混合物至室溫，壓力降為大氣壓。過濾反應混合物。在迴轉蒸發器中減壓自溶液中移除溶液部分中之水等溶劑，得156克。同法，由原料縮醛，可得和例37(2)相同之醚化物，轉化率為100%。運動粘度在100℃為5.18cSt，在40℃為31.53cSt。

例43：

在2升壓熱釜(由SUS-316L材料製)中，加15克鎳-砂藻土及350克己烷。以氫氣置換壓熱釜內的空氣後，引入30仟克／厘米²之氫氣。在30分鐘內，攪拌並升溫至150℃，活化處理處理30分鐘。冷卻後，在壓熱釜中加入300克前面例37(1)所得寡聚物及15克沸石。在壓熱釜中引入氫氣。調整氫氣壓力為30仟克／厘米²。攪拌約30秒後，釋放壓力。又在壓熱釜中引入30仟克／厘米²氫氣，攪拌約30秒後，釋放氫氣壓力。又重覆此操作一次後，於30分鐘內，攪拌並提高氫氣壓力至30仟克／厘米²，升溫至130℃。在130℃進行反應1小時30分鐘。觀察升溫及降壓時及後之反應。因升溫引起之升壓及因反應引起之降壓均適當地降壓或升壓補償之，亦即反應時，氫氣壓力均保持在30仟克／厘米²。反應後，冷卻反應混合物至室溫，壓力降為大氣壓。過濾反應混合物。在迴轉蒸發器中減壓，自溶液部分移除水等溶劑，得240克。

和例37一樣，原料縮醛之轉化率為100%。在100℃運動粘度為5.38cSt，在40℃為33.12cSt。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

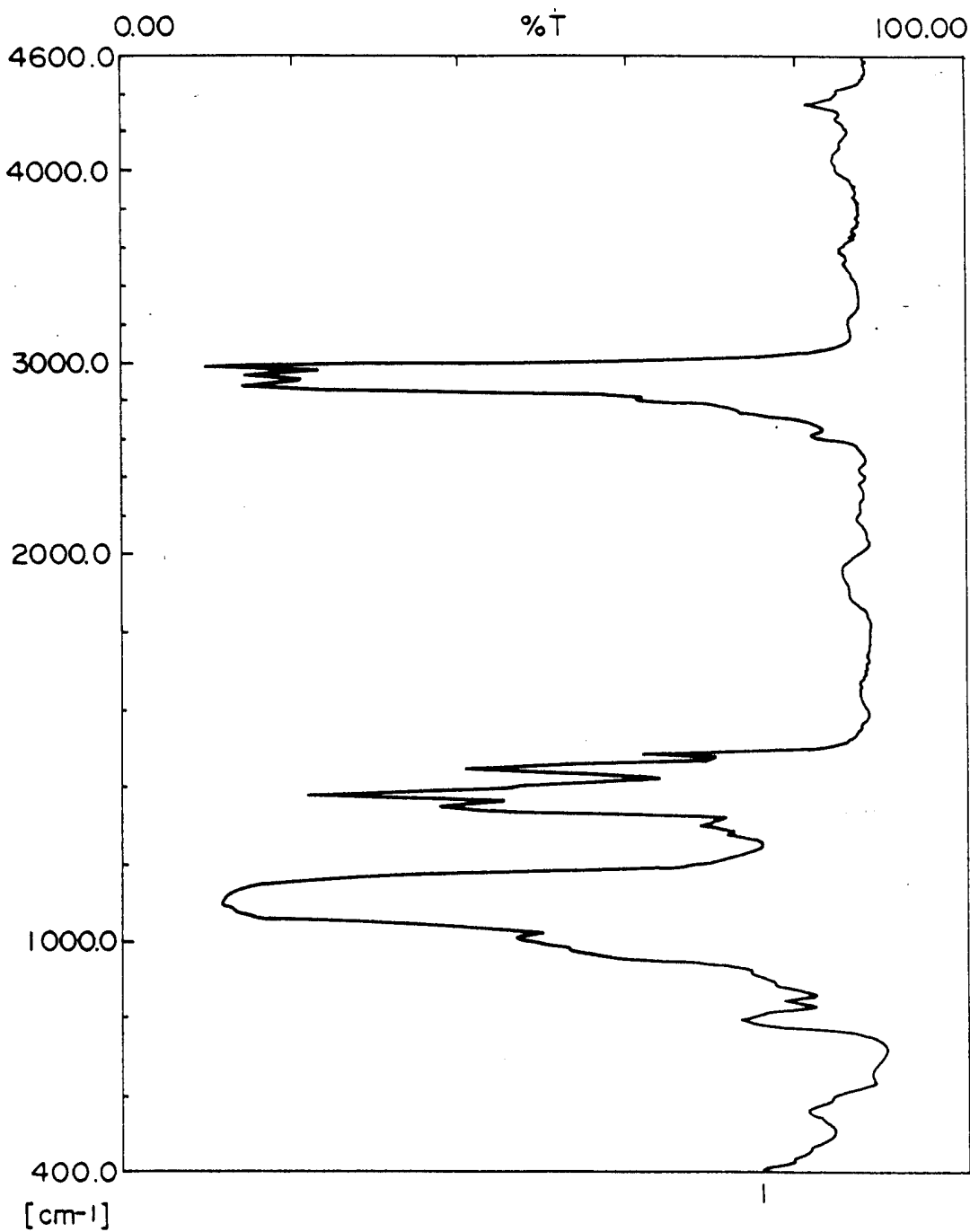
裝

訂

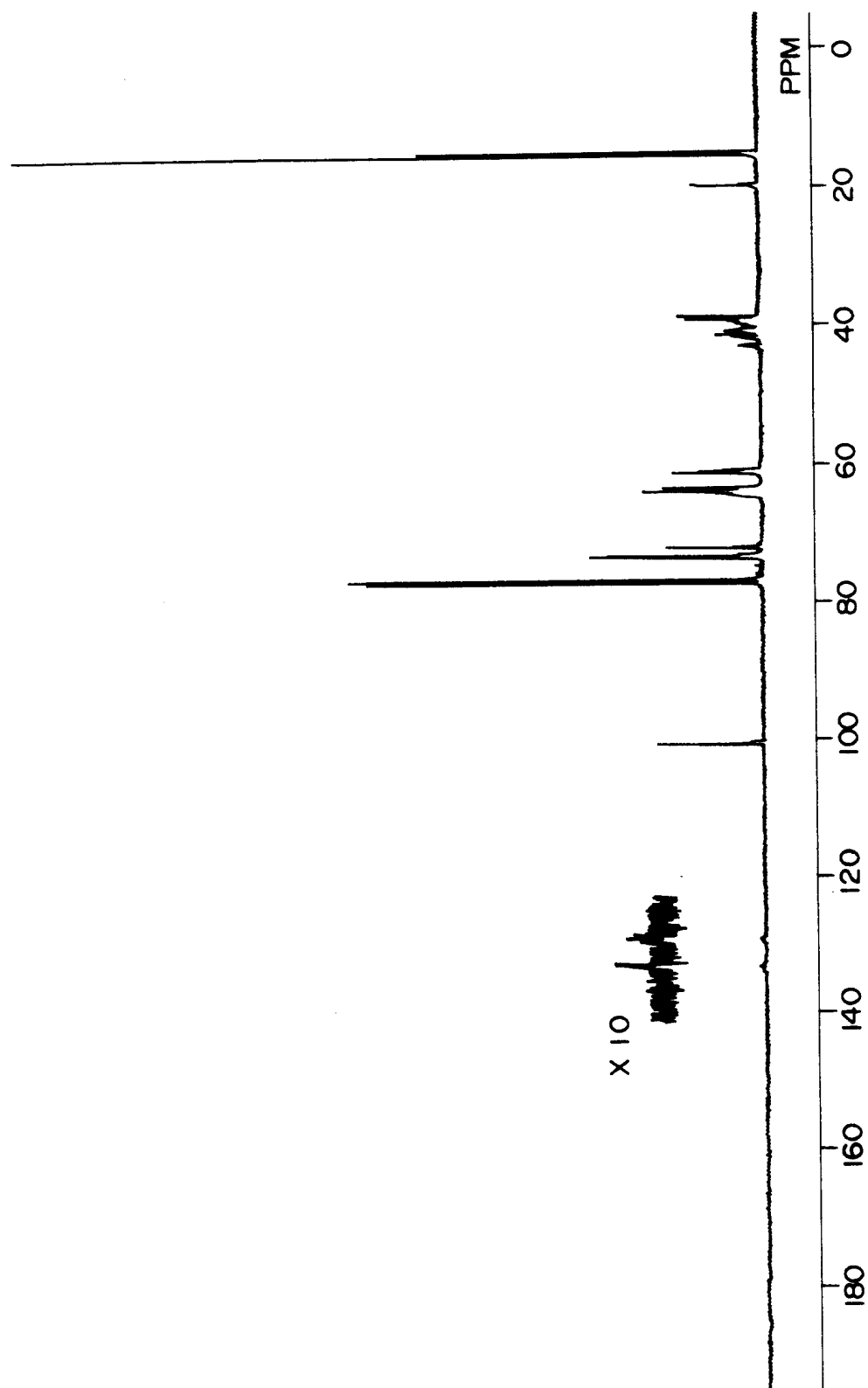
284676 0555

931-0946A DIV1

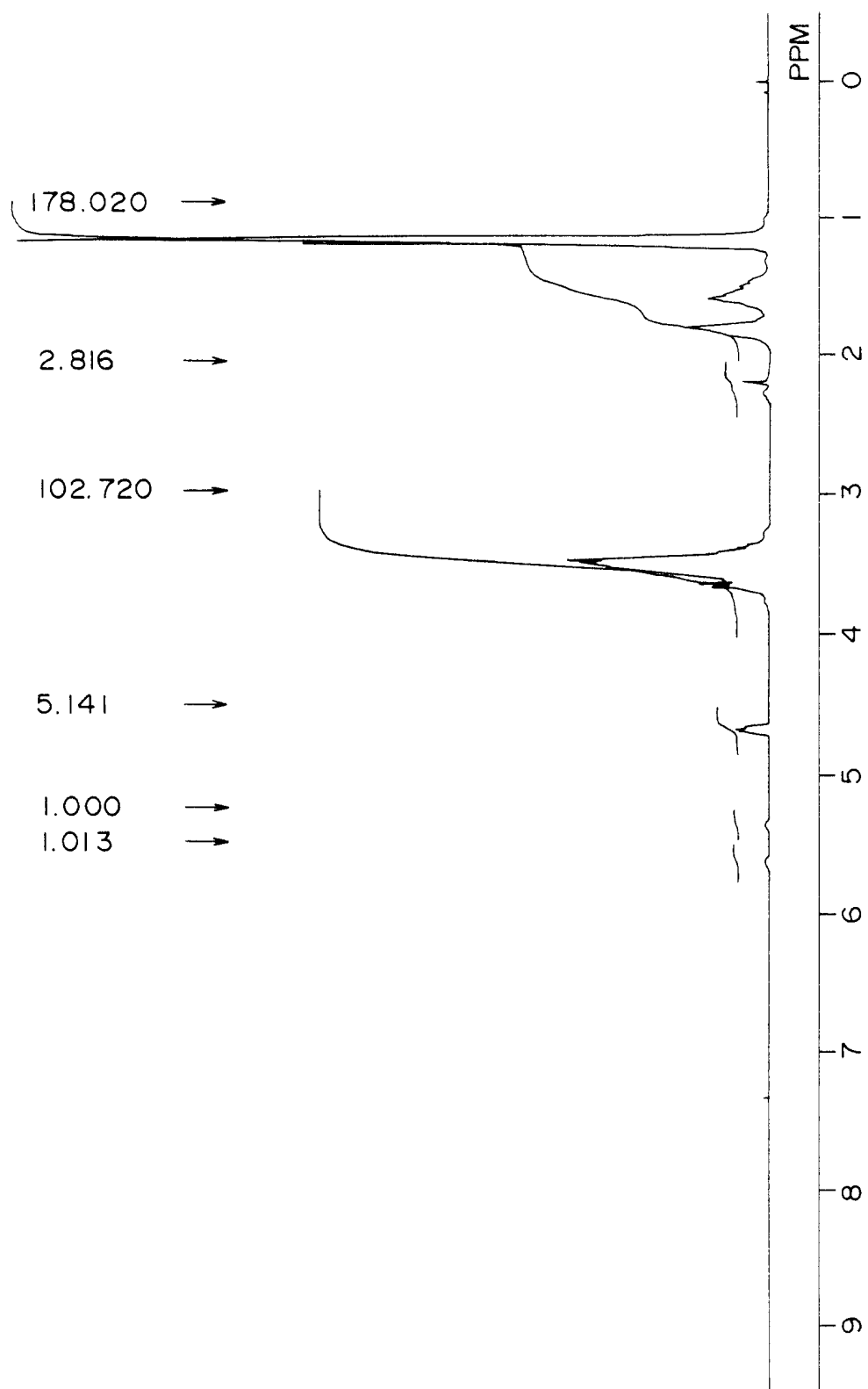
第1圖



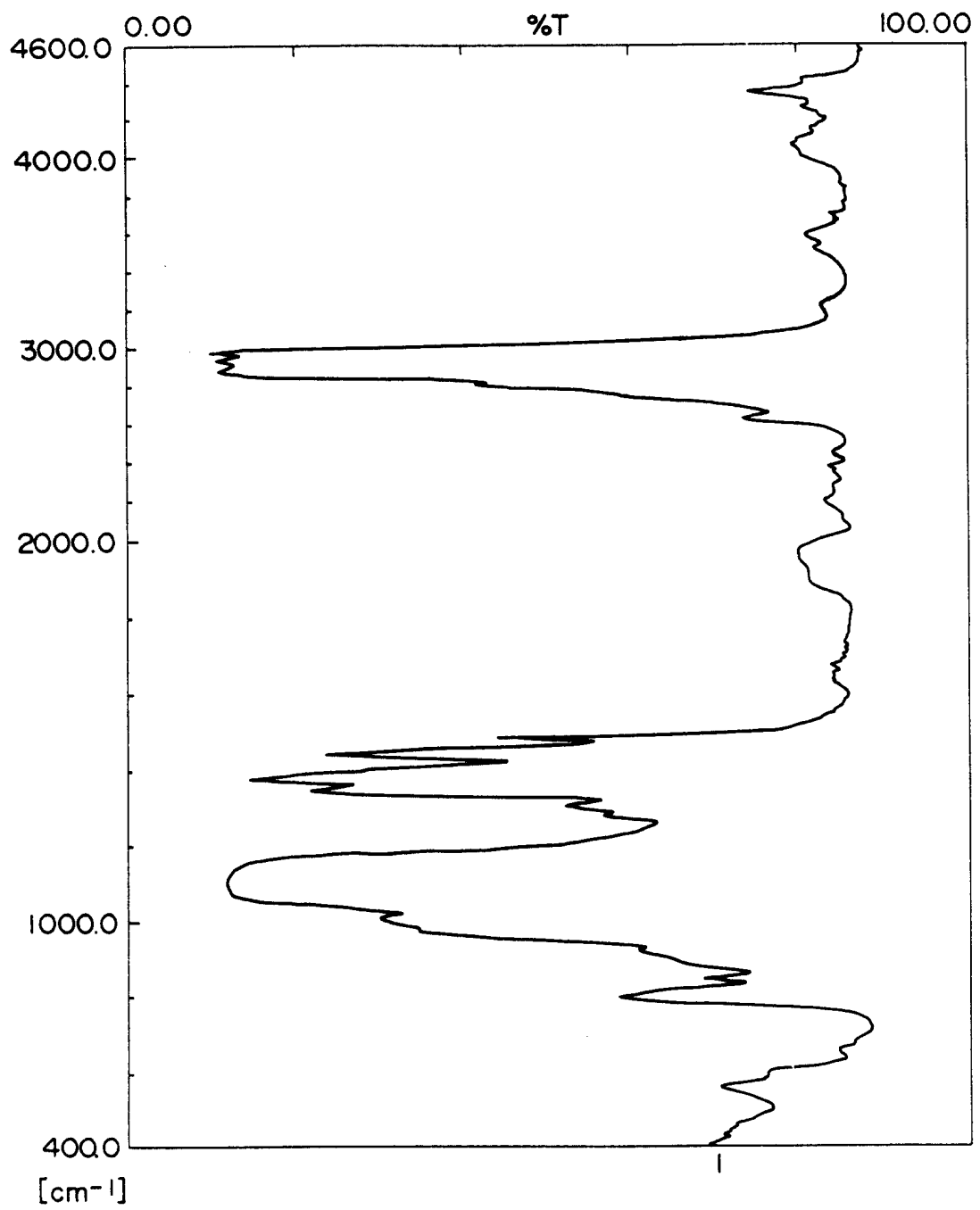
第2圖



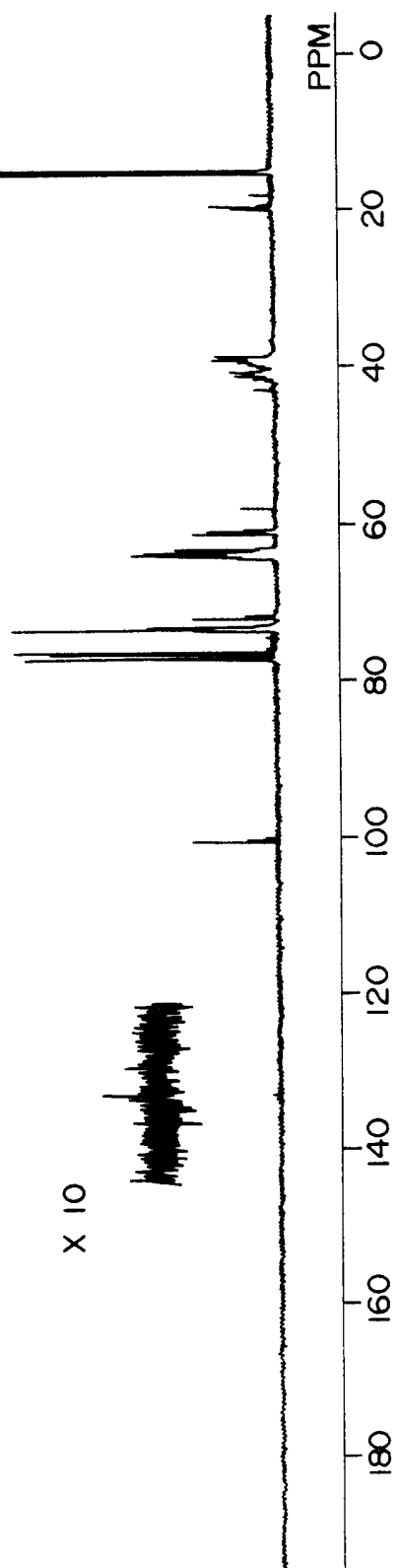
第3圖



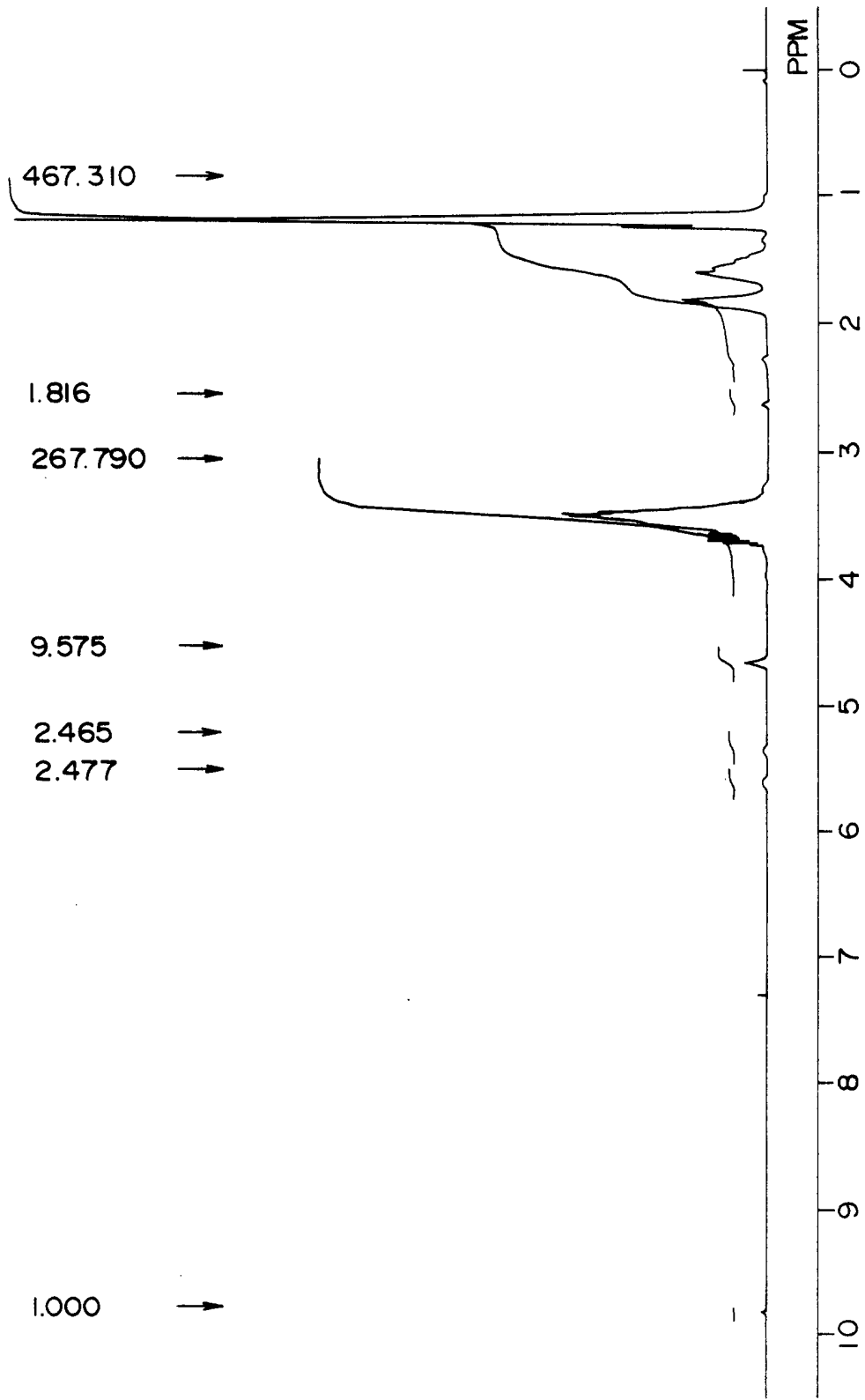
第4圖



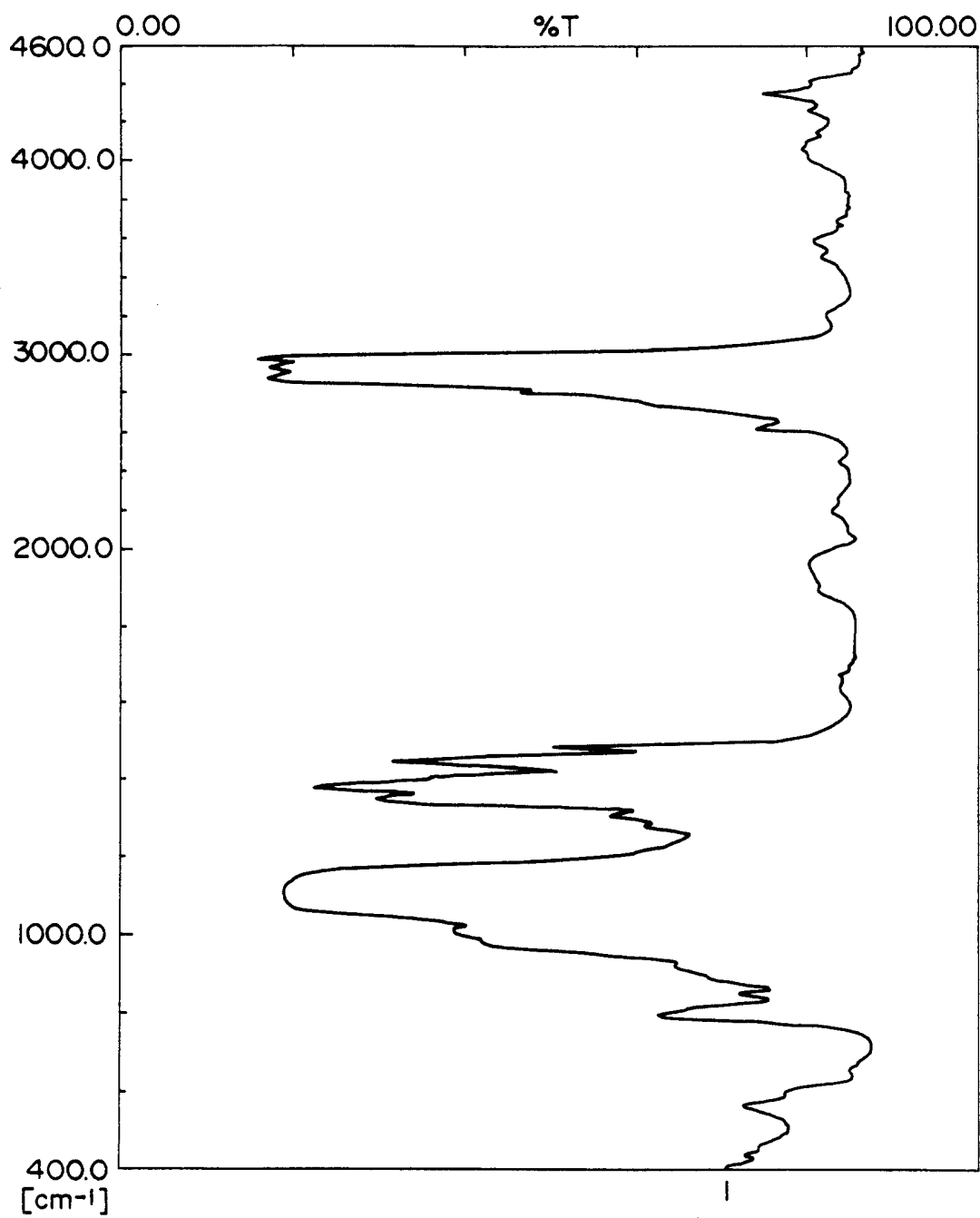
第5圖



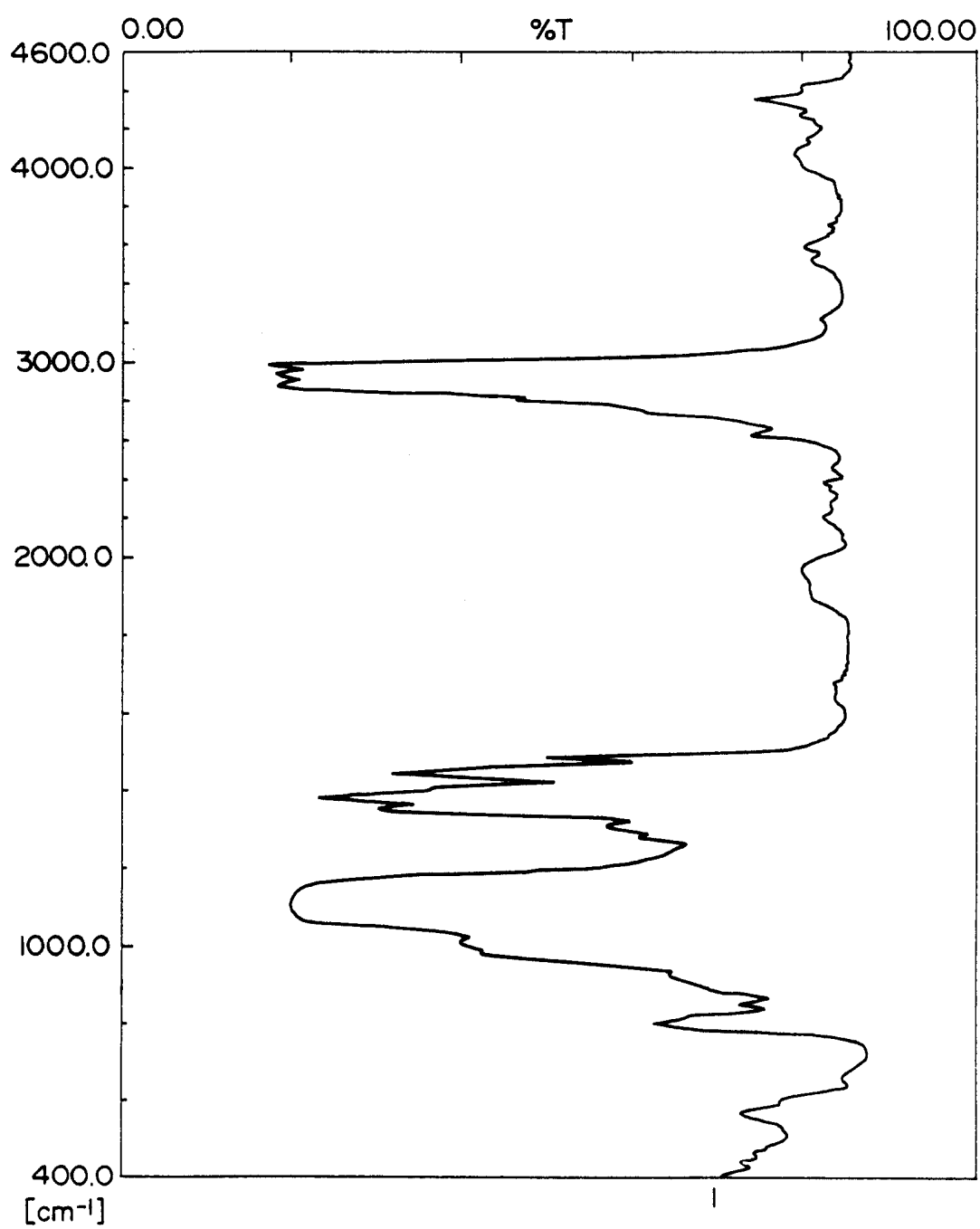
第6圖



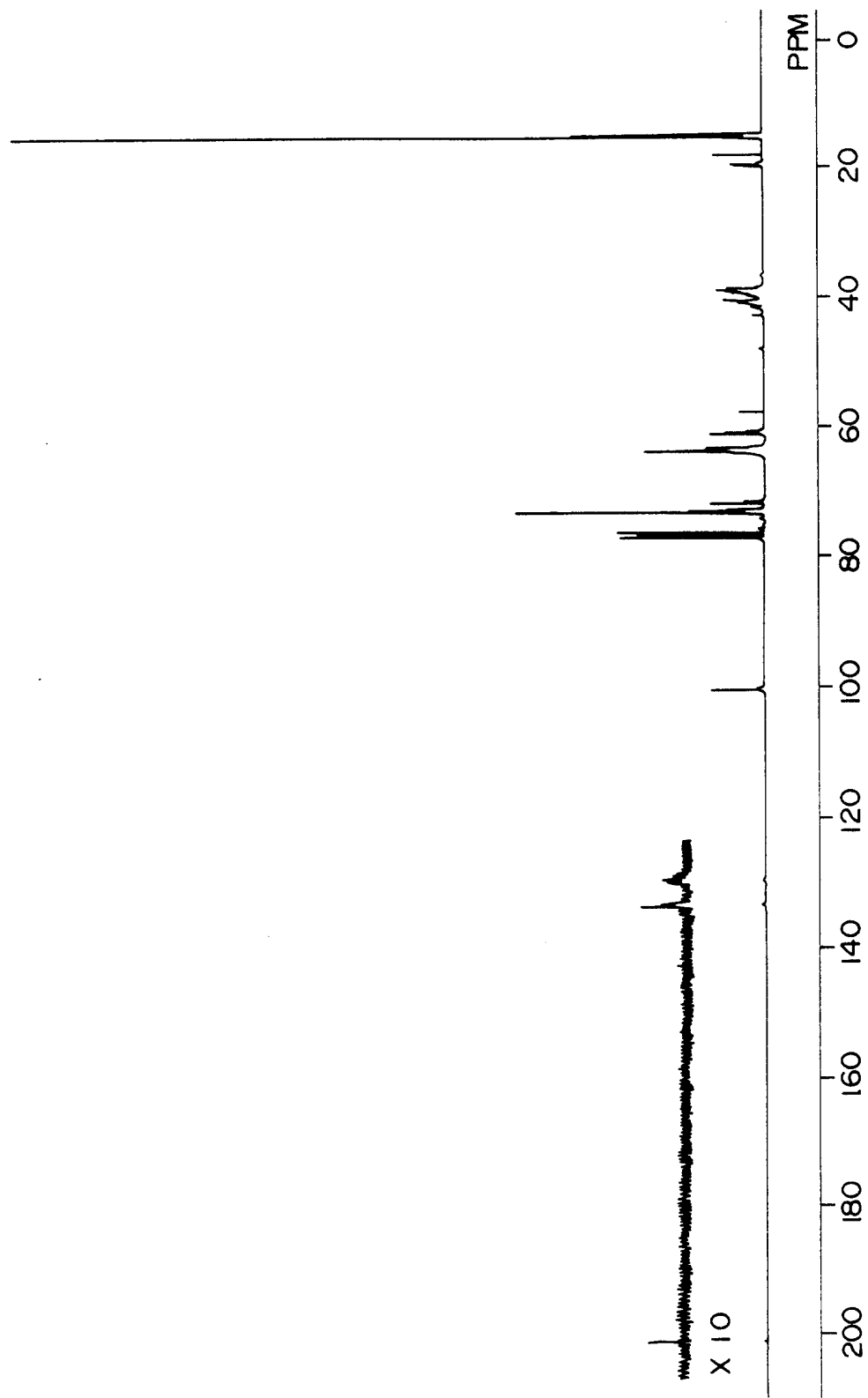
第7圖



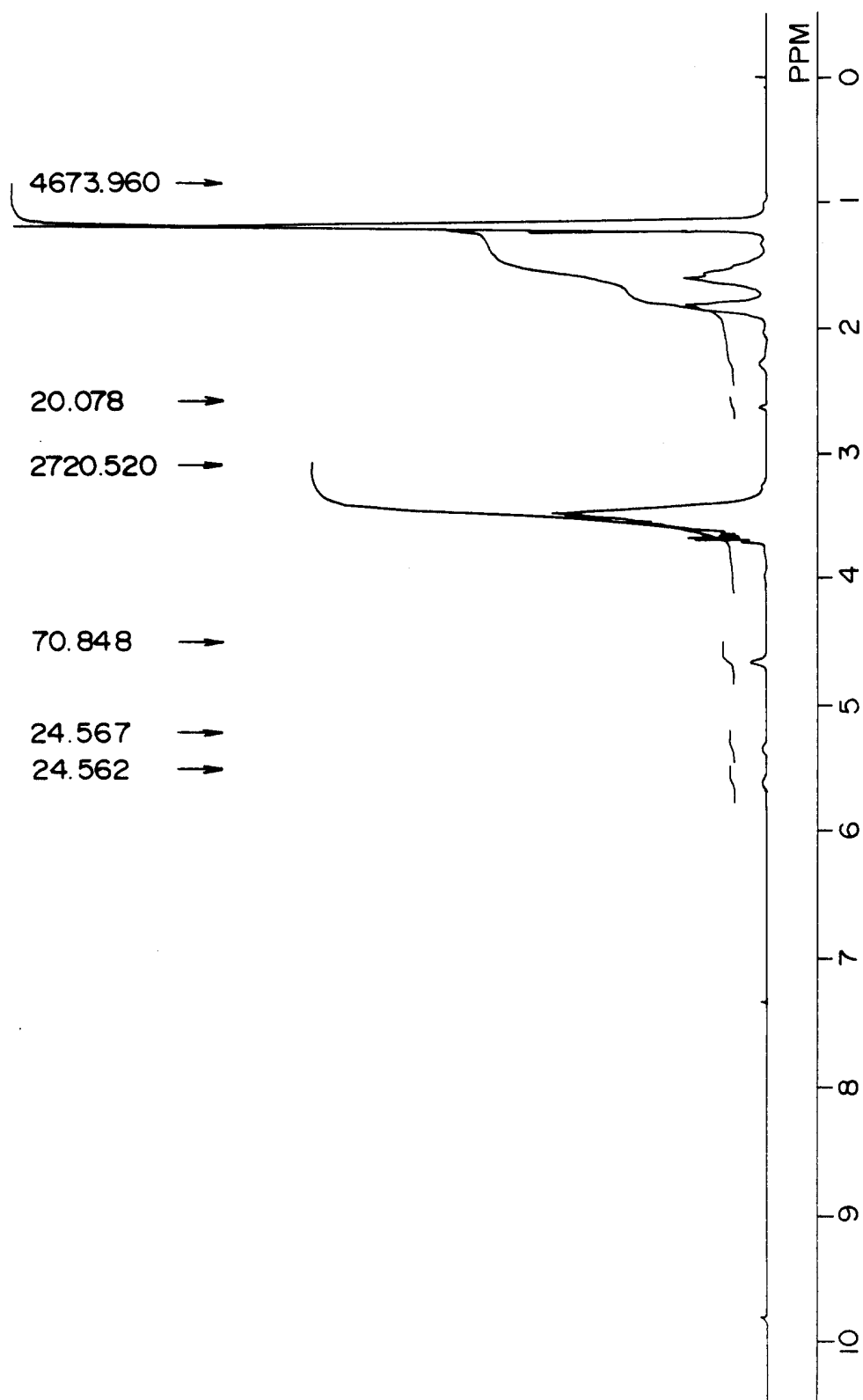
第8圖



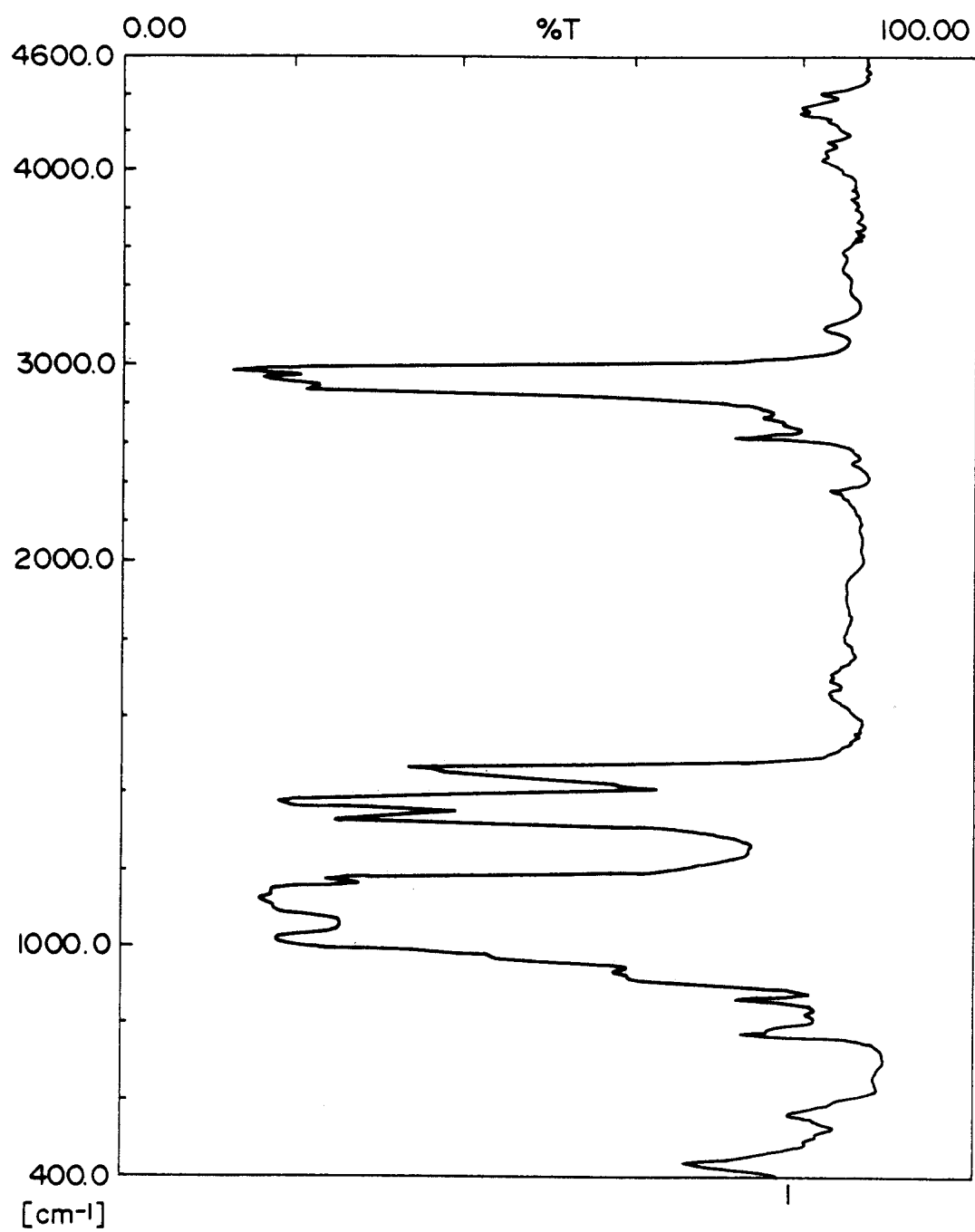
第9圖



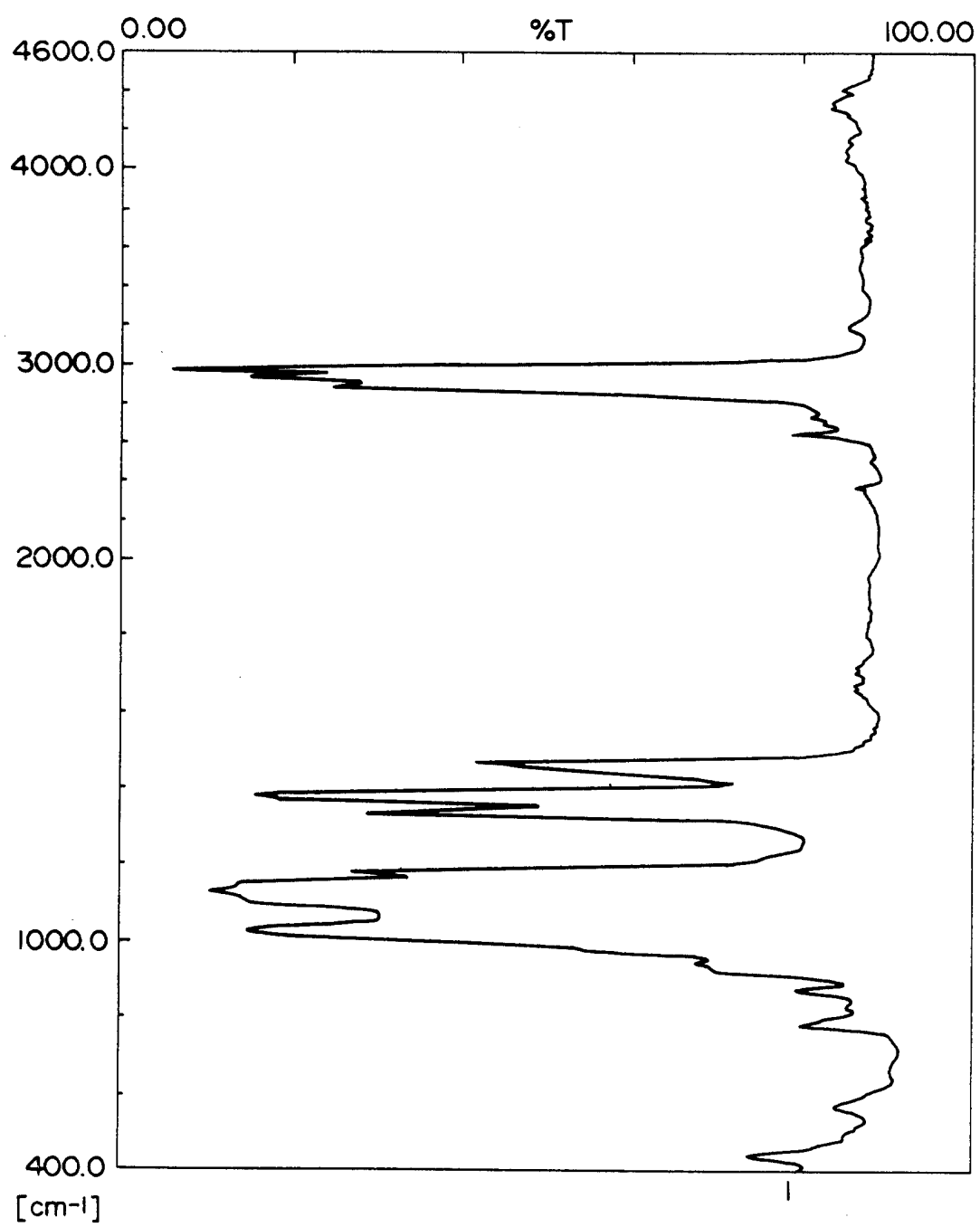
第10圖



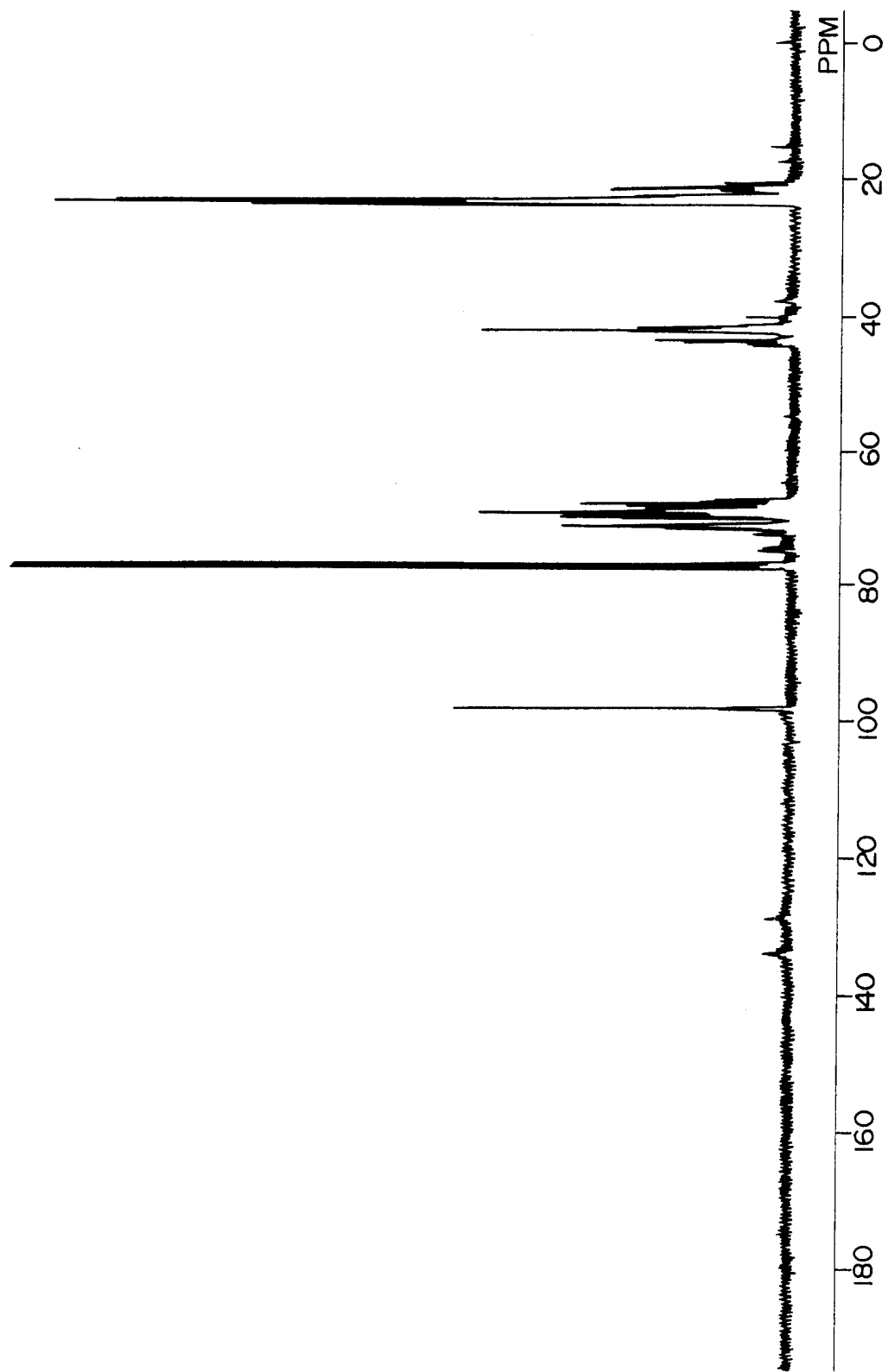
第11圖



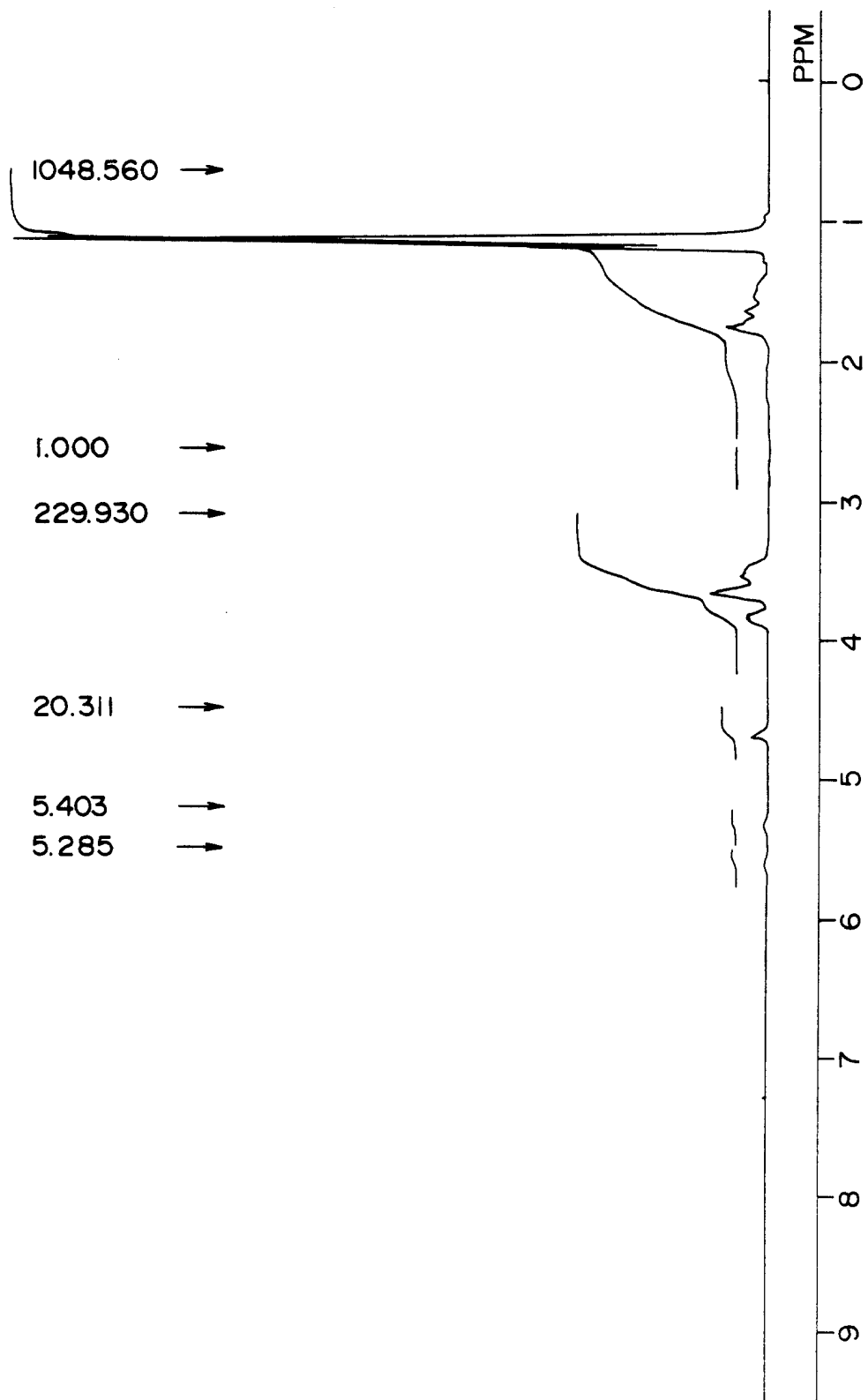
第12圖



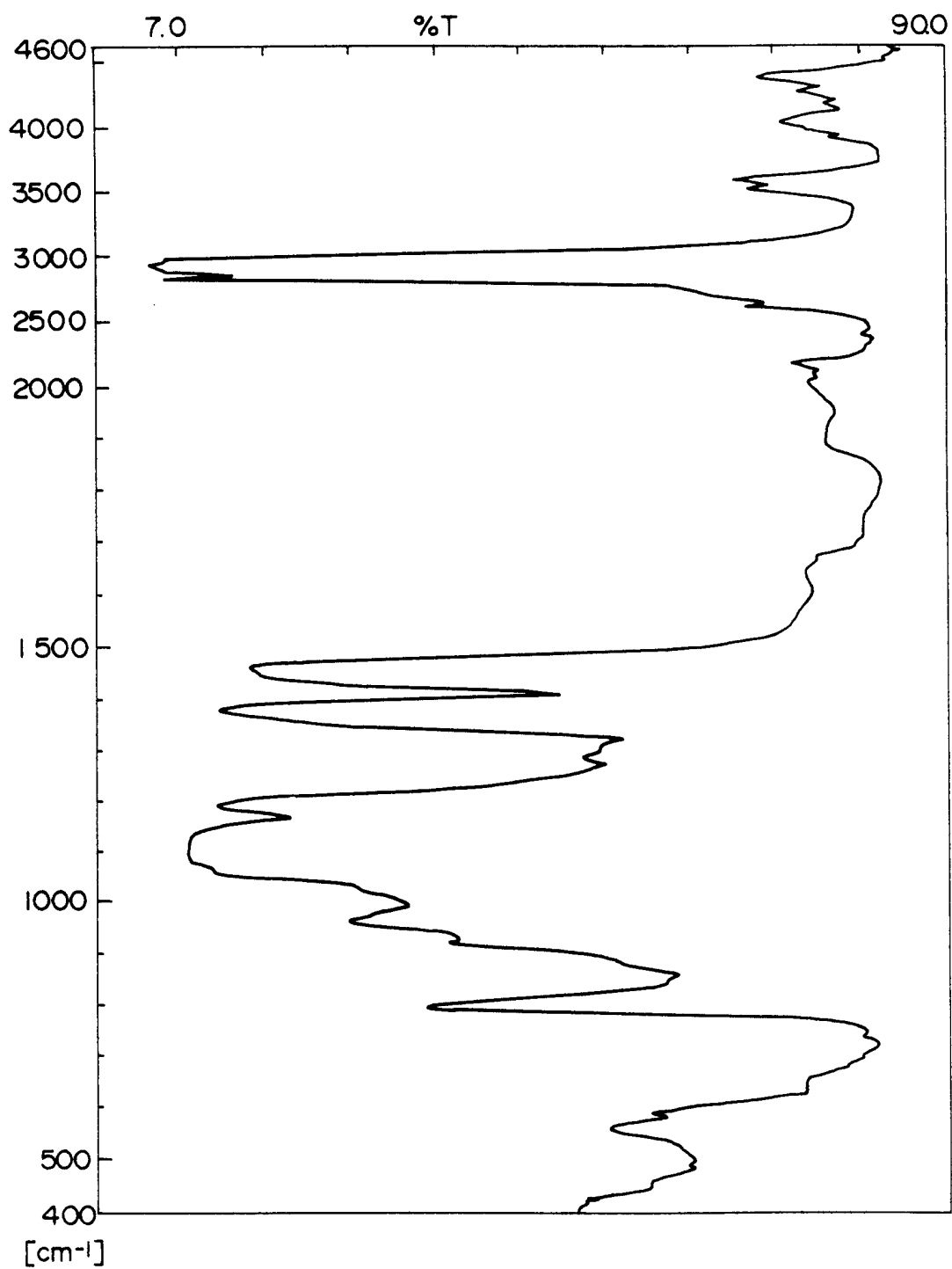
第13圖



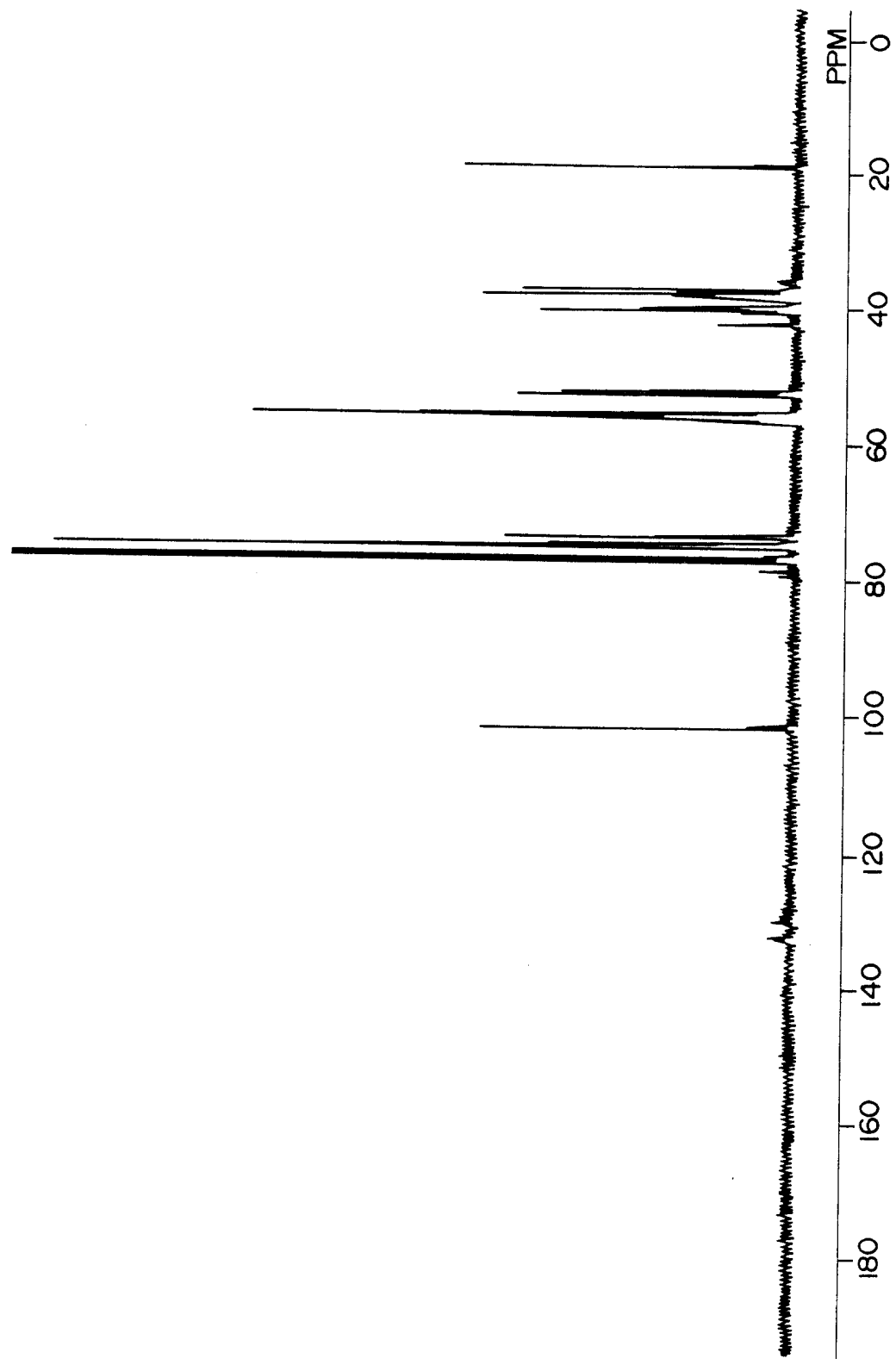
第14圖



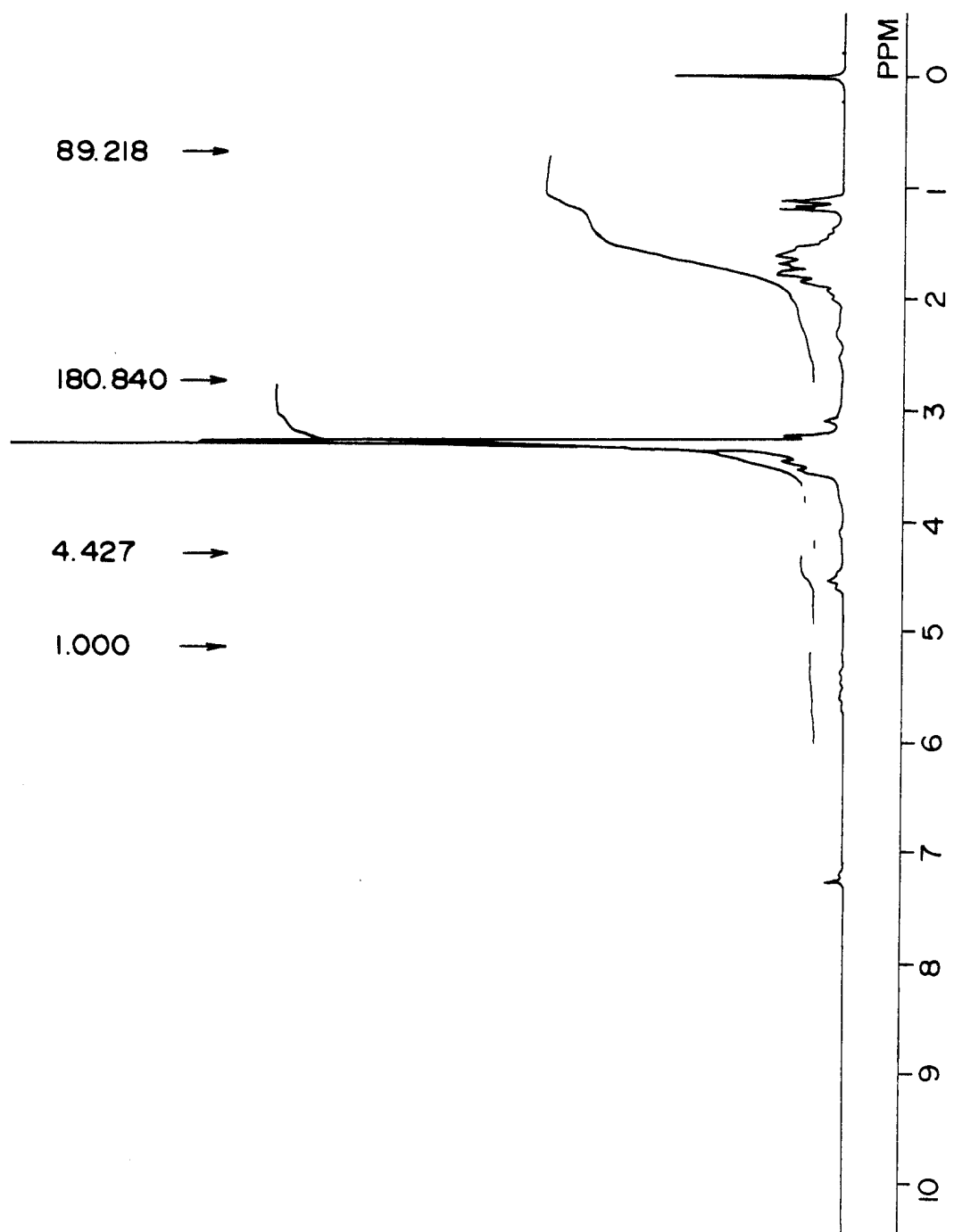
第15圖



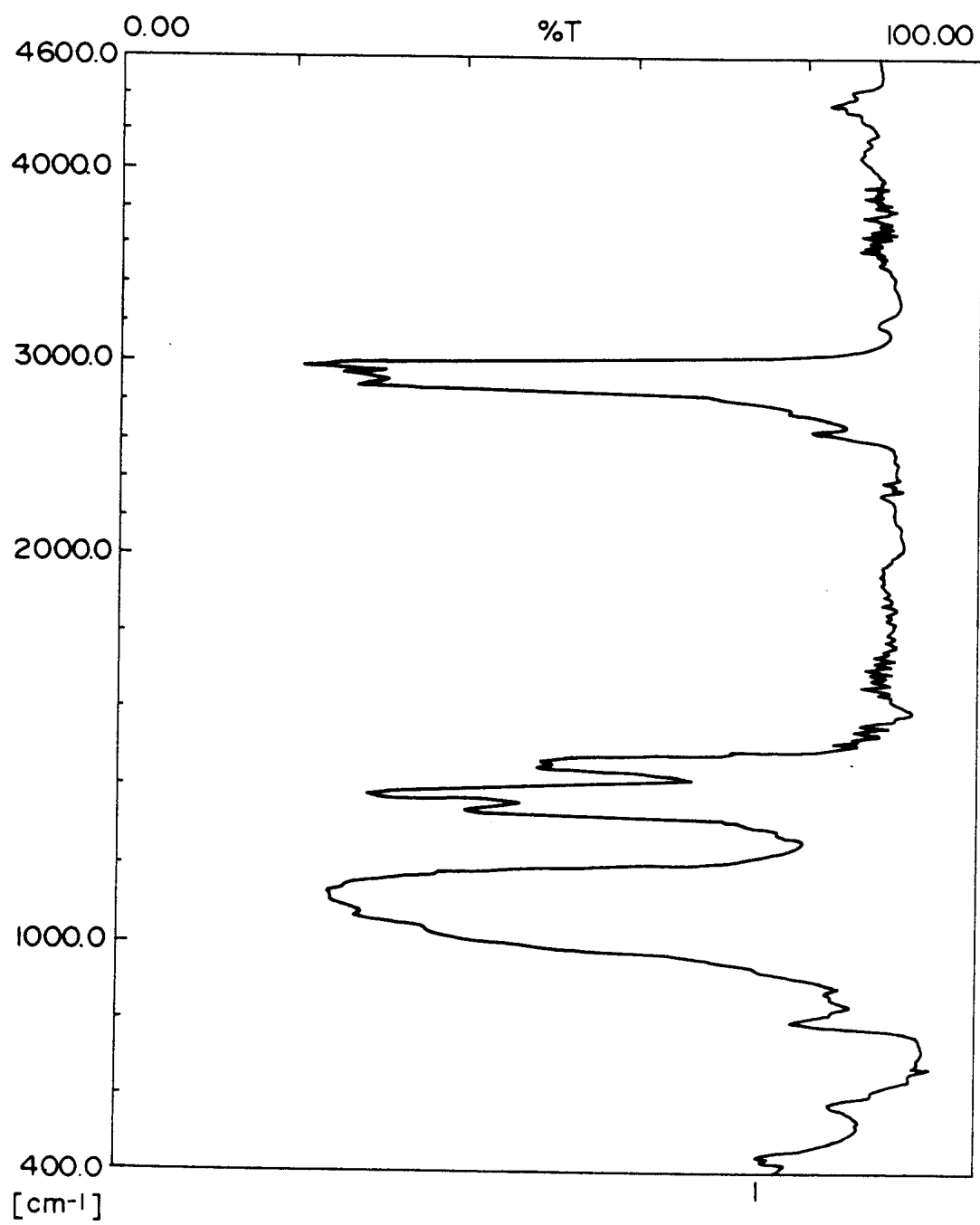
第16圖



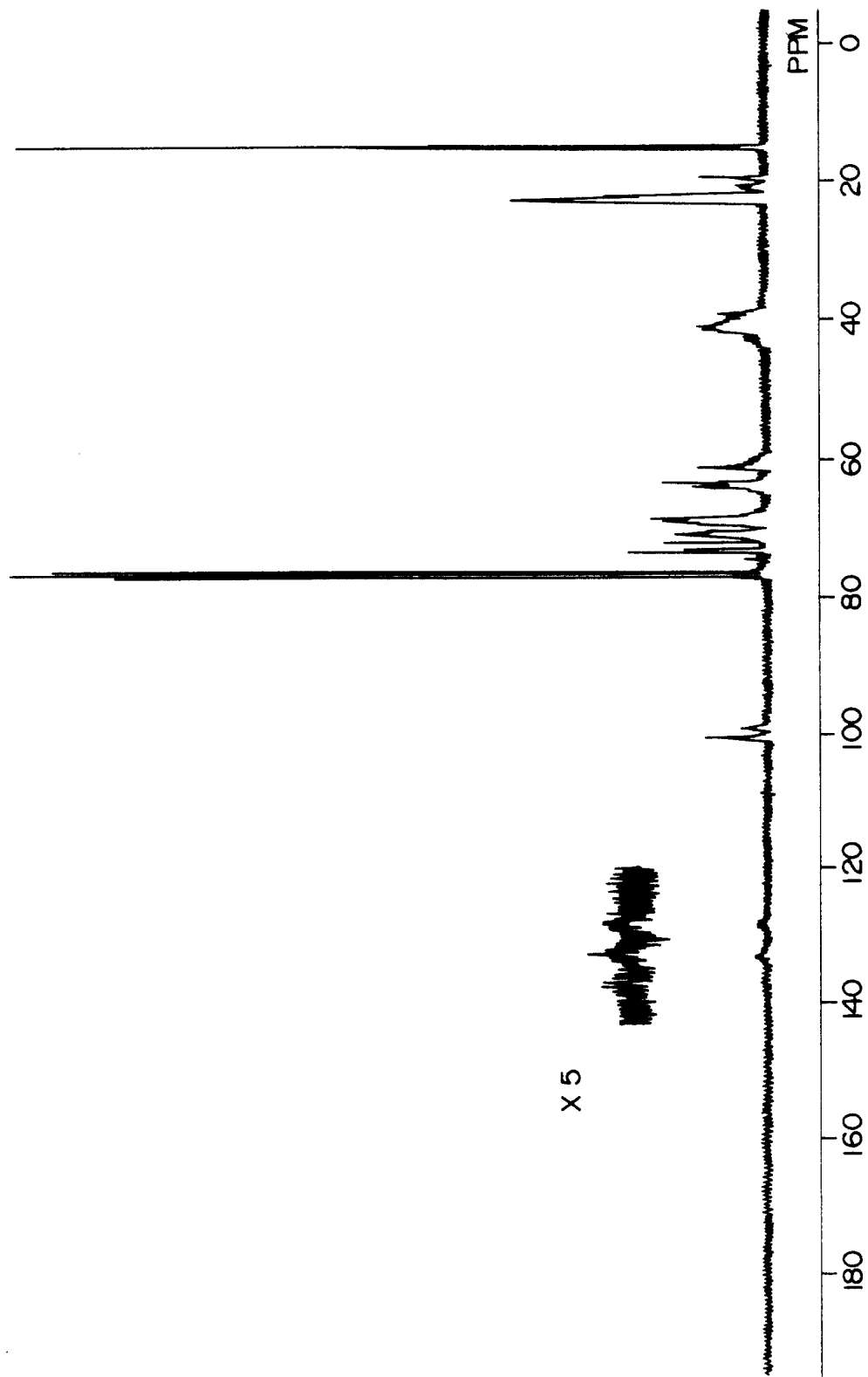
第17圖



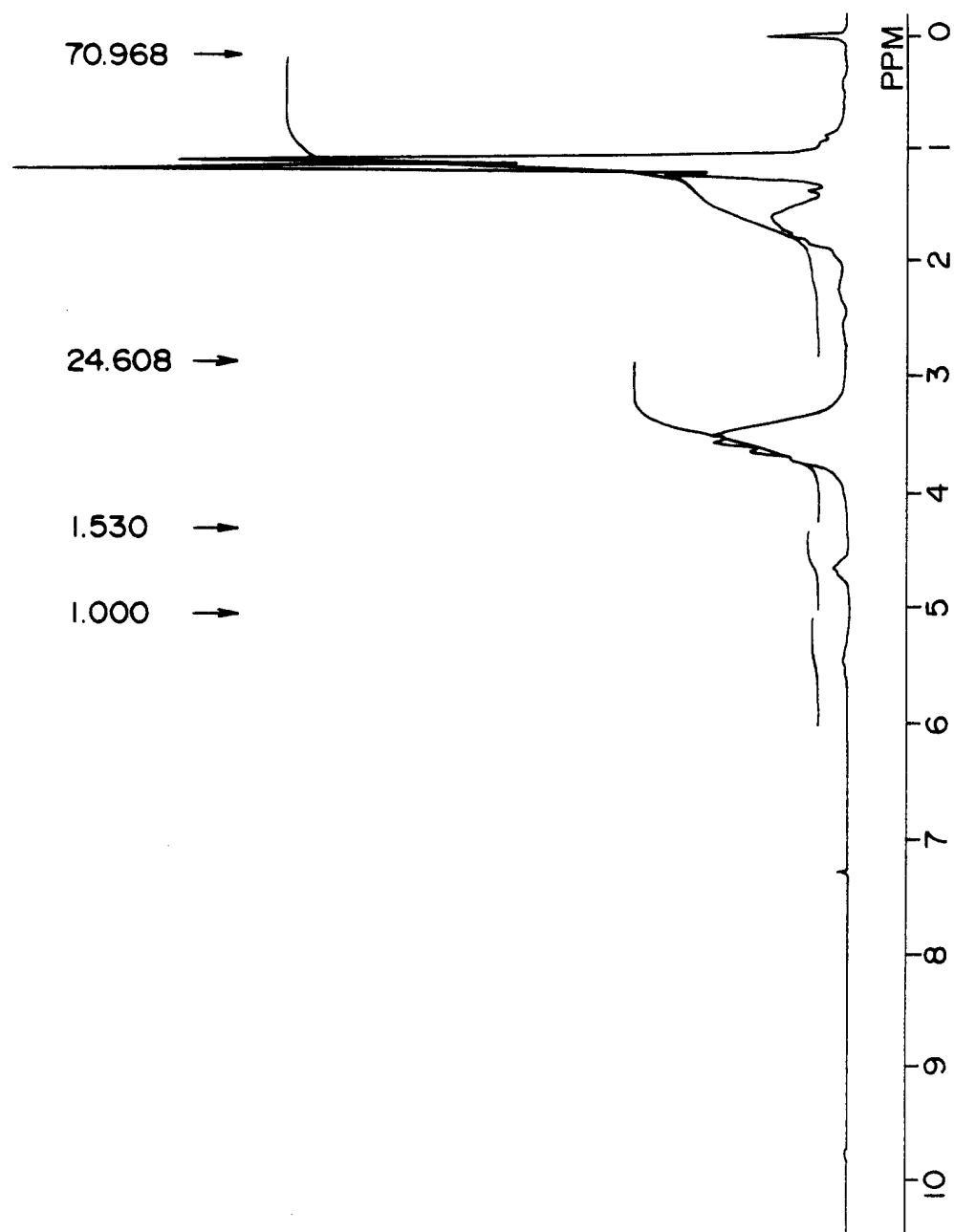
第18圖



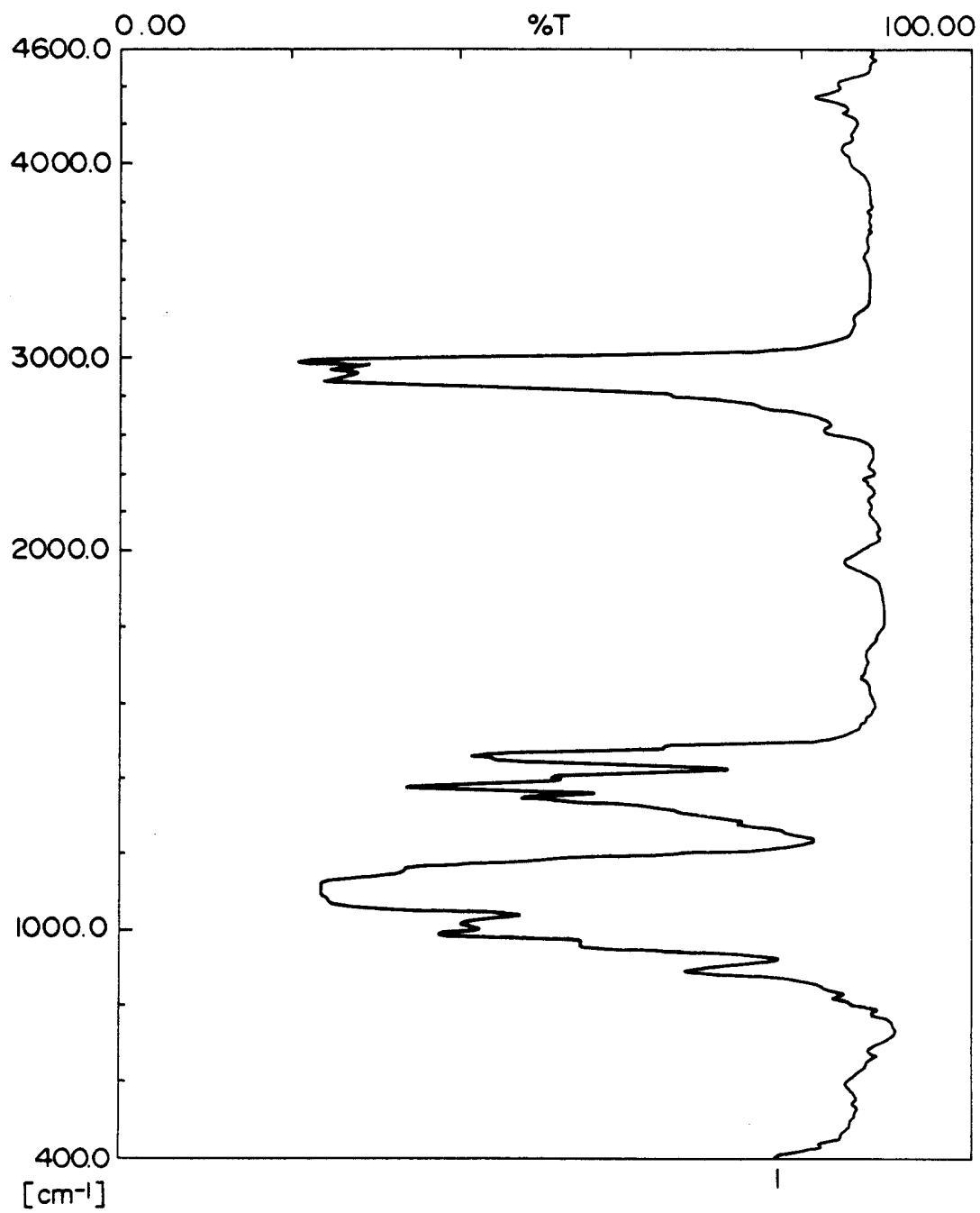
第19圖



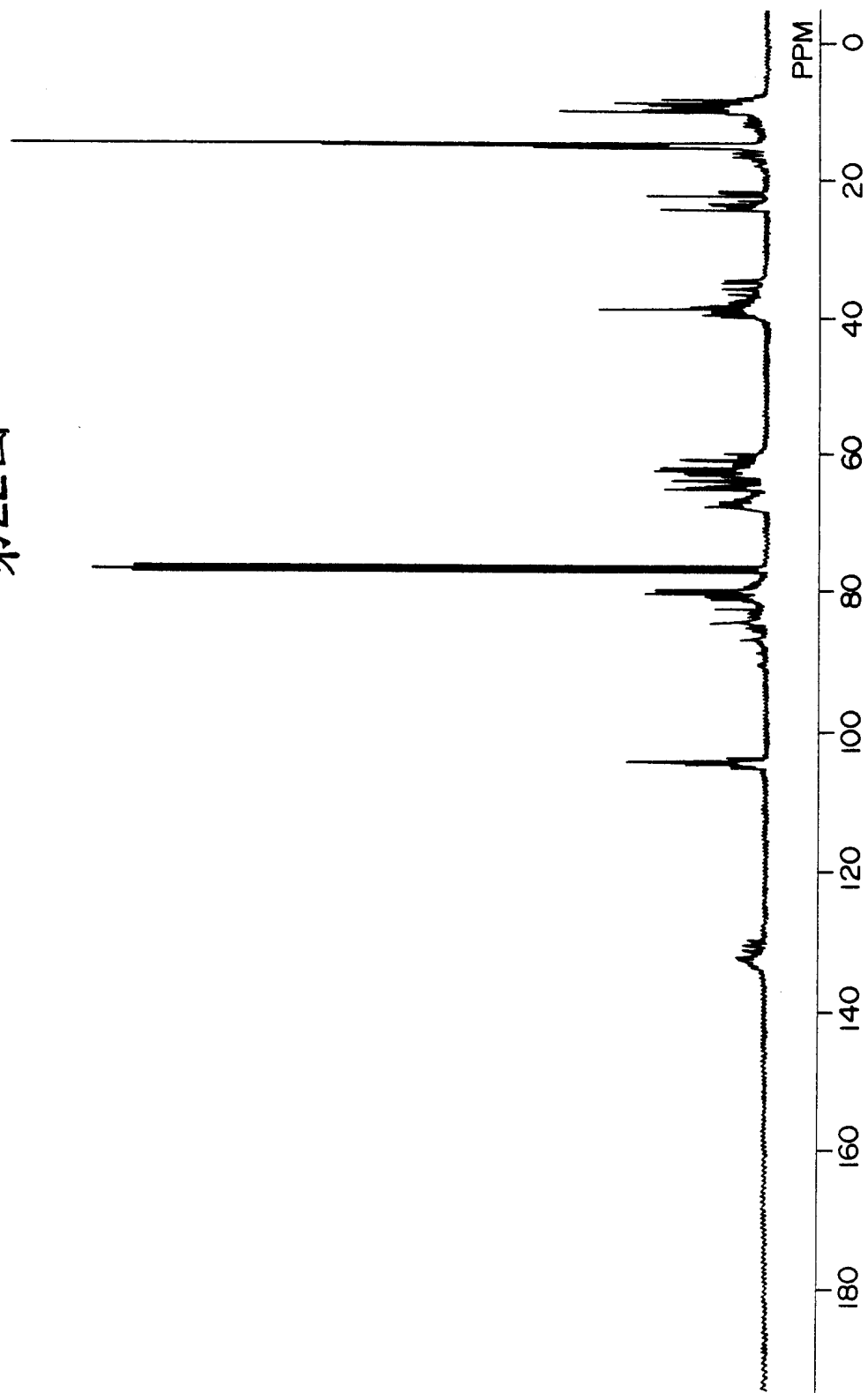
第20圖



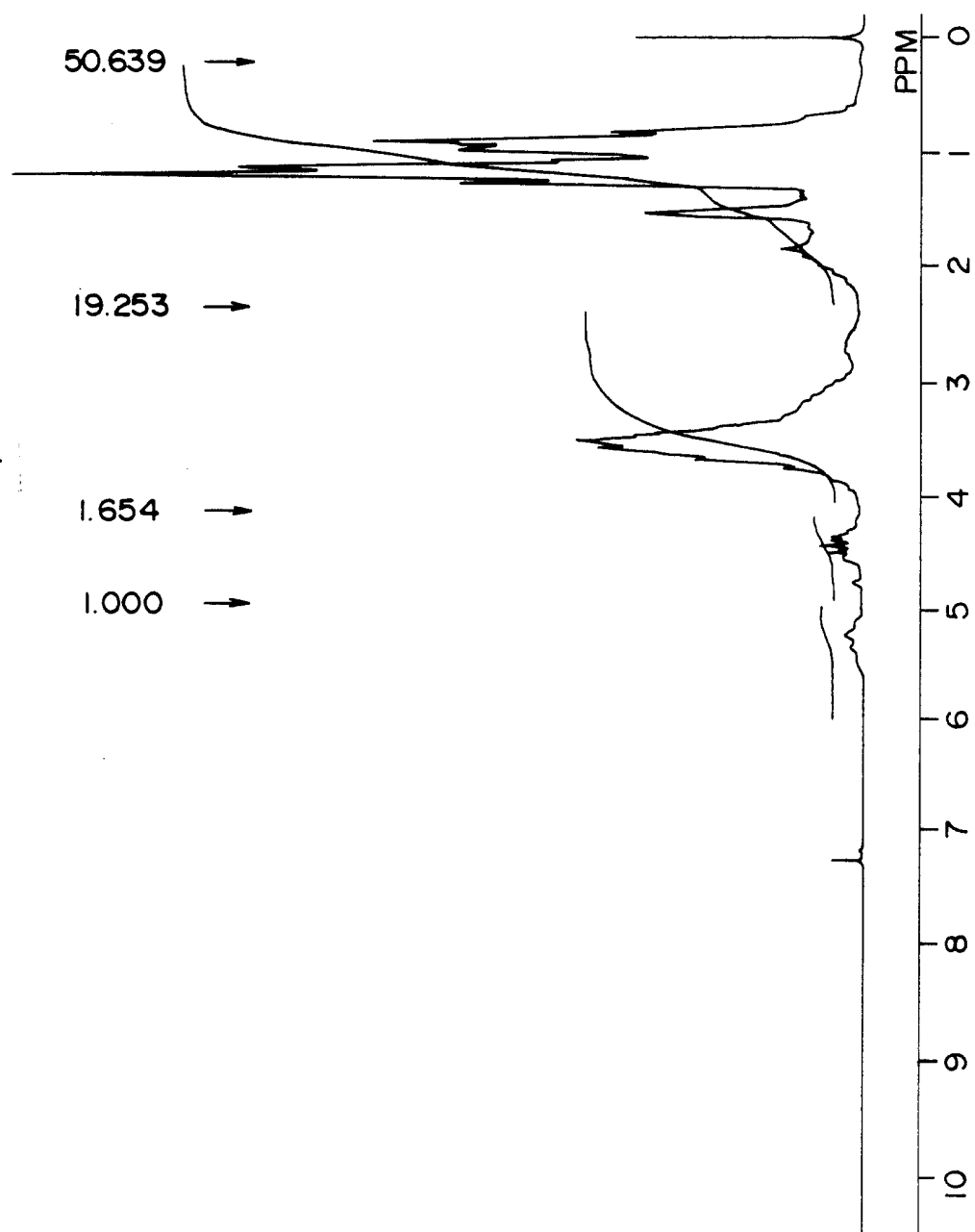
第21圖



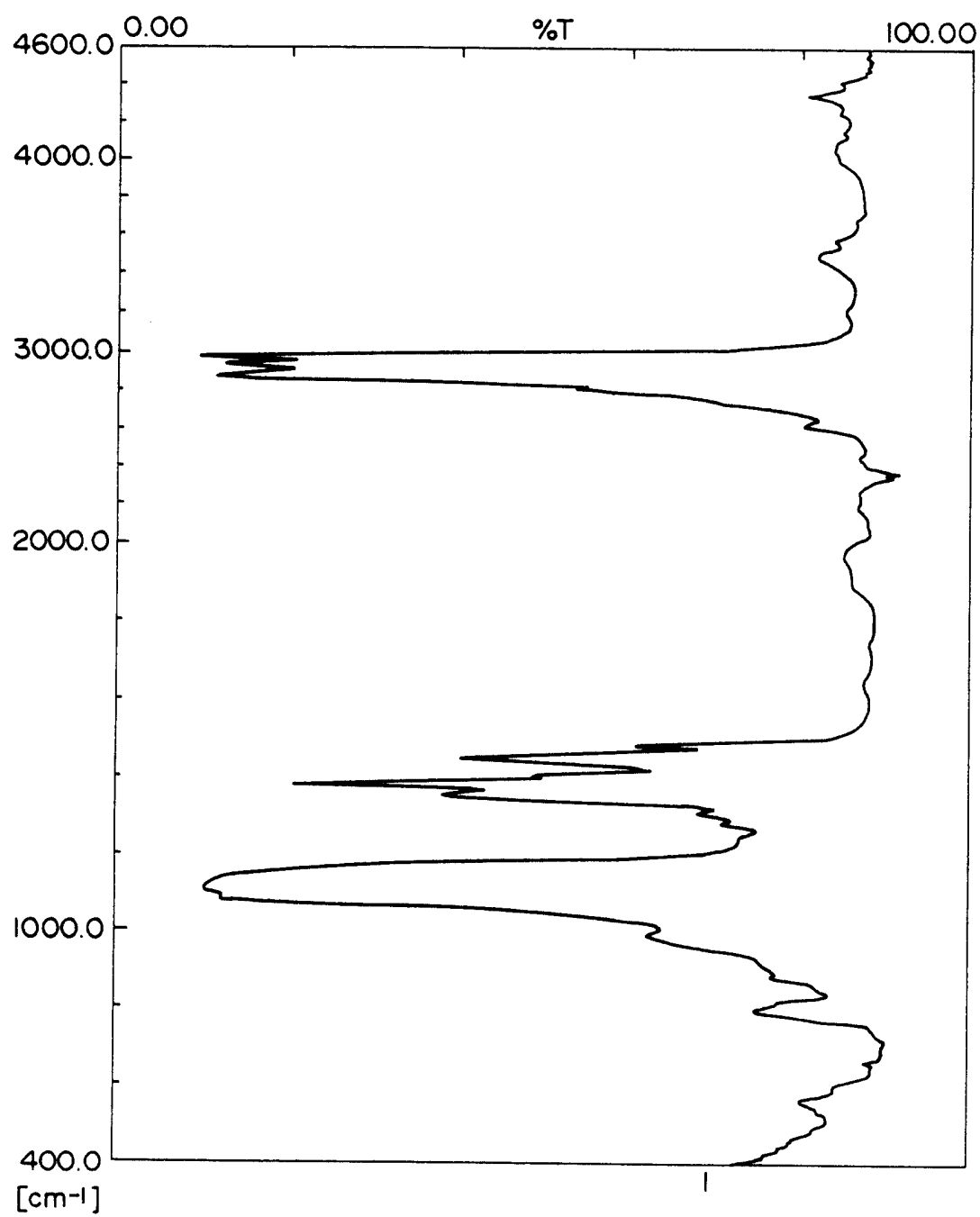
第22圖



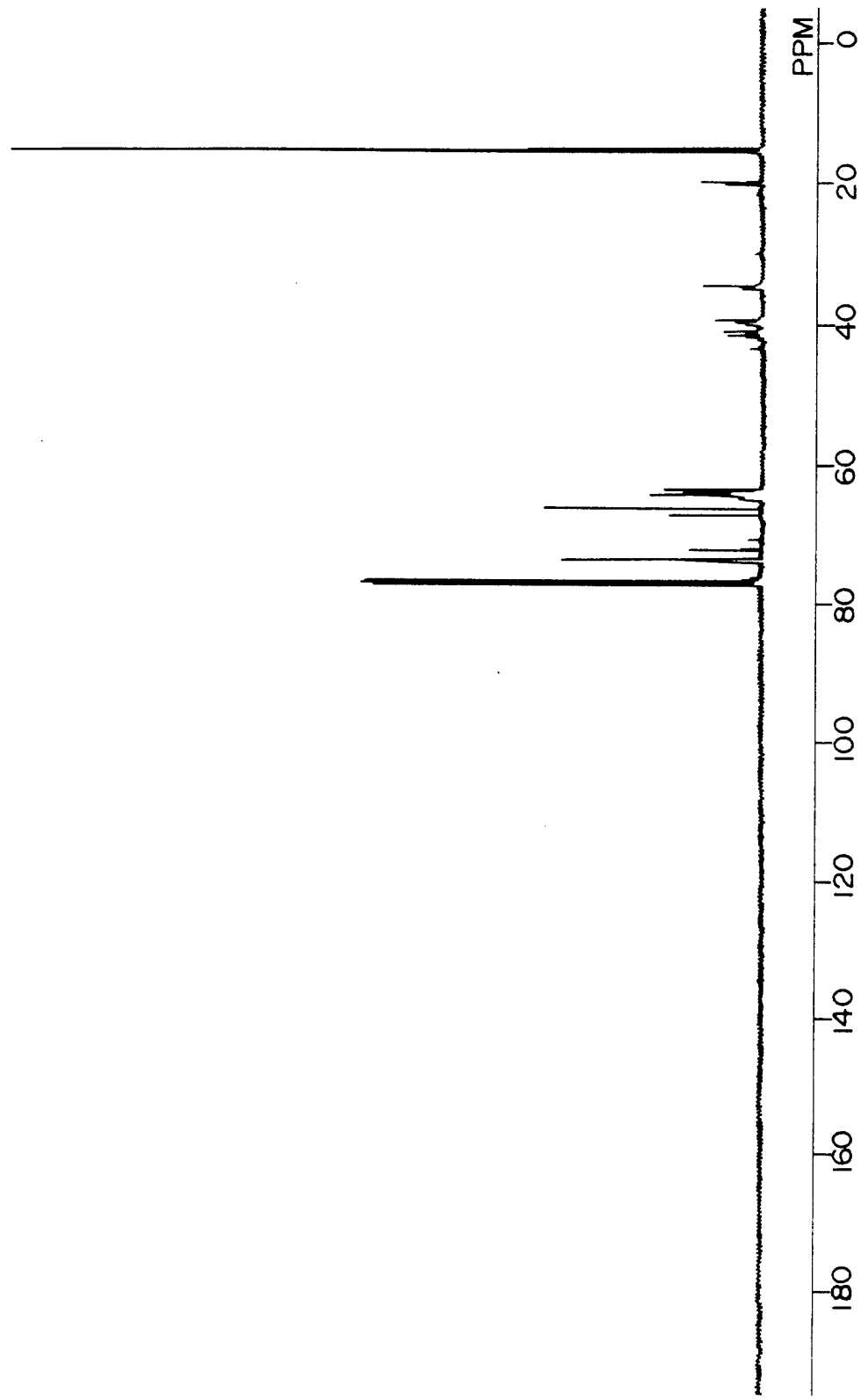
第23圖



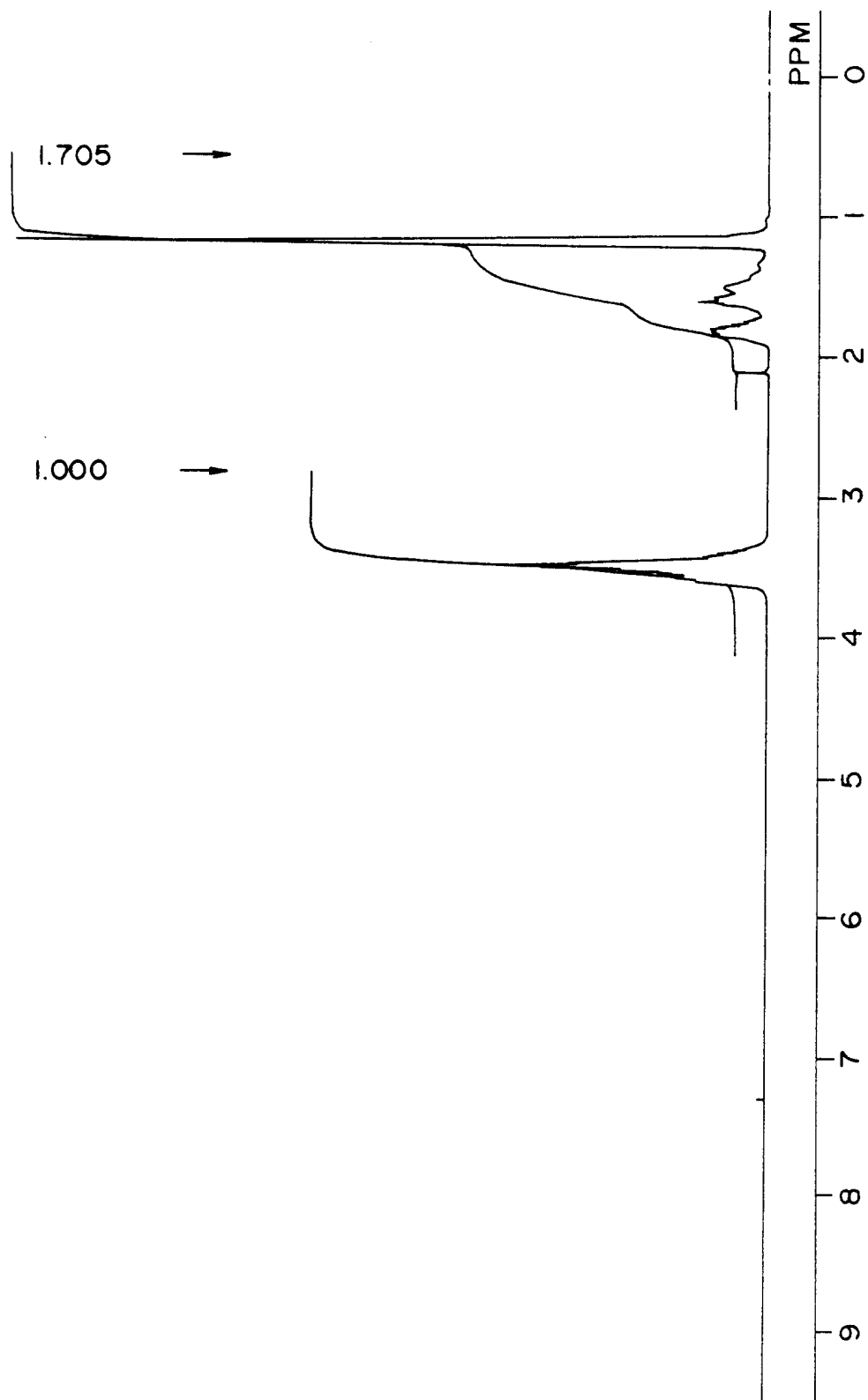
第24圖



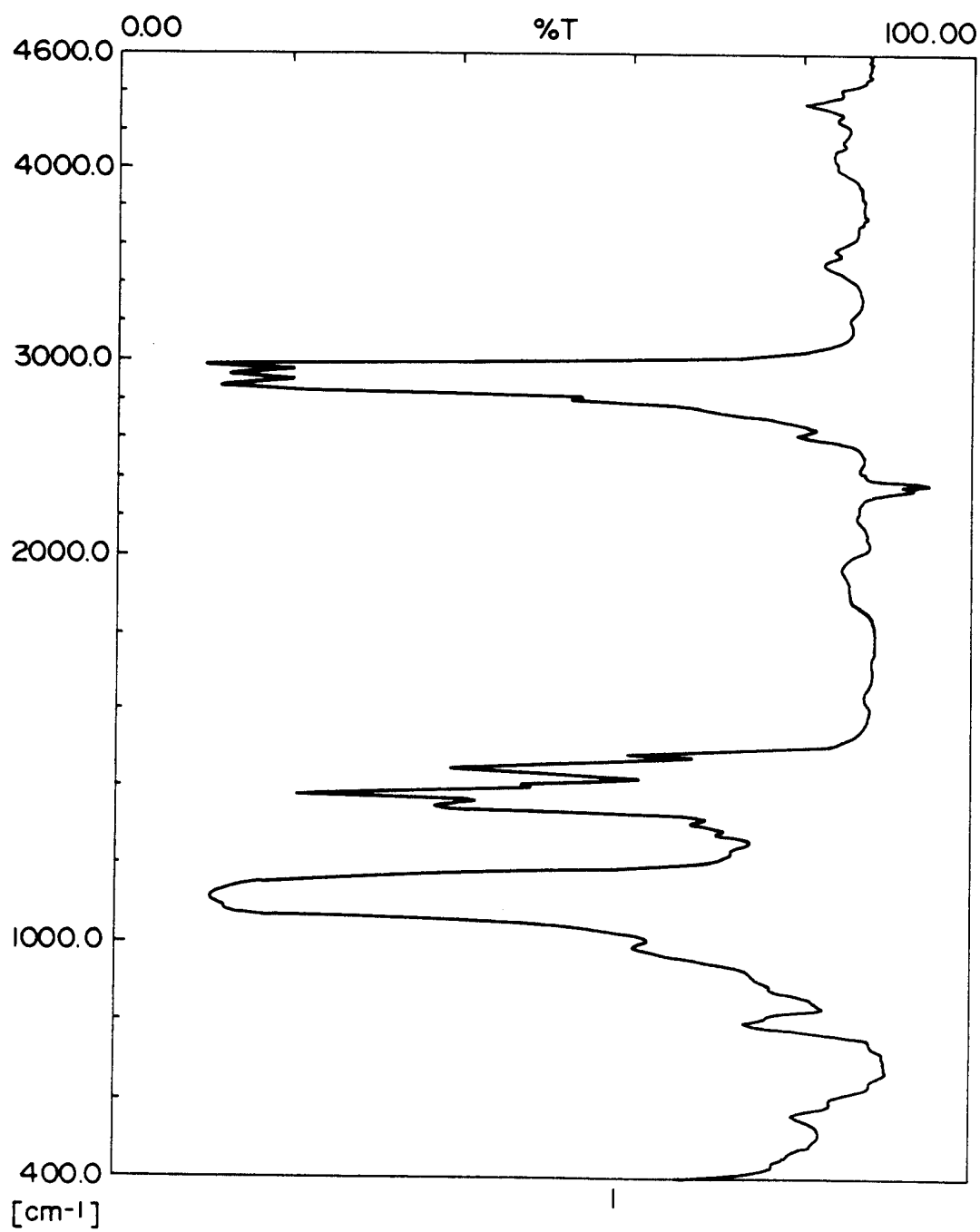
第25圖



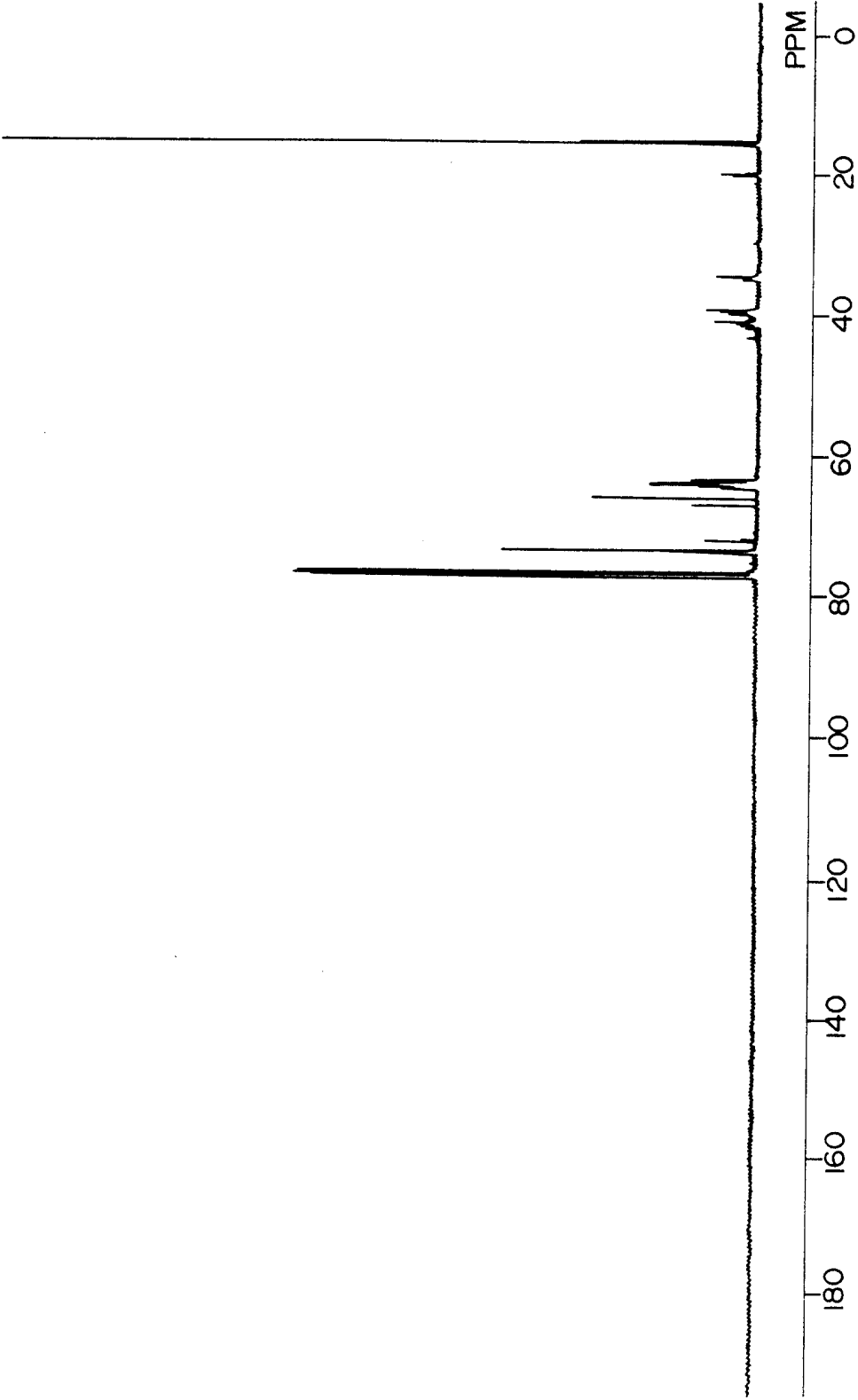
第26圖



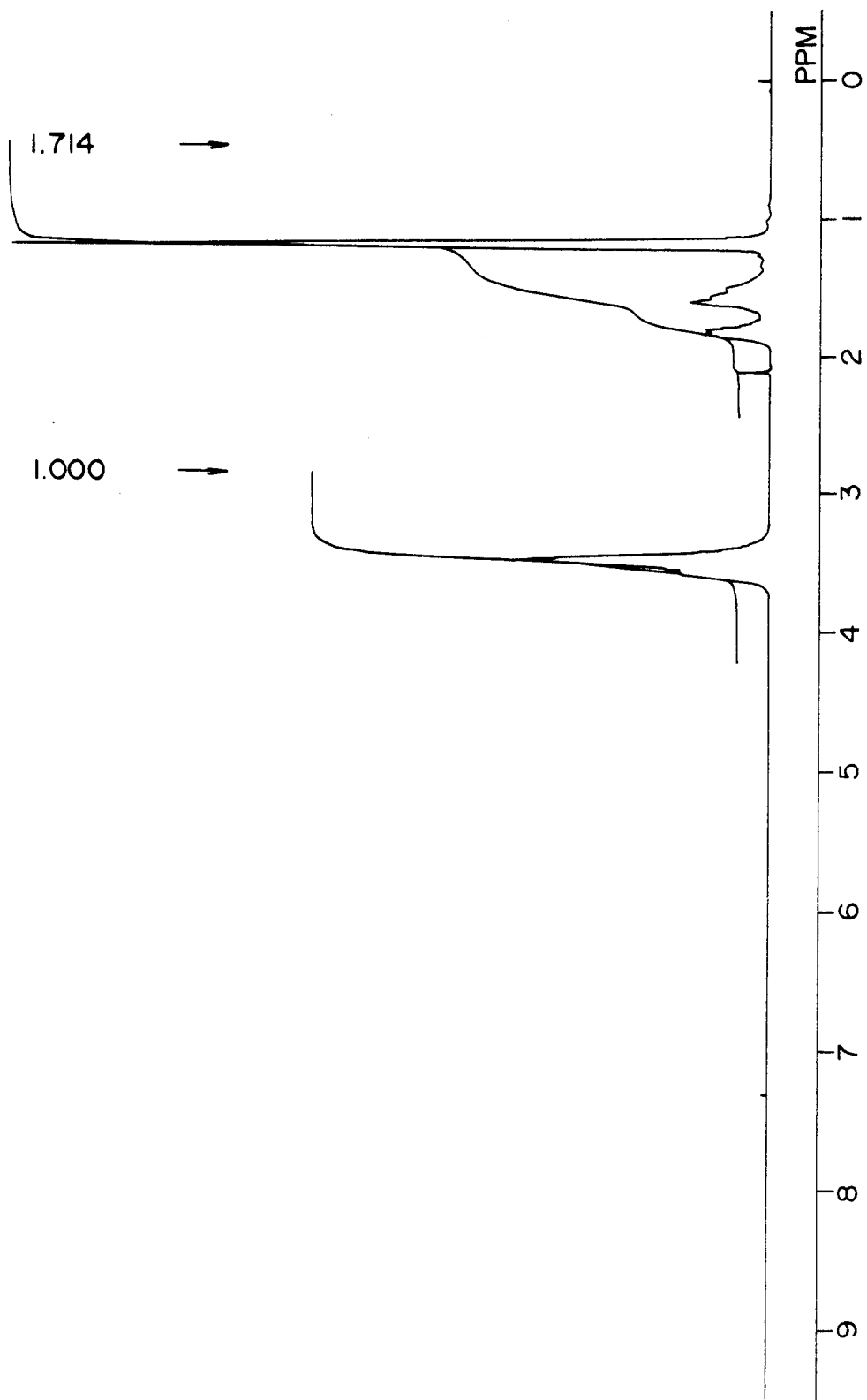
第27圖



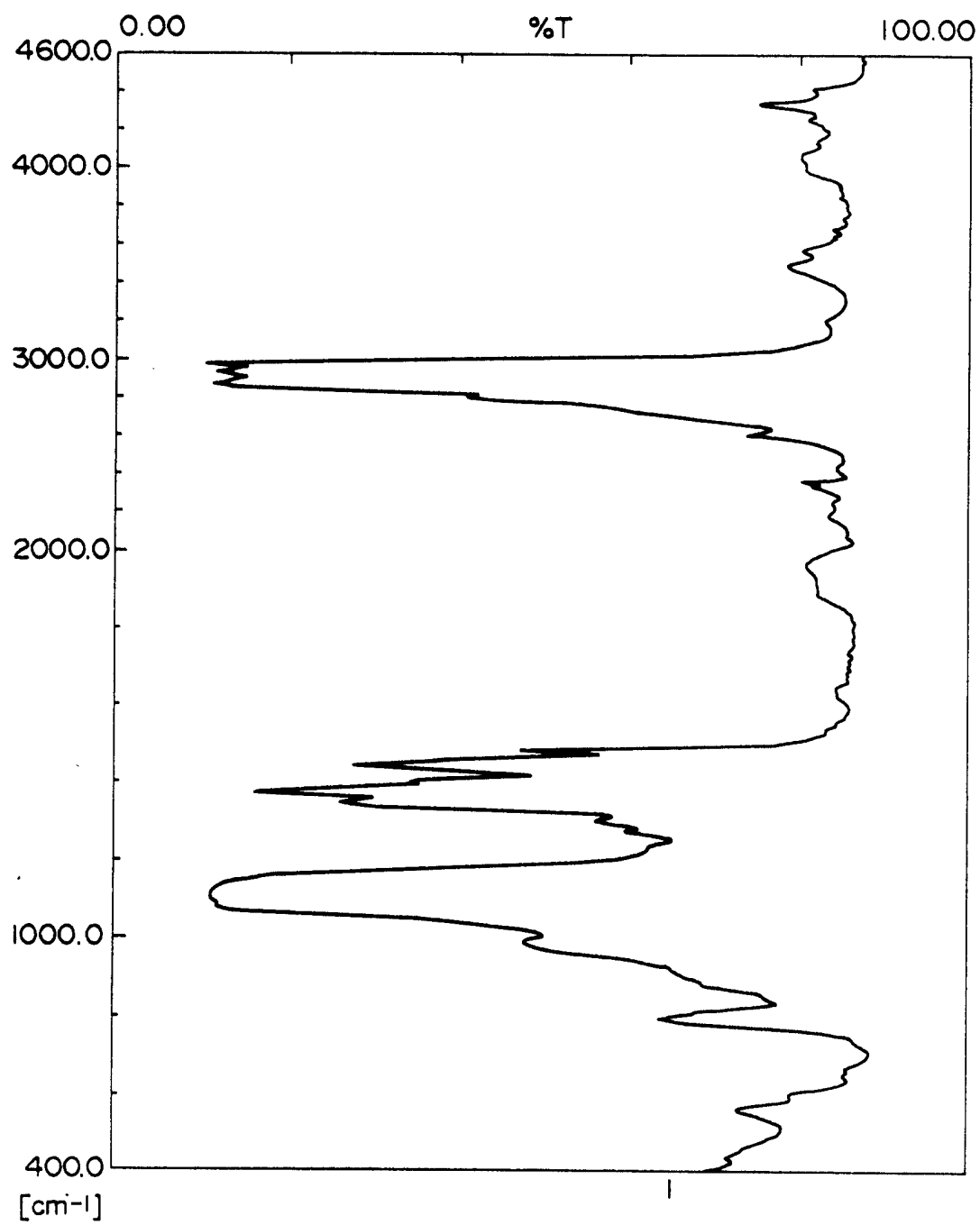
第28圖



第29圖

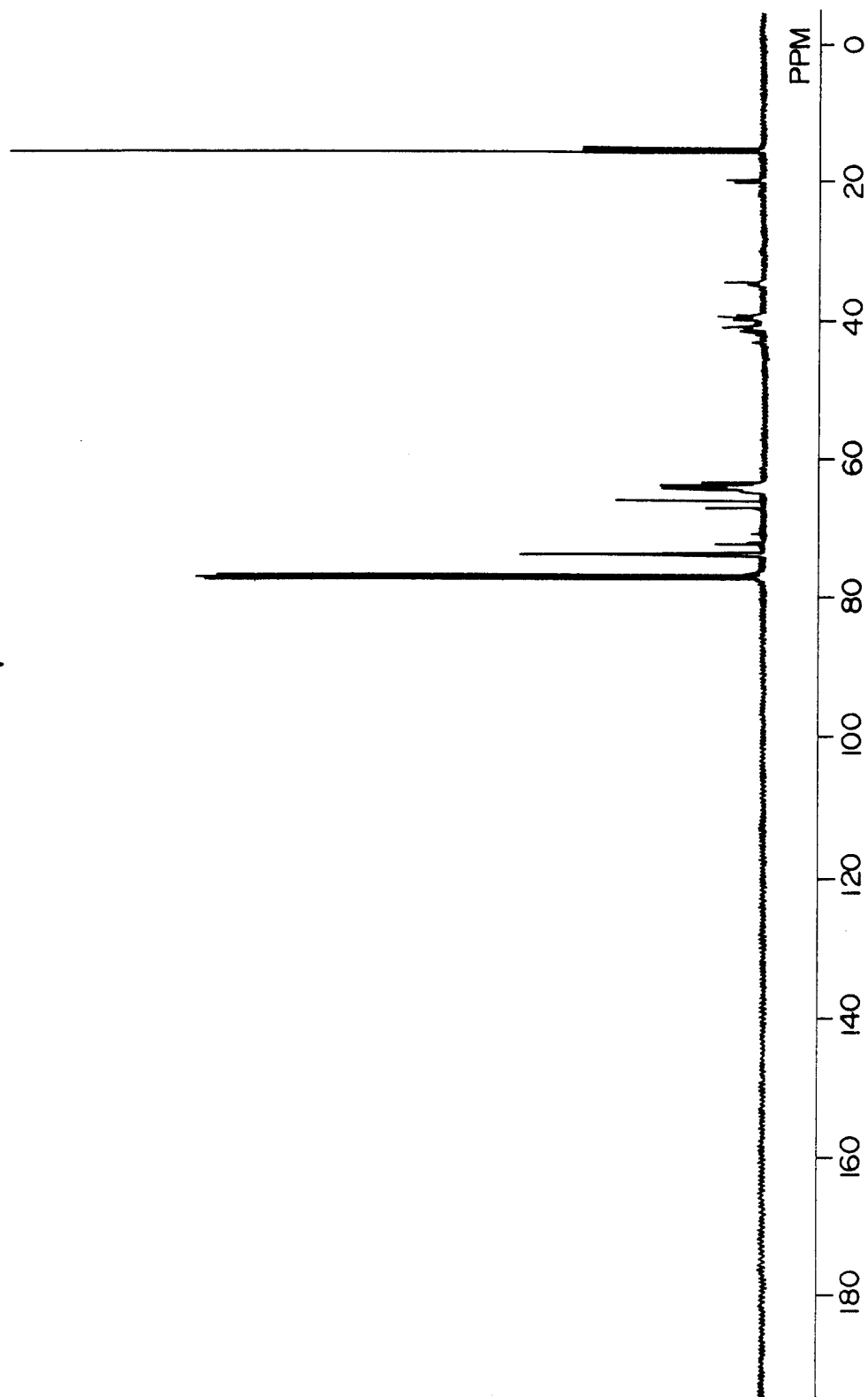


第30圖

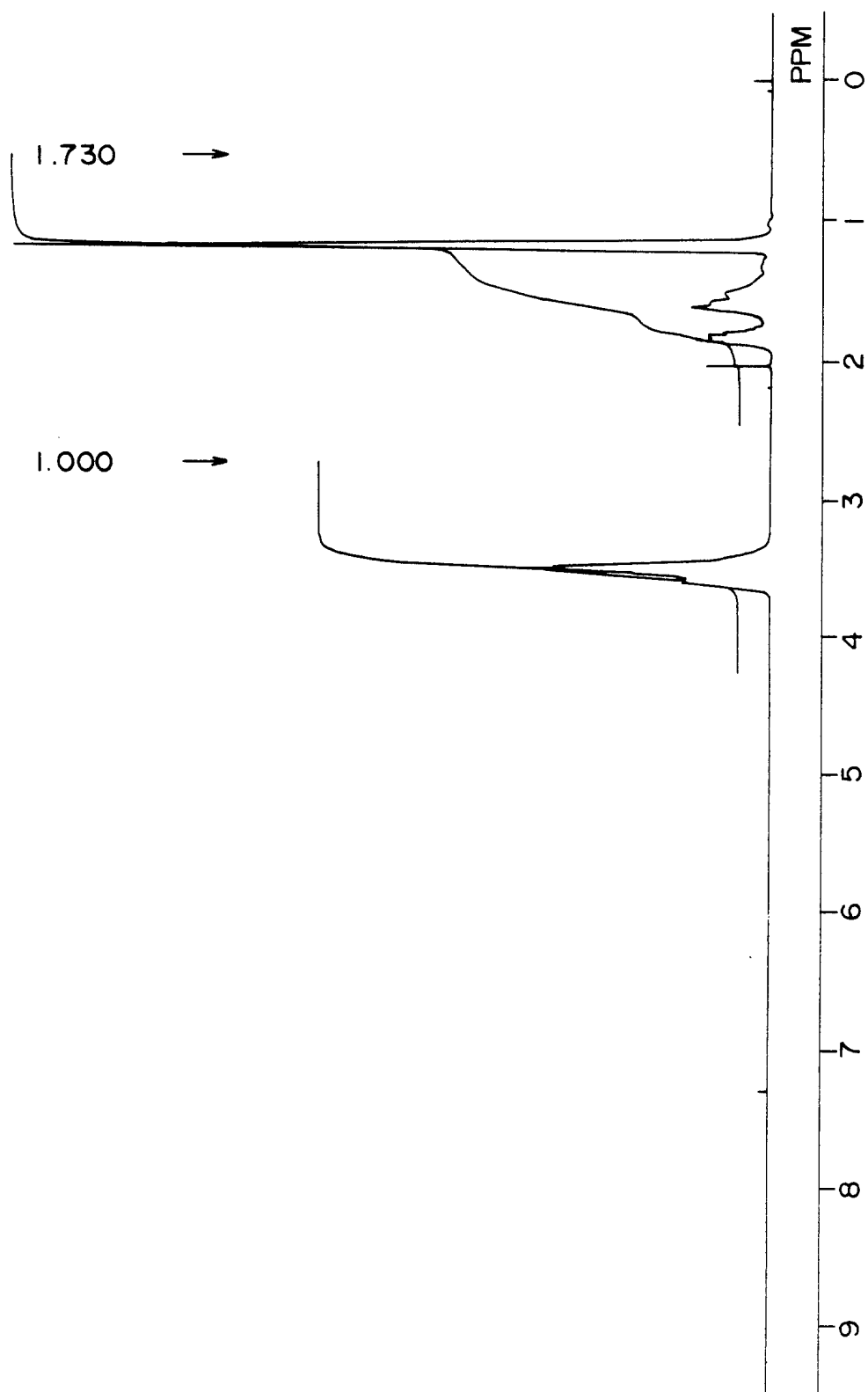


294676

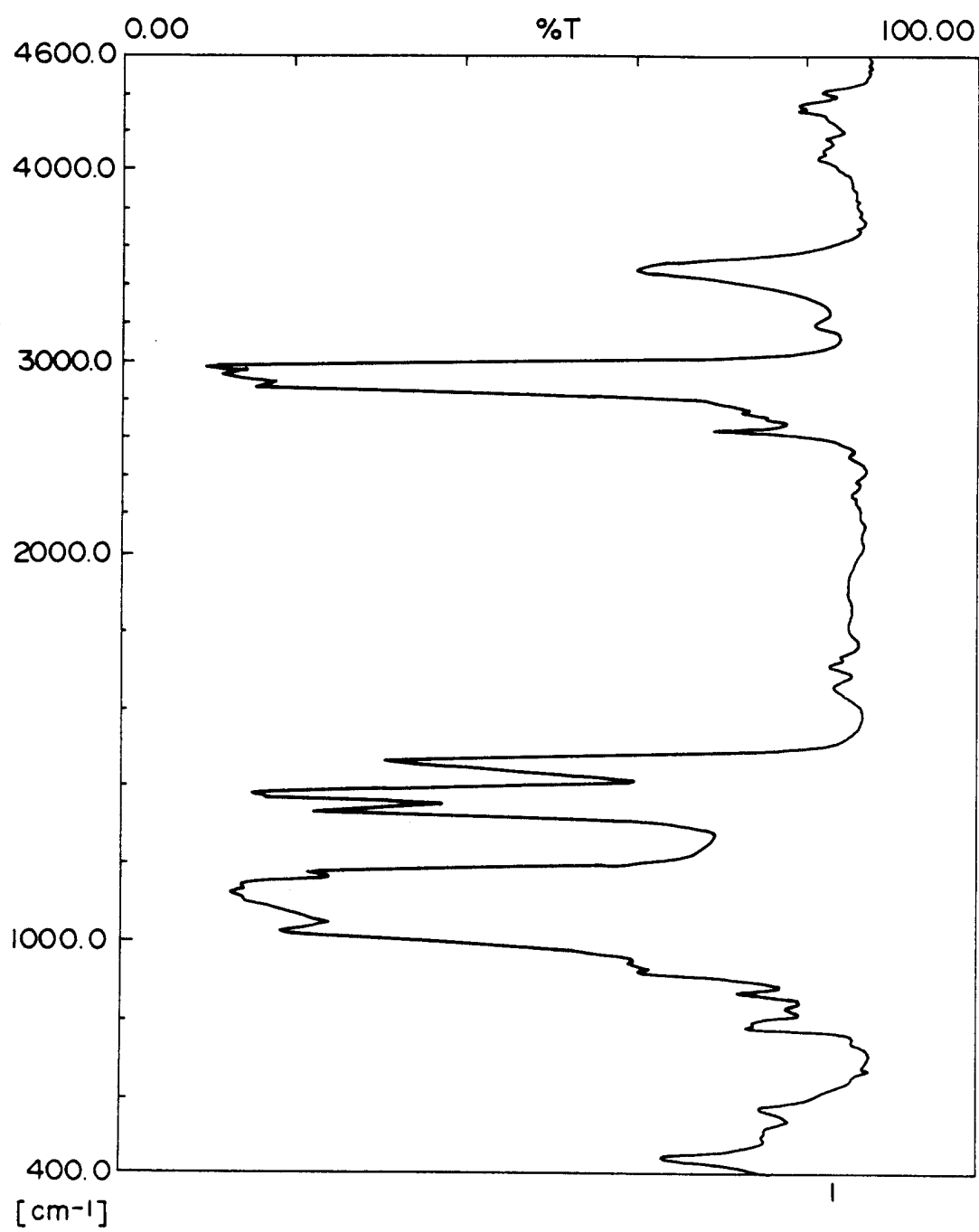
第31圖



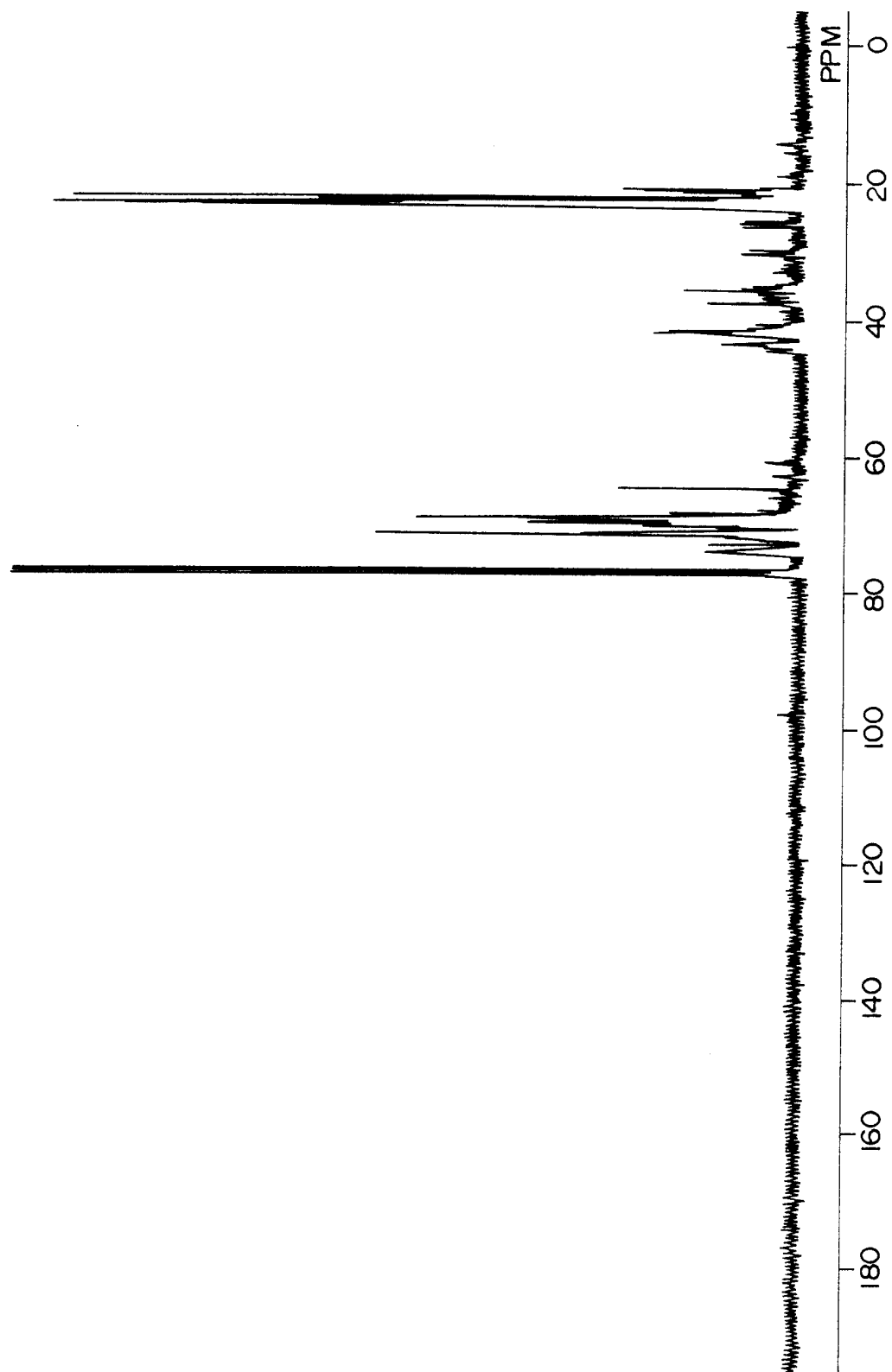
第32圖



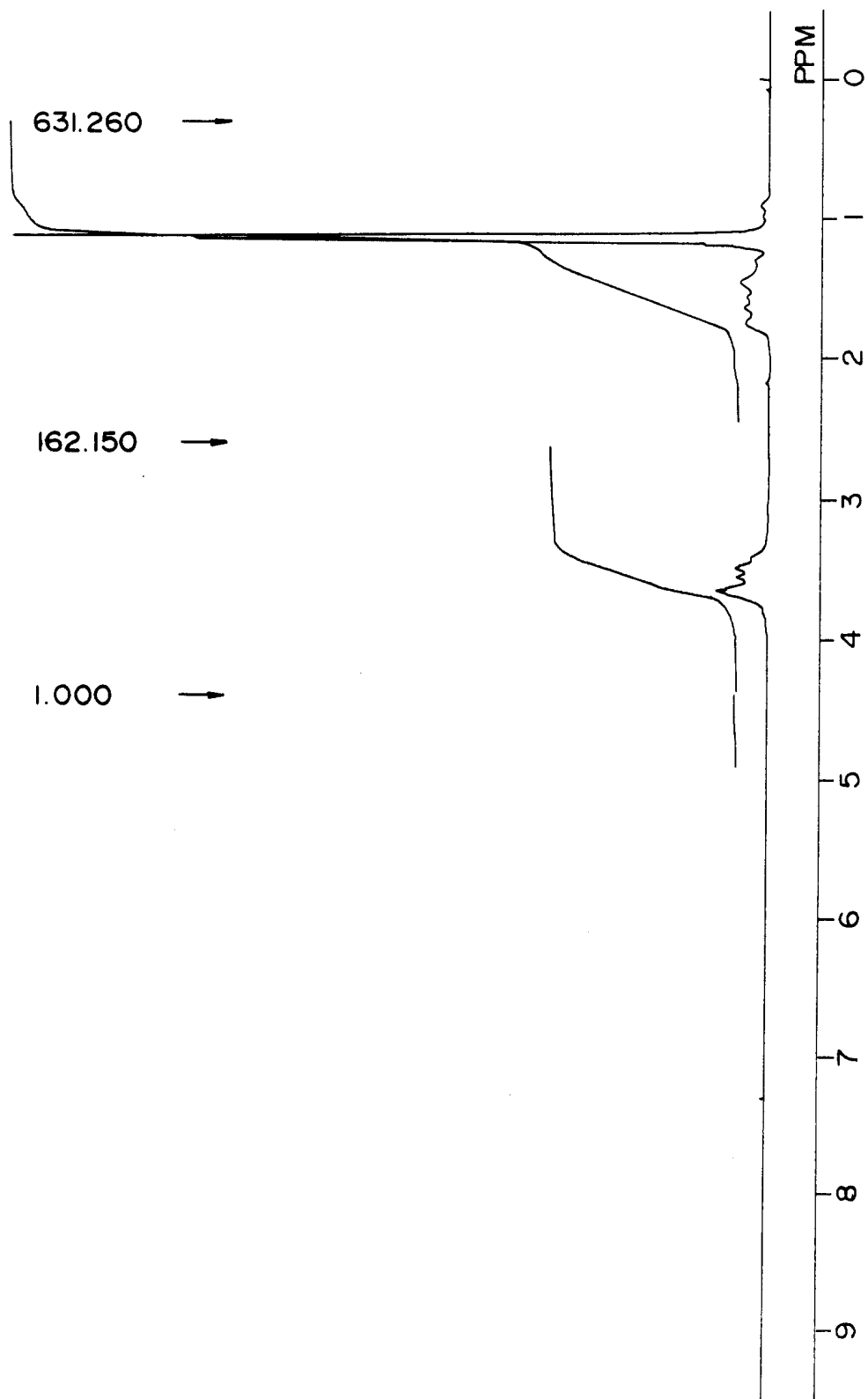
第33圖



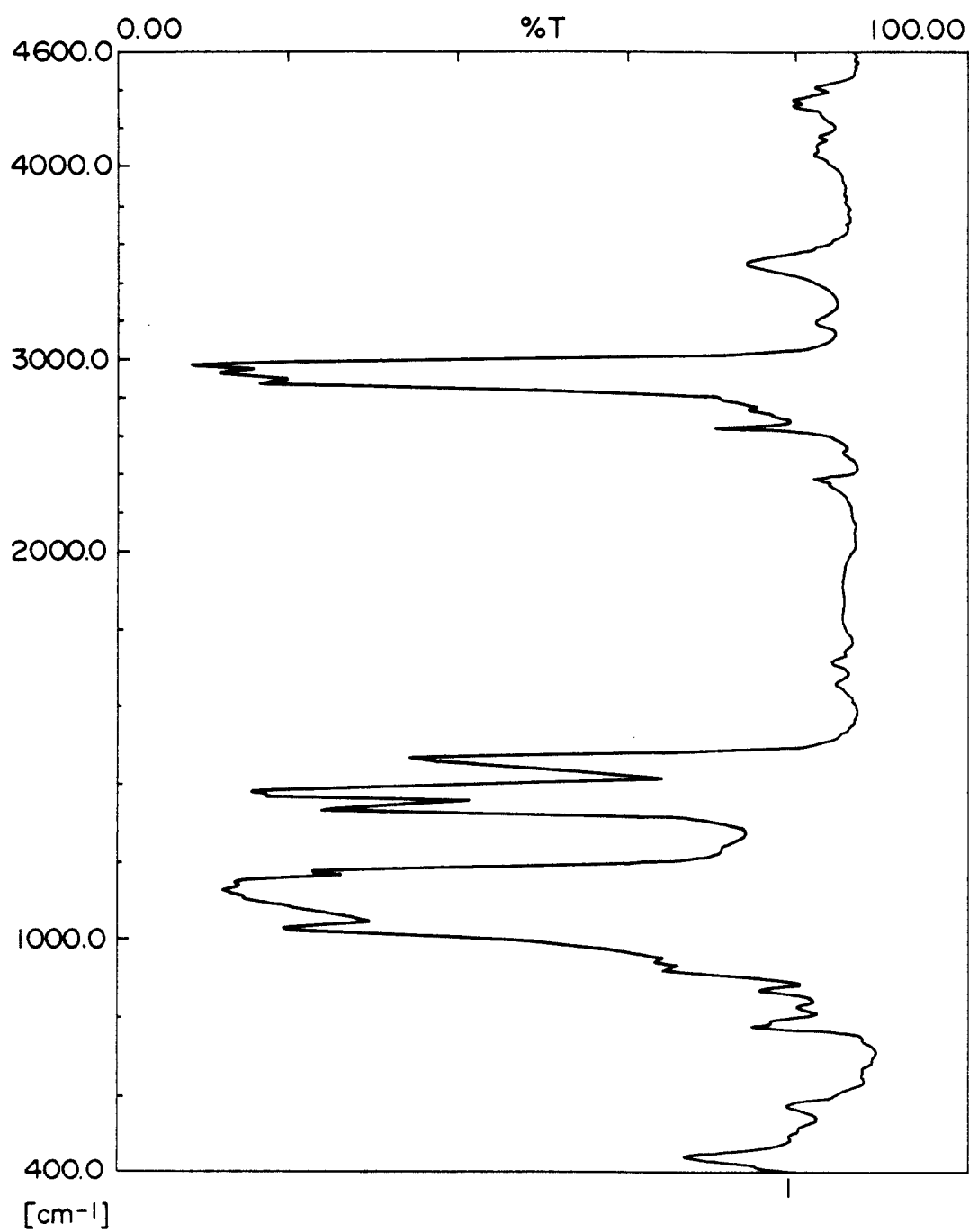
第34圖



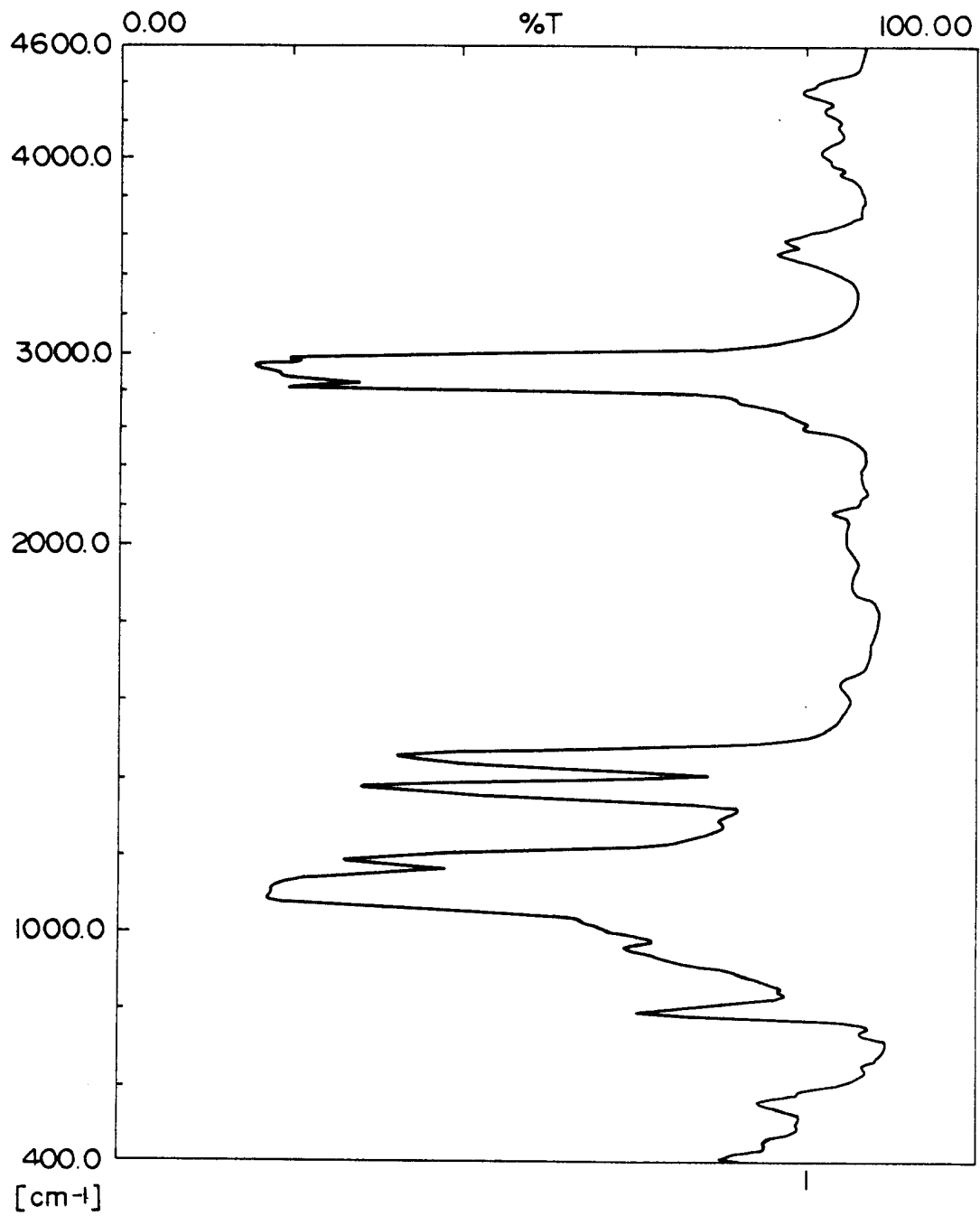
第35圖



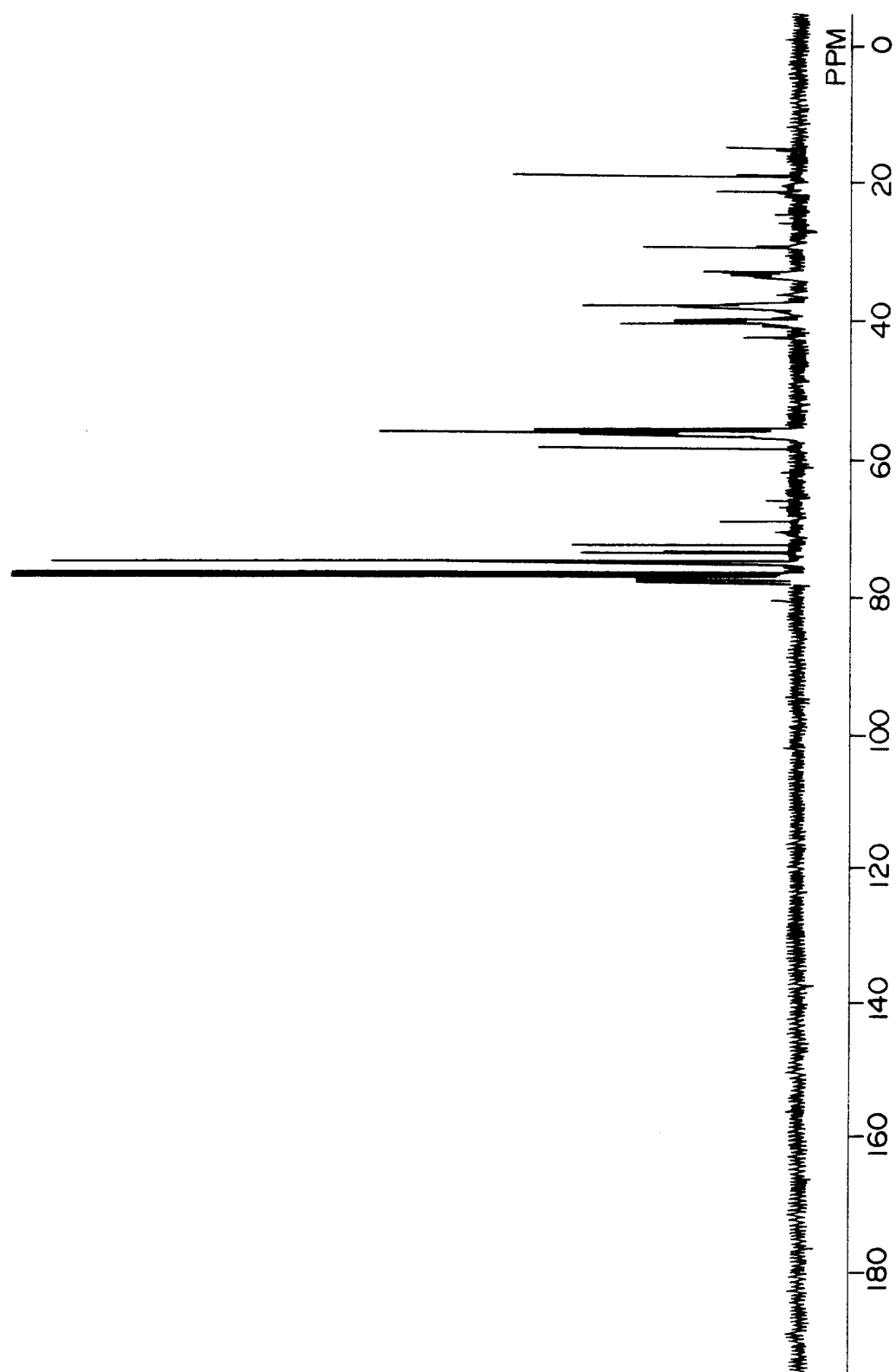
第36圖



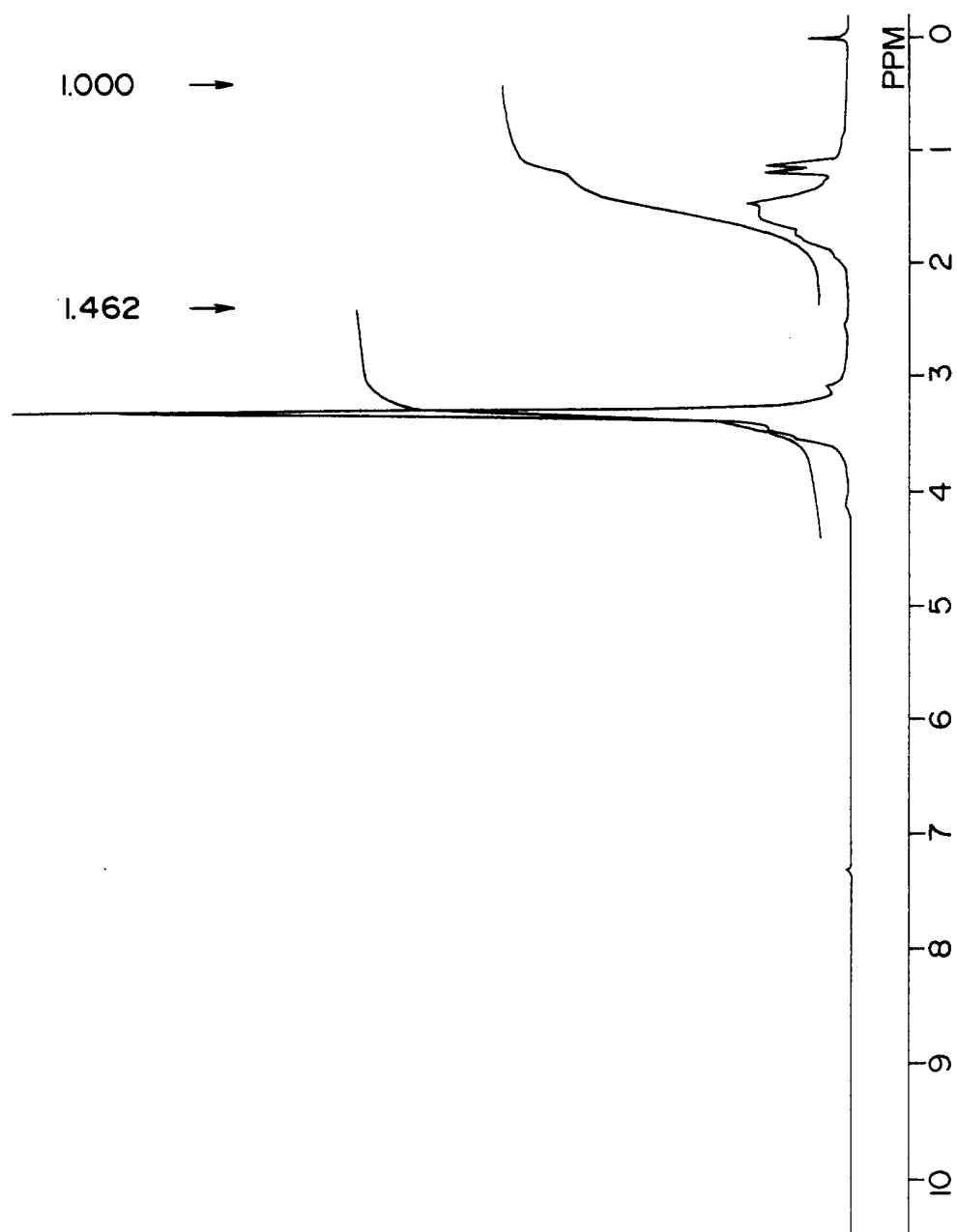
第37圖



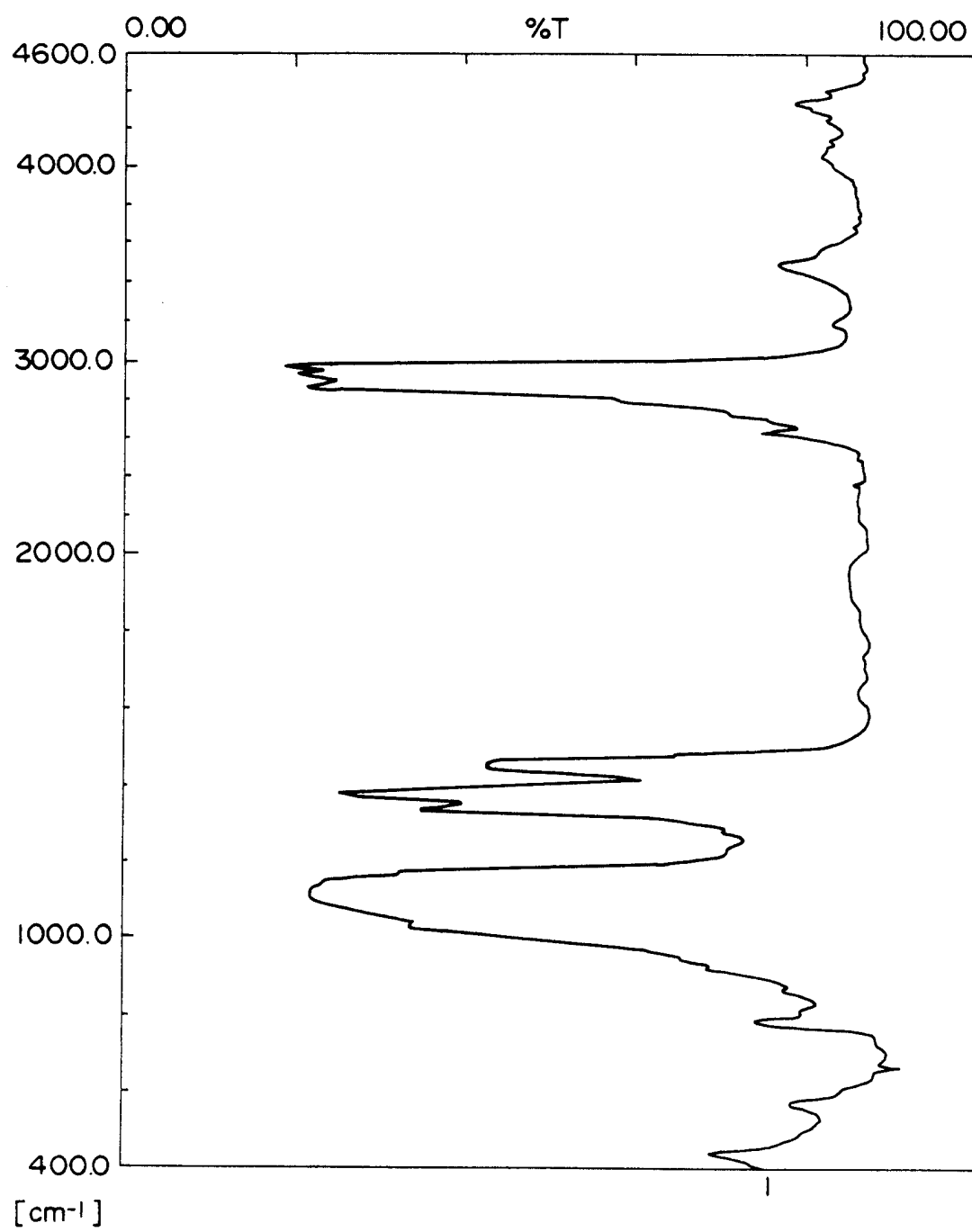
第38圖



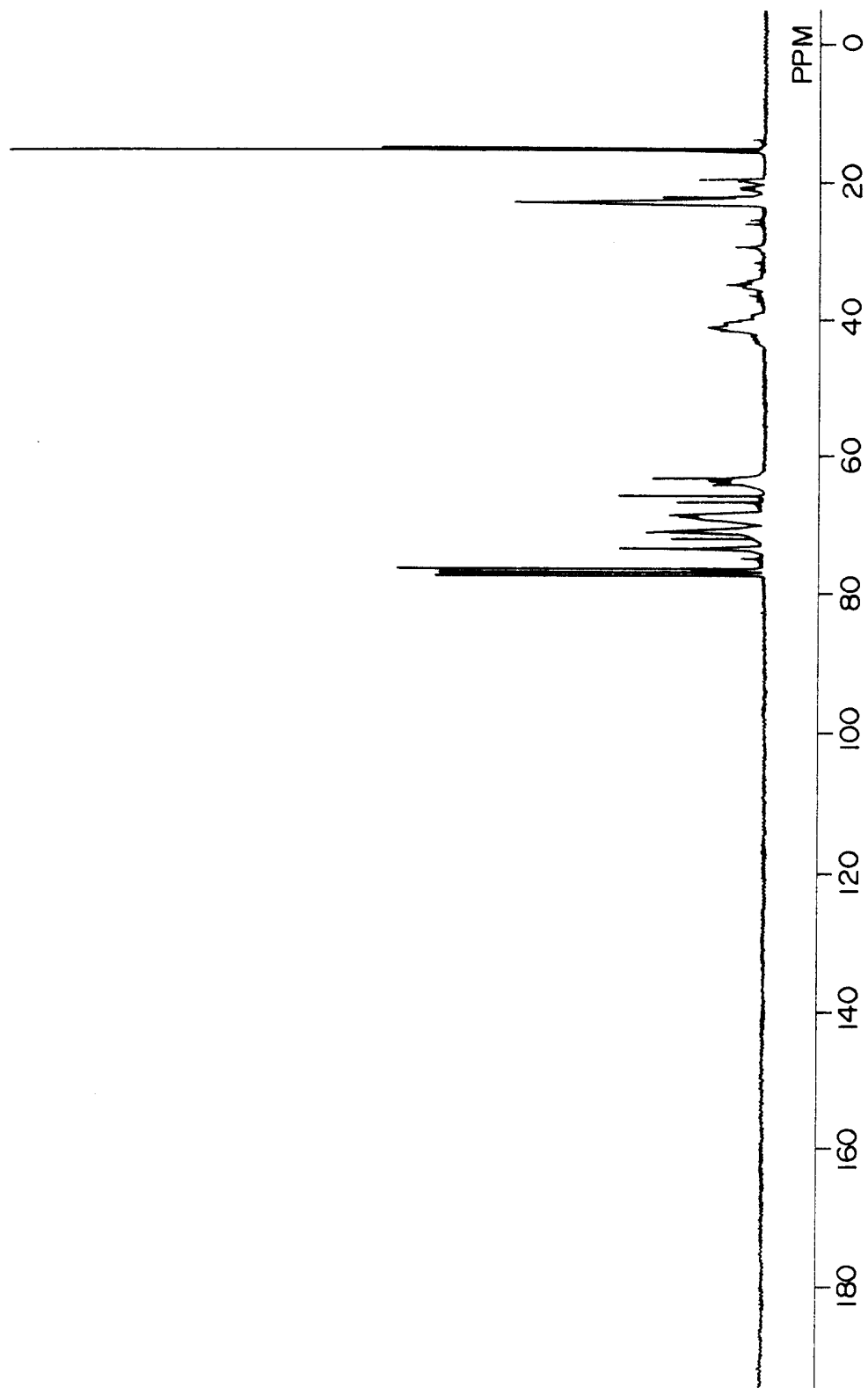
第39圖



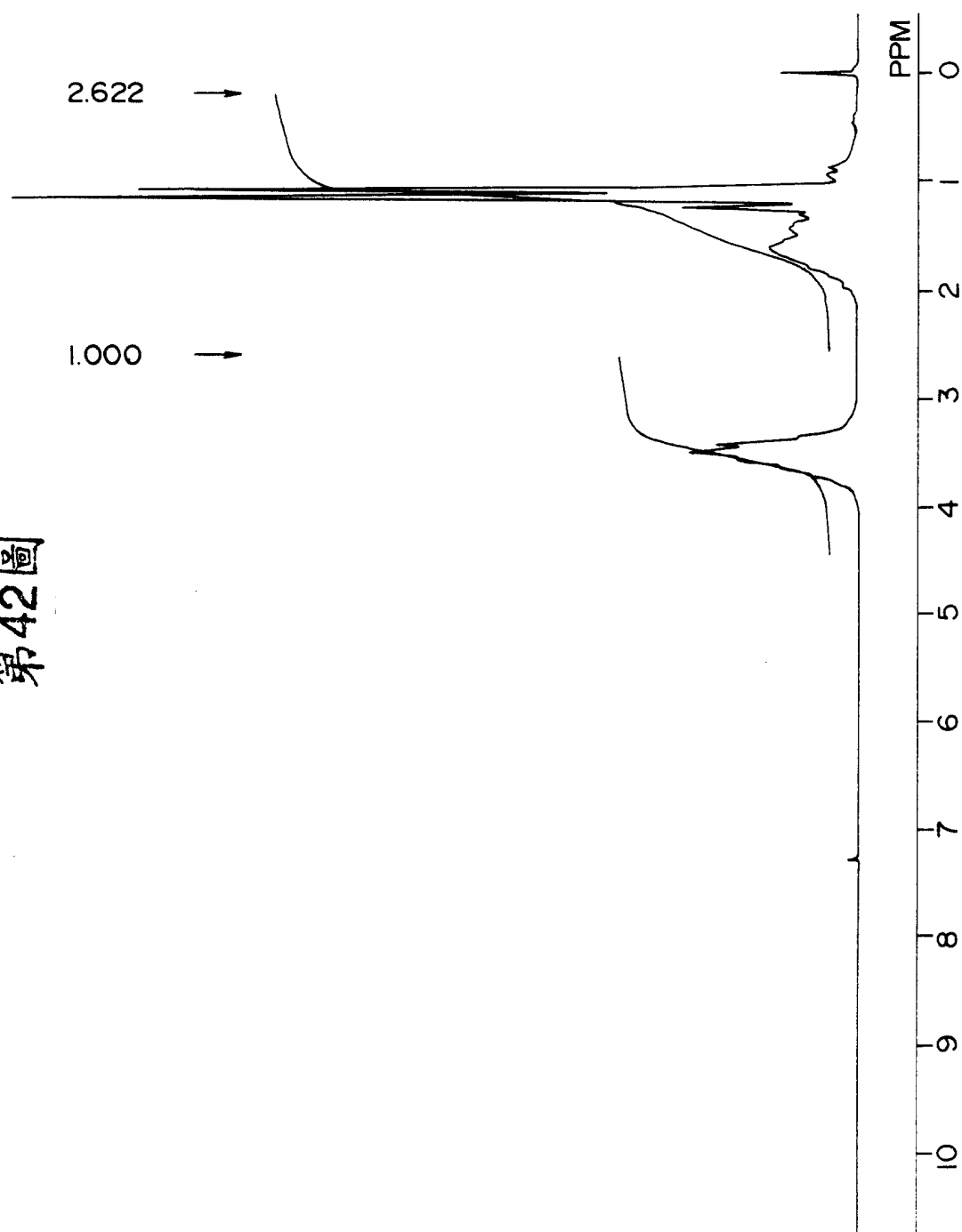
第40圖



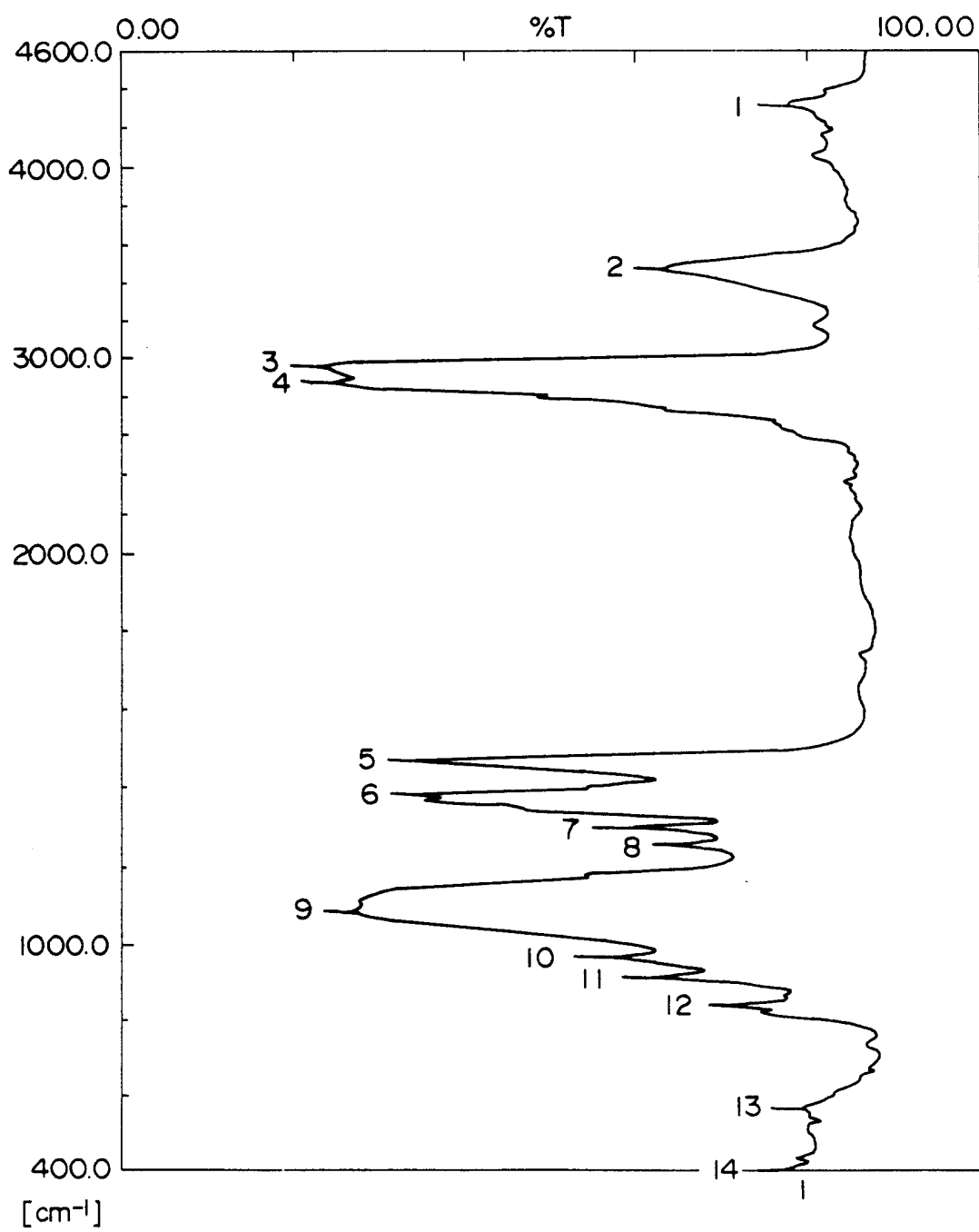
第41圖



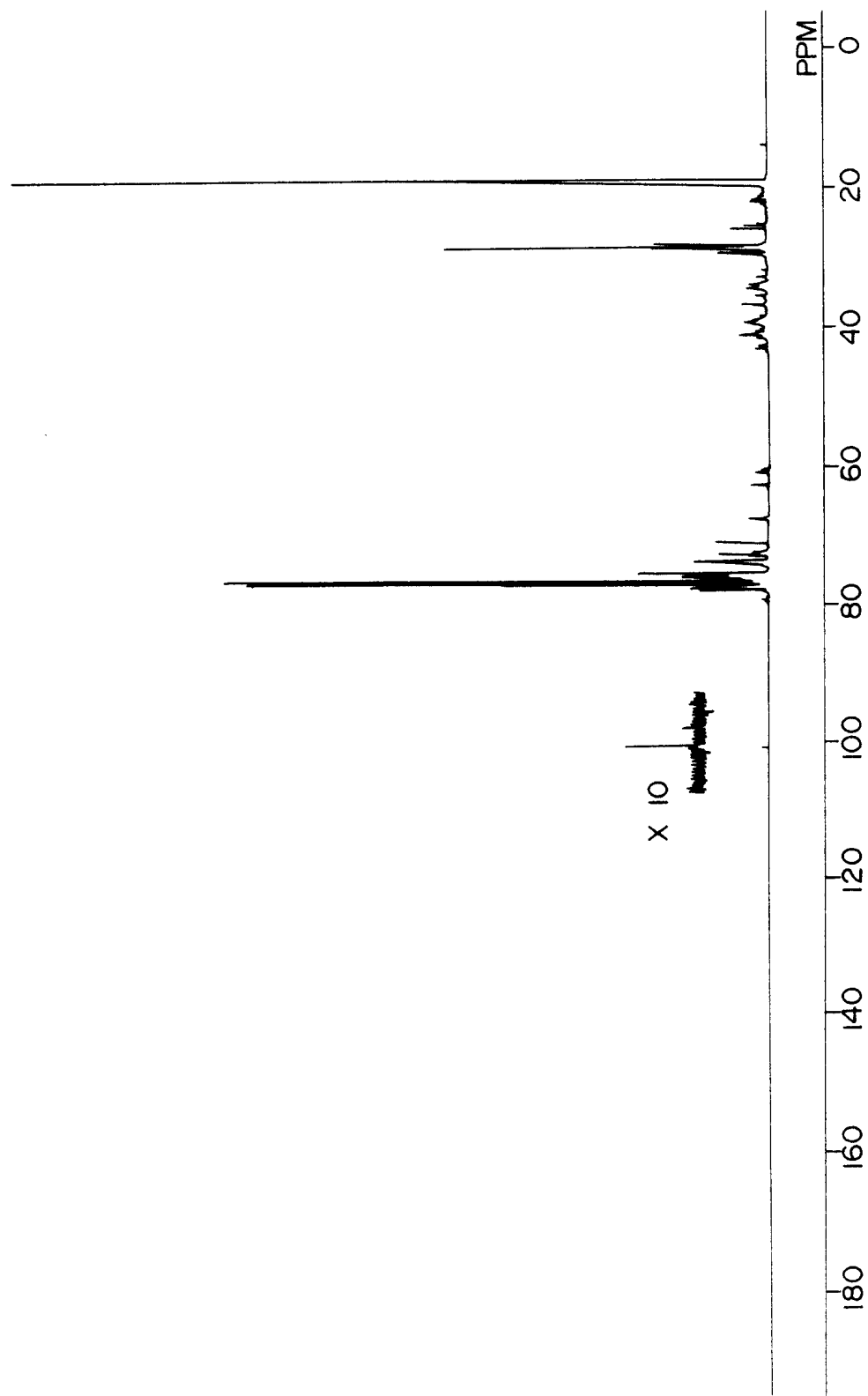
第42圖



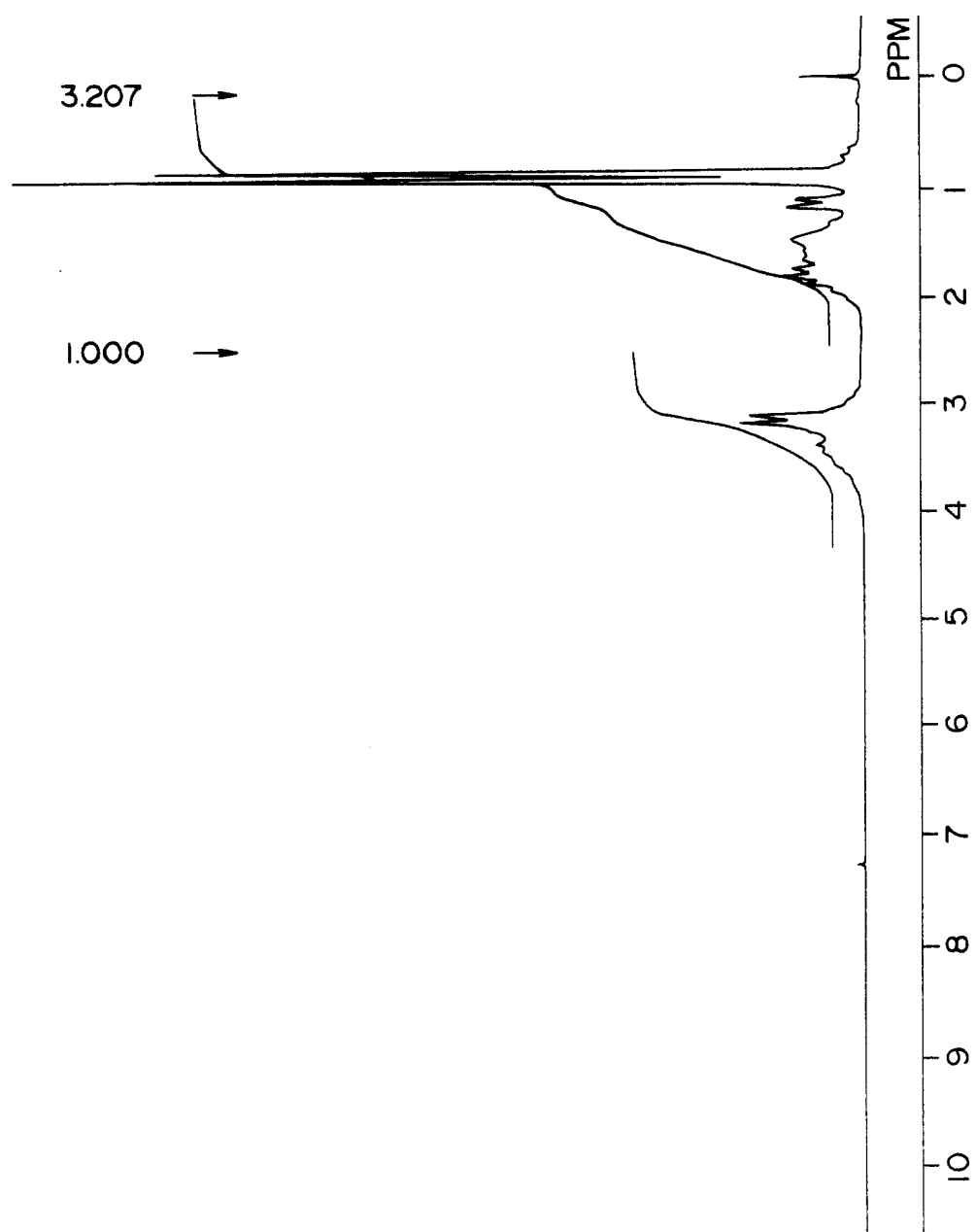
第43圖



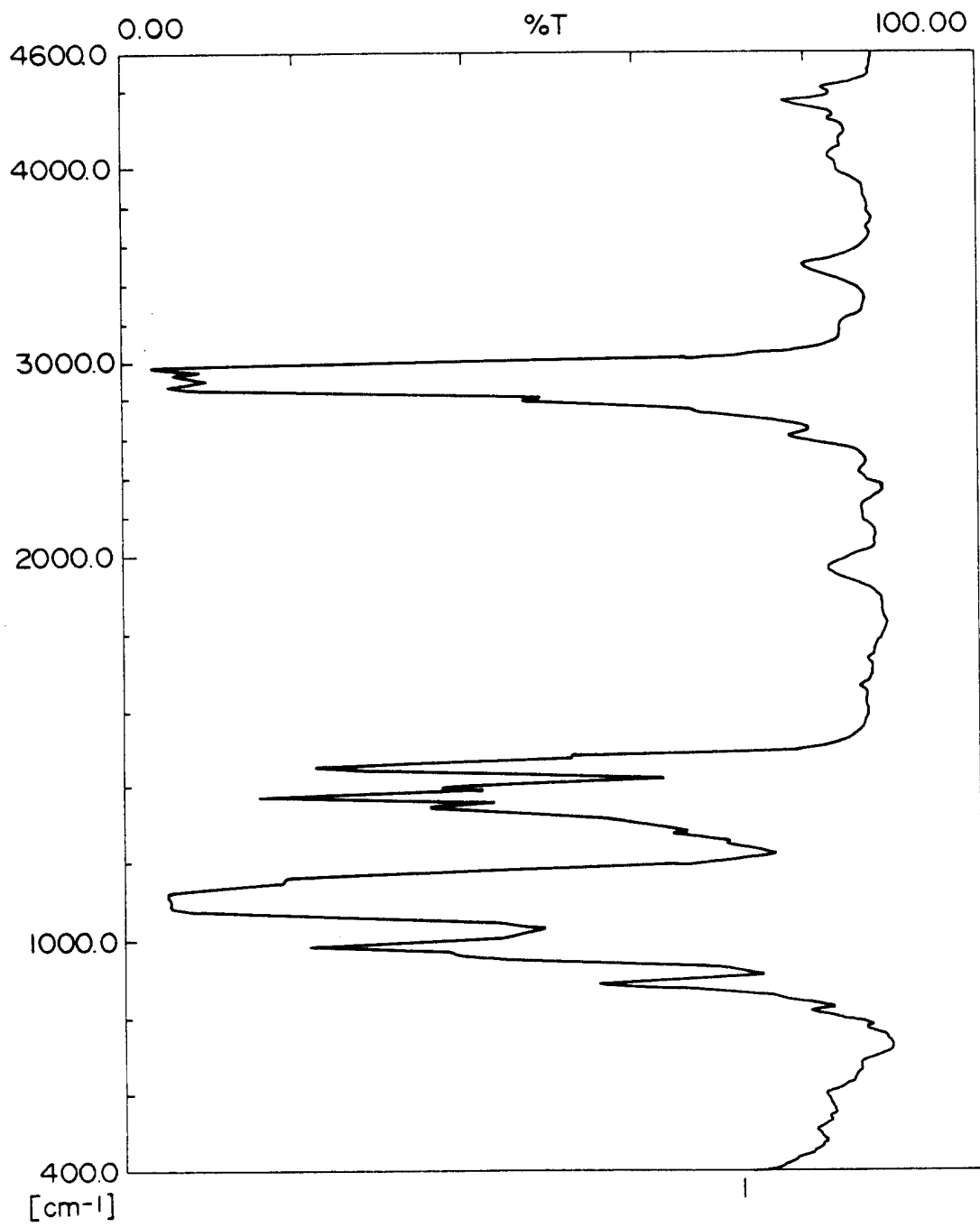
第44圖



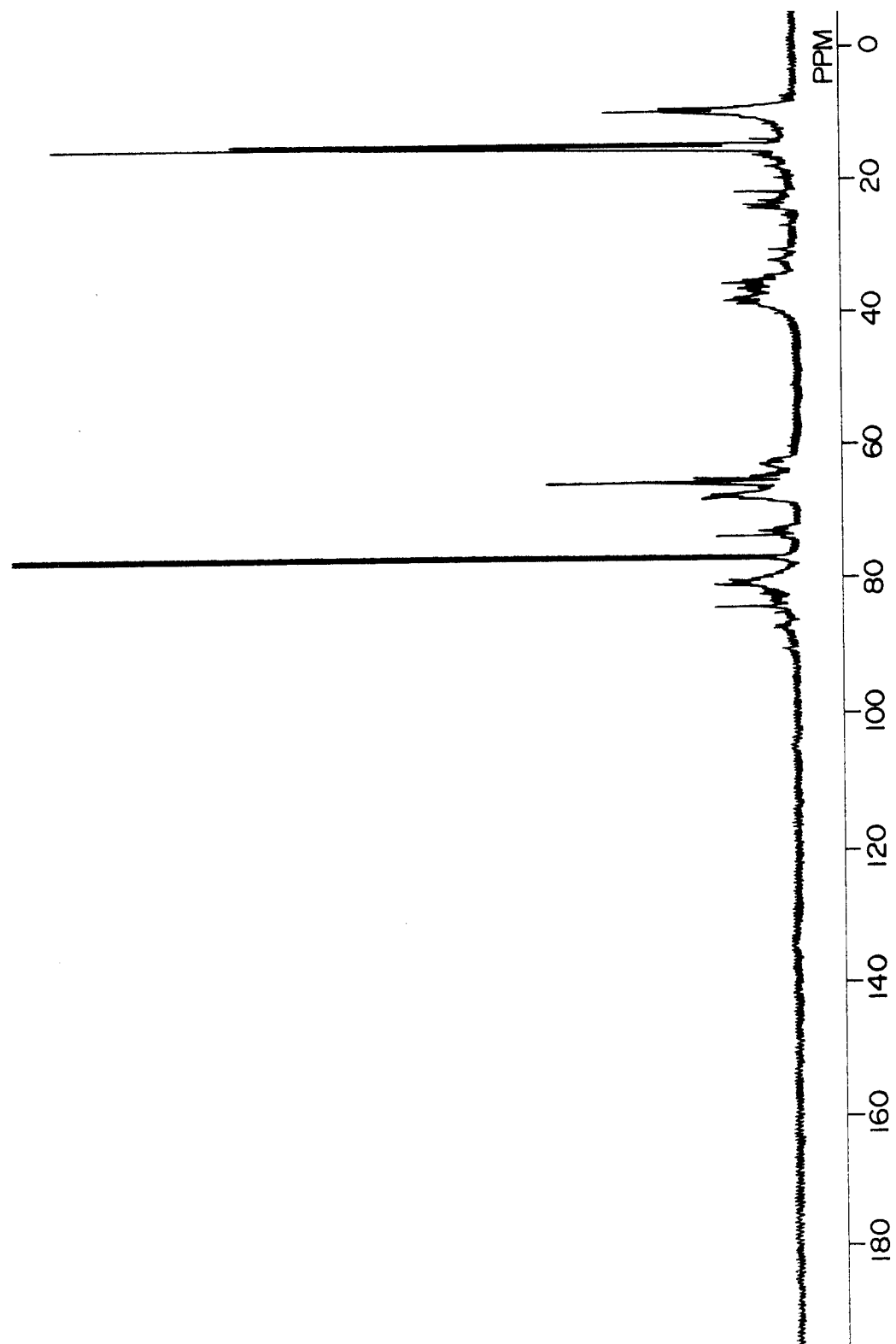
第45圖



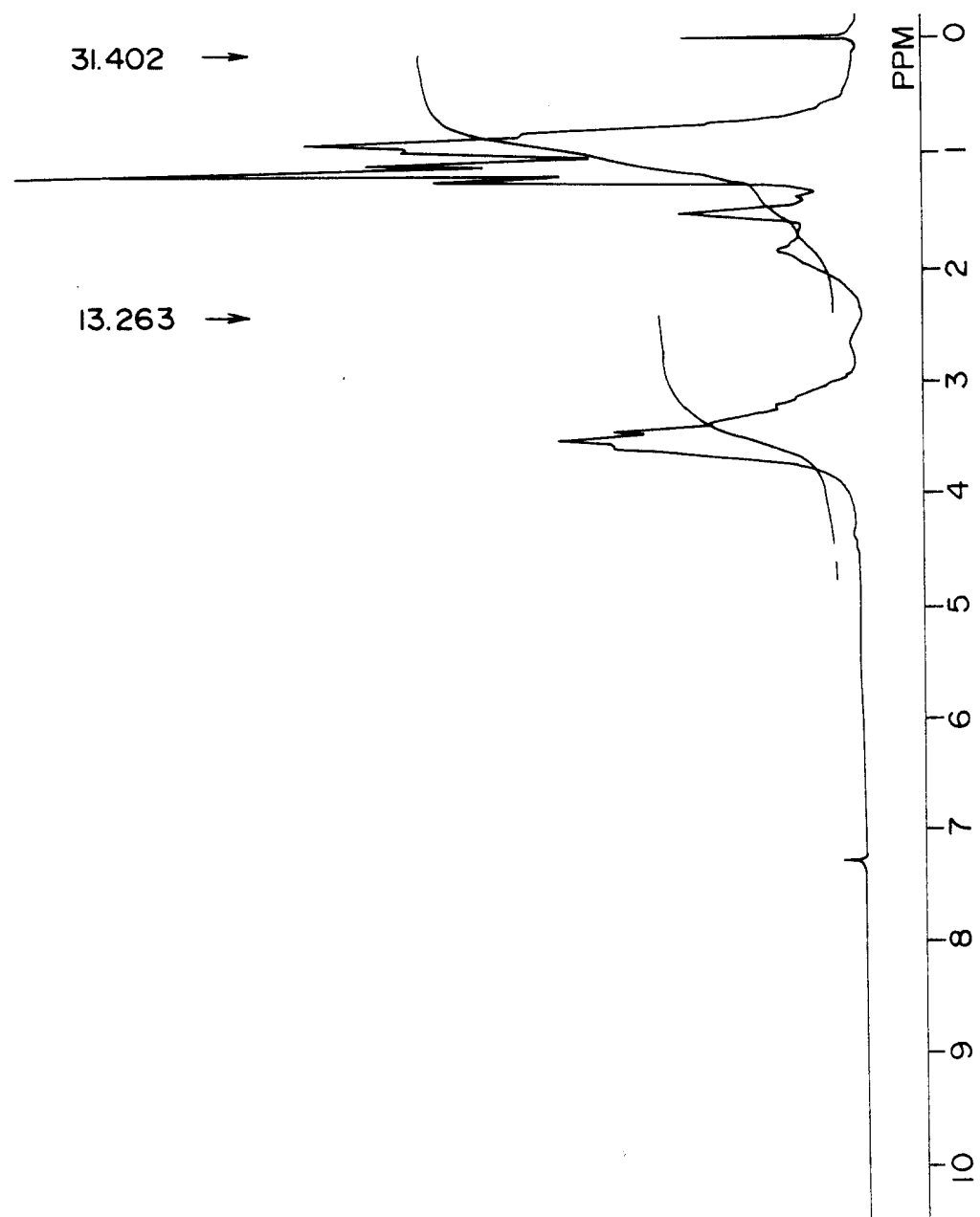
第46圖



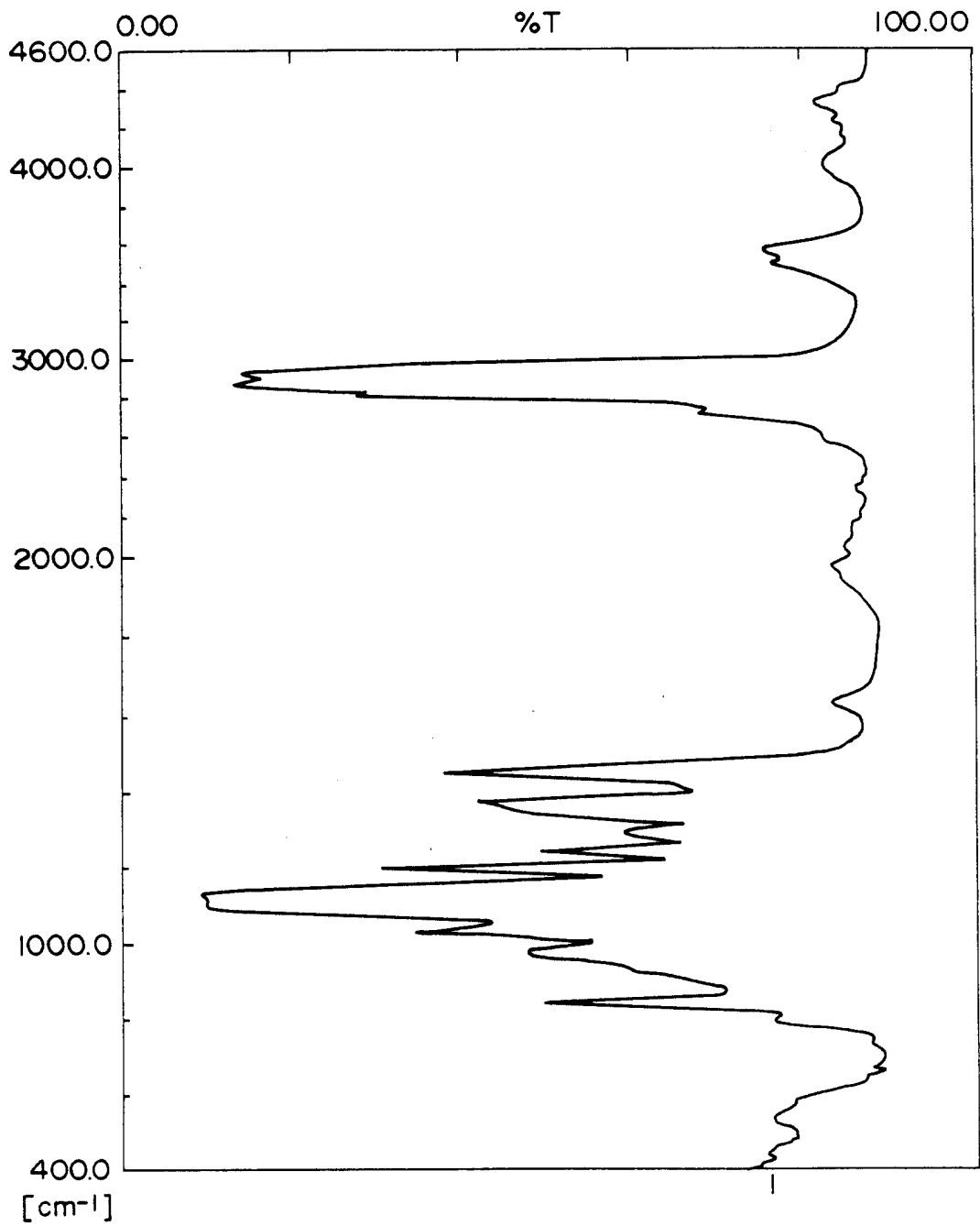
第47圖



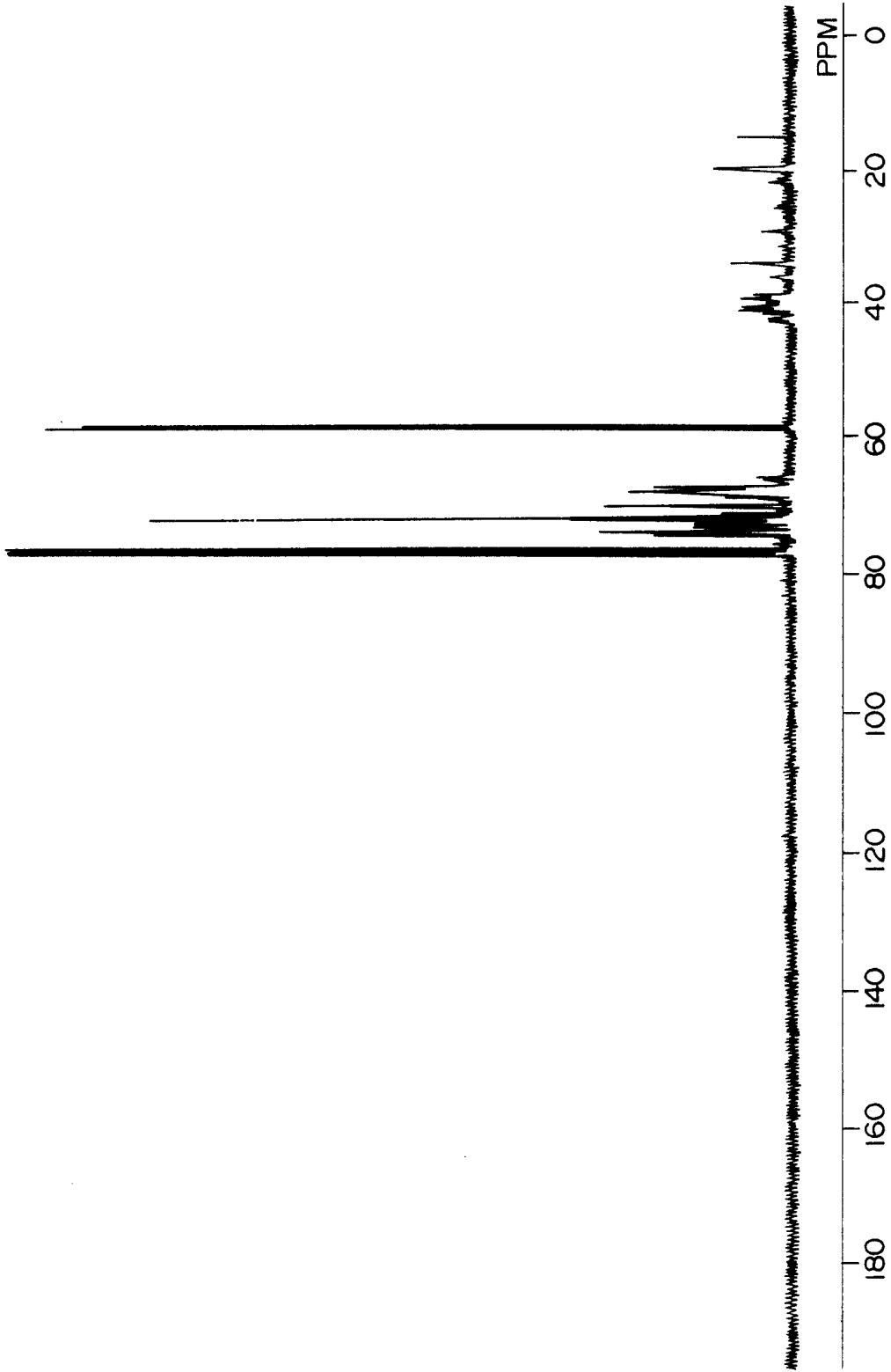
第48圖



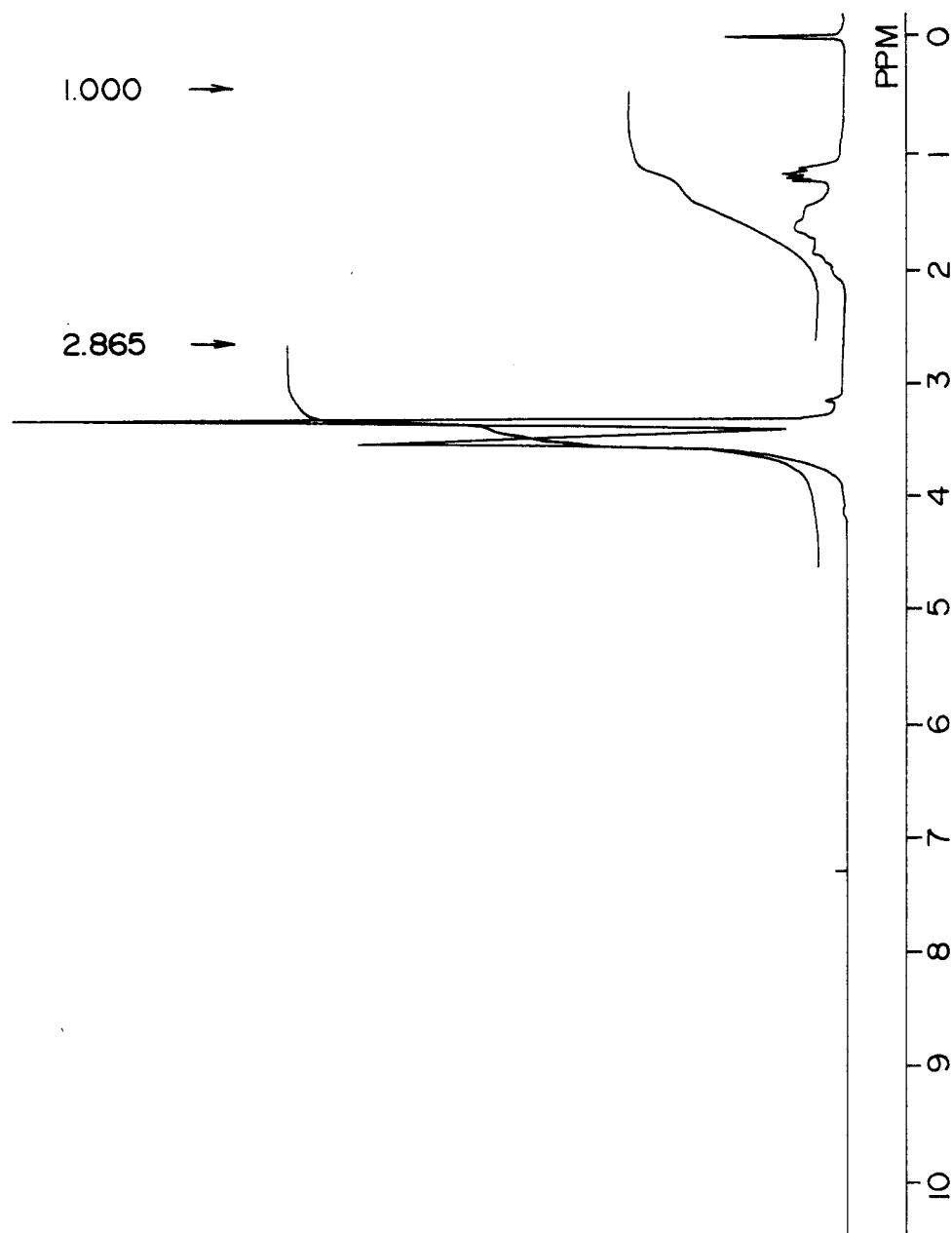
第49圖



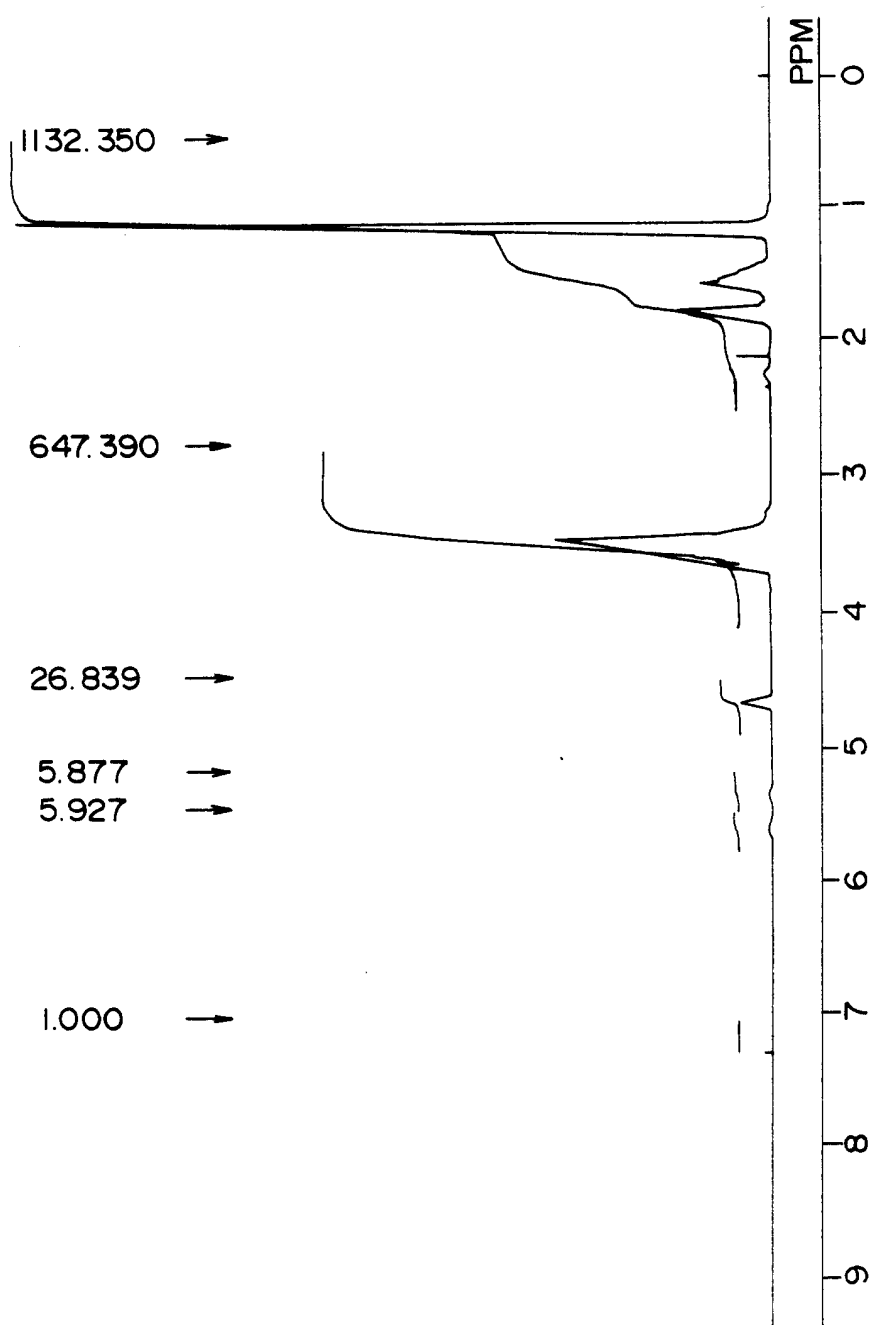
第50圖



第51圖

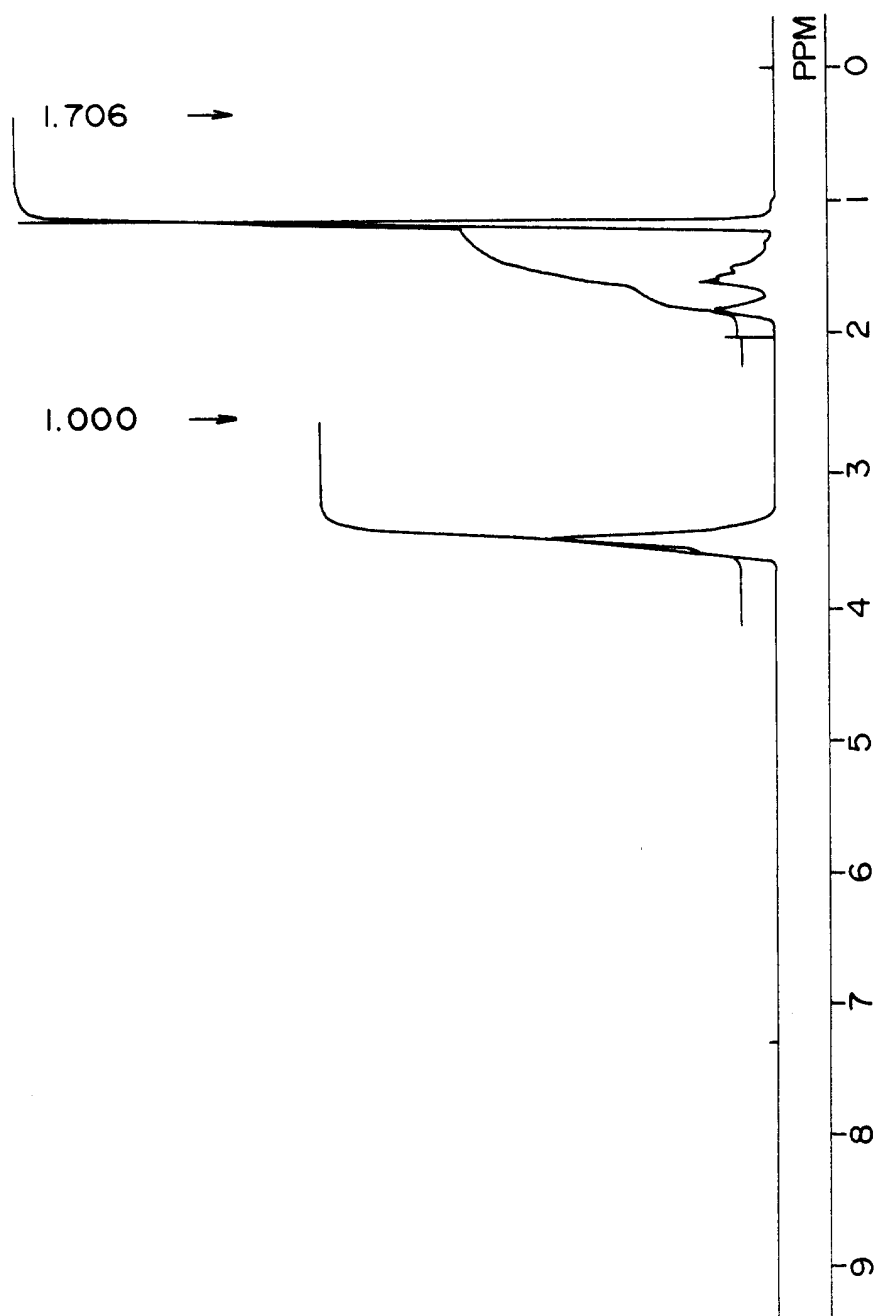


第52圖



294676

第53圖



294676

公告本

931-0946A, DIV1

申請日期	82.5.28
案 號	84110555
類 別	C08F16/18, 11/18, C10M107/22

85.11.8	修正
44	補充
C4	

Int. Cl⁶

(以上各欄由本局填註)

294676

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	聚乙醯化合物之製法、醯化合物之製法及潤滑油組成物 (85年11月8日修正)
	英 文	PREPARATION OF A POLYVINYL ETHER COMPOUND AND AN ETHER COMPOUND AND A LUBRICATING OIL COMPOSITION
二、發明 創作人	姓 名	1.江川達哉 2.川口泰宏 3.最上憲二 4.清水延晃
	國 籍	1.日本 2.日本 3.日本 4.日本
	住、居所	1.千葉縣袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式會社内 2.同上 3.同上 4.同上
三、申請人	姓 名 (名稱)	出光興産股份有限公司 (出光興産株式会社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都千代田區丸の内三丁目1番1號
	代 表 人 姓 名	出光昭介

裝

訂

線

85.10.-9 修正
年 月 日 補充

C6
D6

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

本案已向：

日本 國（地區）申請專利、申請日期： 案號： ☐有 ☐無主張優先權

1992年9 月7日特願平4-237842

1992年6 月4日特願平4-143922

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

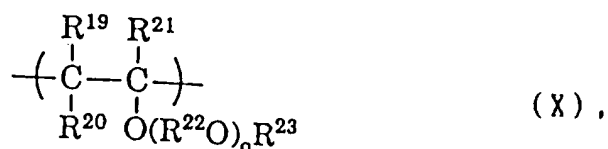
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要(發明之名稱：

聚乙 烯 醚 化 合 物 之 製 法、醚 化 合
物 之 製 法 及 潤 滑 油 組 成 物

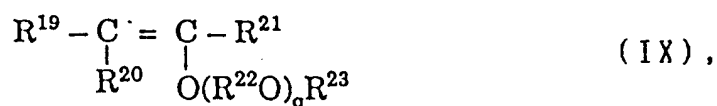
本發明提供壓縮型冷凍機用潤滑油，其和1,1,1,2-四
氟乙烷等之相容性極佳，且具極佳之潤滑性；亦提供有
效且工業有利的聚乙 烯 醚 化 合 物 及 醚 化 物 之 製 造，以及
可用於壓縮型冷凍機，可做為電絕緣油等之新穎聚乙 烯
醚 化 合 物。

一種具結構單元(X)之聚乙 烯 醚 化 合 物 之 製 法，



式中 R^{19} ， R^{20} 及 R^{21} 相同或不同，各為氫原子，或
 $\text{C}_1 - 4$ 烷基， R^{22} 係 $\text{C}_2 - 4$ 伸烷基， R^{23} 係 $\text{C}_1 - 10$
烷基， q 係平均數，為0至10，若有數個 R^{22}O ，則諸
 R^{22}O 可為相同或不同，

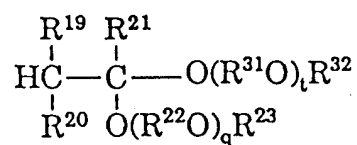
該製法包括使乙 烯 醚 單 體 (IX) 聚 合：



(式中 R^{19} 至 R^{23} 及 q 同式 X 中所述者)，引發劑為布朗
斯德酸，路易酸或有機金屬化合物和水，醇，酚，縮
醛或乙 烯 醚 和 羧 酸 加 合 物 之 組 成 物，其中布朗斯德酸
是選自氫氟酸，氫氯酸，氫溴酸，氫碘酸，硝酸，硫

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

酸，三氯醋酸及三氟醋酸之至少一者；路易酸是選自三氯化硼，三氯化鋁，三溴化鋁，四氯化錫，二氯化鋅及氯化鐵之至少一者；有機金屬化合物選自氯化二乙基鋁，氯化乙基鋁及二乙基鋅之至少一者；該縮醛係下列式(XIII)所示者：



(XIII),

(式中 R^{19} 至 R^{23} 及 q 如式(X)中所述； R^{31} 係 $\text{C}_2 - 4$ 仲烷基； R^{32} 係 $\text{C}_1 - 10$ 烷基； t 係數目，其平均值在 0 至 10 之間；若有數個 R^{31}O ，則諸 R^{31}O 可為相同或不同)，其係在路易酸存在下，於醇(XII)中加入乙烯醚單體(IX)所得，



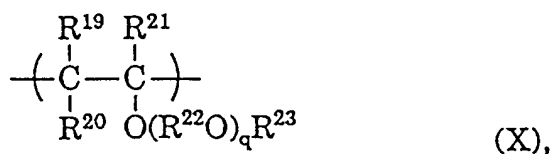
(式中 R^{31} ， R^{32} 及 t 如上面式(XIII)中所述)，然後在此縮醛中繼續加入乙烯醚單體(IX)，並聚合之，該聚合作用係於 0 至 100℃ 溫度下進行。

四、中文發明摘要(發明之名稱：

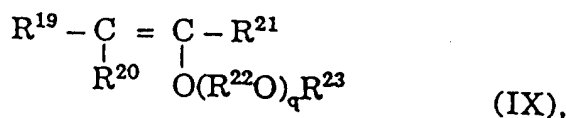
 PREPARATION OF A POLYVINYL ETHER COMPOUND AND AN
 ETHER COMPOUND AND A LUBRICATING OIL COMPOSITION

A lubricating oil for compression-type refrigerators having excellent compatibility with 1,1,1,2-tetrafluoroethane and the like and excellent lubricating property, a method of producing polyvinyl ether compounds and ether compounds efficiently and industrially advantageously and a novel polyvinyl ether compound useful as lubricating oil for compression-type refrigerators, electric insulation oil and the like are disclosed.

A method of production of a polyvinyl ether compound comprising the constituting units expressed by the formula (X):



wherein R^{19} , R^{20} and R^{21} are a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, respectively, and may be the same or different from each other, R^{22} is an alkylene group having 2 to 4 carbon atoms, R^{23} is an alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, q is a number the average of which is in the range of 0 to 10 and a plural of R^{22}O 's may be the same or different from each other when a plural of R^{22}O 's are comprised, which comprises polymerizing a vinyl ether monomer having the formula (IX):



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

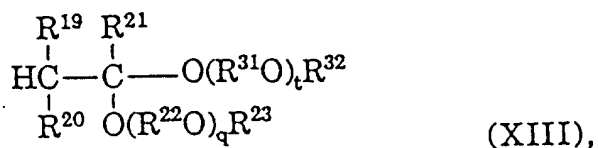
裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

wherein R^{19} to R^{23} and q are the same as those in the formula (X), by using a combination of a Bronsted acid which is at least one selected from the group consisting of hydrofluoric acid, hydrochloric acid, hydriodic acid, nitric acid, sulfuric acid, trichloroacetic acid and trifluoroacetic acid, a Lewis acid and which is at least one selected from the group consisting of boron trifluoride, aluminum trichloride, aluminum tribromide, tin tetrachloride, zinc dichloride and ferric chloride, or an organometallic compound which is at least one selected from the group consisting of diethyl aluminum chloride ethyl aluminum chloride and diethylzinc, and water, an alcohol, a phenol, an acetal or an addition product of a vinyl ether and a carboxylic acid as the initiator, wherein an acetal is one expressed by the formula (XIII):



wherein R^{19} to R^{23} and q are the same as those described in the formula (X), R^{31} is an alkylene group having 2 to 4 carbon atoms, R^{32} is an alkyl group having 1 to 10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

carbon atoms, t is a number the average of which is in the range of 0 to 10, respectively, and a plural of $R^{31}O$'s may be the same or different from each other when a plural of $R^{31}O$'s are comprised, is formed by adding a vinyl ether monomer expressed by the formula (IX) to an alcohol expressed by the formula (XII):



wherein R^{31} , R^{32} and t are the same as those in the formula (XIII), in the presence of a Lewis acid catalyst and then the vinyl ether monomer expressed by the formula (IX) is added further to the acetal and polymerized, the polymerization is conducted at a temperature of 0 to $100^{\circ}C$.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

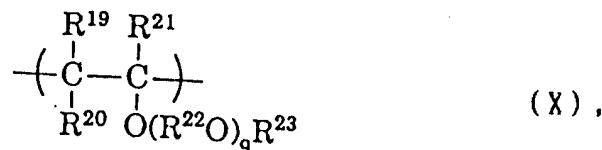
六、申請專利範圍

第 84110555 號「聚乙 烯 醚 化 合 物 之 製 法、醚 化 合 物 之 製 法 及 潤 滑 油 組 成 物」專 利 案

(85 年 11 月 8 日 修 正)

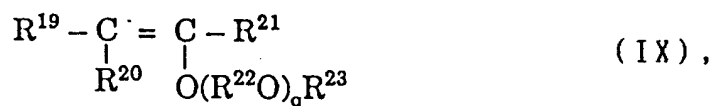
六 申 請 專 利 範 圍：

1. 一 種 具 結 構 單 元 (X) 之 聚 乙 烯 醚 化 合 物 之 製 法，



式 中 R^{19} ， R^{20} 及 R^{21} 相 同 或 不 同，各 為 氫 原 子，或 $\text{C}_1 - 4$ 烷 基， R^{22} 係 $\text{C}_2 - 4$ 伸 烷 基， R^{23} 係 $\text{C}_1 - 10$ 烷 基， q 係 平 均 數，為 0 至 10，若 有 數 個 R^{22}O ，則 諸 R^{22}O 可 為 相 同 或 不 同，

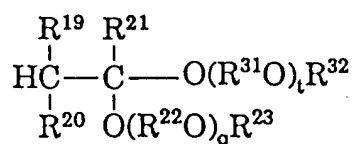
該 製 法 包 括 使 乙 烯 醚 單 體 (IX) 聚 合：



(式 中 R^{19} 至 R^{23} 及 q 同 式 X 中 所 述 者)，引 發 劑 為 布 朗 斯 德 酸，路 易 酸 或 有 機 金 屬 化 合 物 和 水，醇，酚，縮 醛 或 乙 烯 醚 和 羧 酸 加 合 物 之 組 成 物，其 中 布 朗 斯 德 酸 是 選 自 氫 氟 酸，氫 氯 酸，氫 溴 酸，氫 碘 酸，硝 酸，硫 酸，三 氯 醋 酸 及 三 氟 醋 酸 之 至 少 一 者；路 易 酸 是 選 自 三 氯 化 硼，三 氯 化 鋁，三 溴 化 鋁，四 氯 化 錫，二 氯 化

六、申請專利範圍

鋅及氯化鐵之至少一者；有機金屬化合物選自氯化二乙基鋁，氯化乙基鋁及二乙基鋅之至少一者；該縮醛係下列式 (XIII) 所示者：



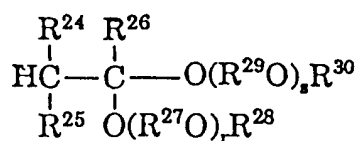
(XIII),

(式中 R^{19} 至 R^{23} 及 q 如式 (X) 中所述； R^{31} 係 $\text{C}_2 - 4$ 伸烷基； R^{32} 係 $\text{C}_1 - 10$ 烷基； t 係數目，其平均值在 0 至 10 之間；若有數個 R^{31}O ，則諸 R^{31}O 可為相同或不同)，其係在路易酸存在下，於醇 (XII) 中加入乙烯醚單體 (IX) 所得，



(式中 R^{31} ， R^{32} 及 t 如上面式 (XIII) 中所述)，然後在此縮醛中繼續加入乙烯醚單體 (IX)，並聚合之，該聚合作用係於 0 至 100℃ 溫度下進行。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之聚乙烯醚化合物之製法，其中該乙烯醚單體 (IX) 係加入縮醛 (XI)，並在路易酸觸媒存在下聚合之：



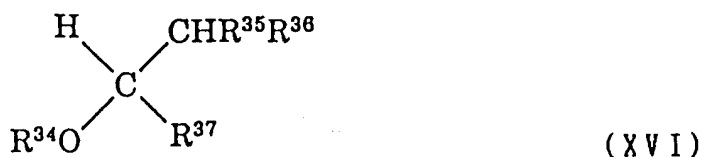
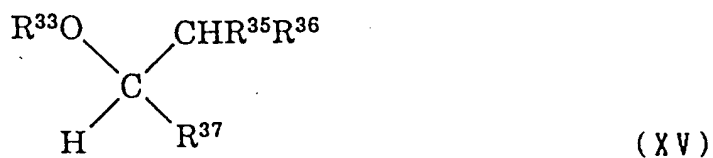
(XI),

六、申請專利範圍

式中 R^{24} , R^{25} 及 R^{26} 相同或不同, 係氫原子或 $C_1 - 4$ 烷基; R^{27} 及 R^{29} 相同或不同, 各為 $C_2 - 4$ 伸烷基; R^{28} 及 R^{30} 相同或不同, 各為 $C_1 - 10$ 烷基; r 及 s 各為平均數, 於 0 至 10 之間; 若有數個 $R^{27} O$, 則諸 $R^{27} O$ 可為相同或不同; 若有數個 $R^{29} O$, 則諸 $R^{29} O$ 可為相同或不同。

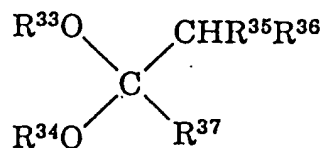
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之聚乙醚化合物之製法, 其中路易酸觸媒為三氟化硼或其錯合物。

4. 一種醚化合物 (XV) 或 (XVI) 之製法:



(式中 R^{33} 及 R^{34} 相同或不同係在主鏈及 / 或側鏈具有醚氧原子之脂族烴基; R^{35} , R^{36} 及 R^{37} 相同或不同, 係氫原子, 或主鏈及 / 或側鏈具有醚氧原子之脂族烴基), 該製法包括在具有酸性及氫化能力之固態觸媒存在下, 使縮醛化合物或縮酮化合物 (XIV) 和氫反應而得, 且其反應溫度為 10 至 250 $^{\circ}C$; 氫之分壓為 1 至 200 Kg/cm^2 ; 反應時間為 0.1 至 10 小時,

六、申請專利範圍

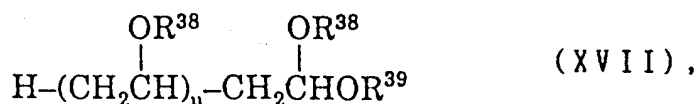


(XIV),

式中 R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} 及 R^{37} 如式 (XV) 及 (XVI) 中所述, 其中具有酸性及氫化能力之固態觸媒乃氫化觸媒和固態酸性觸媒或具有氫化能力之固態酸性觸媒之組合物, 其中該氫化觸媒係選自下列 (i) 至 (iv) 之至少一種:

(i) 元素金屬觸媒, 選自鎳、鈮、銻、鉑及鈦之至少一者; (ii) 含此金屬 (i) 為主要成分之觸媒, (iii) 前述金屬觸媒成分 (i) 負載於載體上之觸媒, 及 (iv) 阮來鎳, 阮來鈦; 該固態觸媒係選自活性粘土, 酸性粘土, 各種沸石, 離子交換樹脂, 氧化矽-氧化鋁及雜多酸之至少一者; 該具有氫化能力之固態酸性觸媒係選自負載於各種沸石之鎳、鈮、銻、鉑及鈦之至少一者。

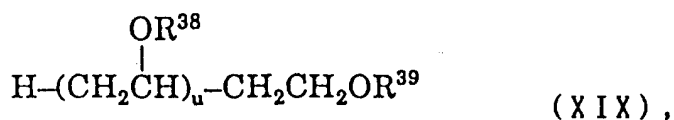
5. 根據申請專利範圍第 4 項之醚化合物之製法, 其中原料縮醛或縮酮化合物 (XIV) 為化合物 (XVII):



(式中 R^{38} 及 R^{39} 相同或不同, 各為 C_{1-20} 烷基或含醚氧之脂族烴基, 諸結構單元中 R^{38} 相同或不同, u 為 1 至 500 之整數);

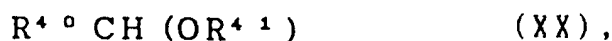
而所得的醚化合物為化合物 (XVIII) 或 (XIX):

六、申請專利範圍



式中 R^{38} , R^{39} 及 u 如式 (XVII) 中所述。

6. 根據申請專利範圍第 4 項之醚化合物之製法，其中原料縮醛及縮酮化合物 (XIV) 為化合物 (XX)：



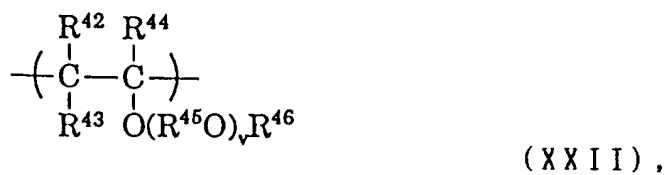
式中 R^{40} 及 R^{41} 相同或不同，係 C_1-20 烷基；

而所得的醚化合物為化合物 (XXI)：



式中 R^{40} 及 R^{41} 如前面式 (XX) 中所述。

7. 一種壓縮型冷凍機用潤滑油組成物，其包含 50-100 wt% 之具有結構單元 (XXII) 之聚乙烯醚化合物做為主要成分：



六、申請專利範圍

式中 R^{42} , R^{43} 及 R^{44} 相同或不同, 各為氫原子或 $C_1 - 4$ 烷基; R^{45} 係 $C_2 - 4$ 伸烷基; R^{46} 係 $C_1 - 10$ 烷基; v 為數目, 其平均值為 0 至 10; 諸結構單元中之 R^{42} 至 R^{46} 相同或不同; 若有多個 $R^{45} O$ 存在, 則諸 $R^{45} O$ 可為相同或不同, 以及冷媒。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之潤滑油組成物, 其中聚乙醚化合物有一末端如式 XXIII 所示:



式中 R^{47} , R^{48} 及 R^{49} 相同或不同, 各為氫原子或 $C_1 - 4$ 烷基, R^{50} 係 $C_2 - 4$ 伸烷基, R^{51} 係 $C_2 - 10$ 烷基, a 係數目, 平均為 0 至 10, 若有多個 $R^{50} O$, 則諸 $R^{50} O$ 相同或不同;

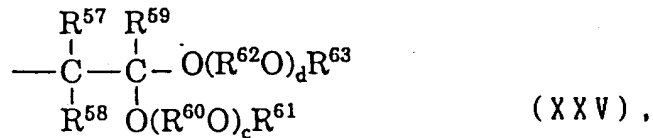
另一端如式 (XXIV) 所示:



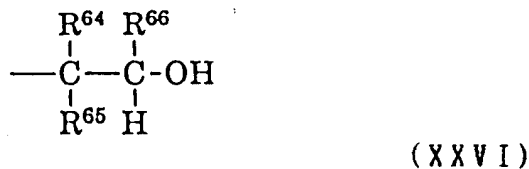
式中 R^{52} , R^{53} 及 R^{54} 相同或不同, 各為氫原子或 $C_1 - 4$ 烷基, R^{55} 係 $C_2 - 4$ 伸烷基, R^{56} 係 $C_1 - 10$ 烷基, b 係數目, 平均為 0 至 10, 若有多個 $R^{55} O$, 則諸 $R^{55} O$ 可為相同或不同。

六、申請專利範圍

9. 根據申請專利範圍第7項之潤滑油組成物，其中聚乙
烯醚化合物有一端為如式 (XXIII) 所示，另一端如式
(XXV) 所示：



- 式中 R^{57} ， R^{58} 及 R^{59} 相同或不同，各為氫原子或 $\text{C}_1 - 4$
烷基， R^{60} 及 R^{62} 相同或不同，各為 $\text{C}_2 - 4$ 伸烷基，
 R^{61} 及 R^{63} 相同或不同，各為 $\text{C}_1 - 10$ 烷基， c 及 d 為數目
，平均各為 0 至 10，若有多個 R^{60}O ，則諸 R^{60}O 可為相
同或不同，若有多個 R^{62}O ，則諸 R^{62}O 可為相同或不同。
10. 根據申請專利範圍第7項之潤滑油組成物，其中聚乙
烯醚化合物之一端為如式 (XXIII) 所示，另一端具有一
個烯烴不飽和鍵之結構。
11. 根據申請專利範圍第7項之潤滑油組成物，其中聚乙
烯醚化合物之一端為如式 (XXIII) 所示，另一端為如
式 (XXVI) 所示：



六、申請專利範圍

式中 R^{64} , R^{65} 及 R^{66} 可為相同或不同, 各為氫原子或 C_{1-4} 烷基。

12. 根據申請專利範圍第7項之潤滑油組成物, 其中聚乙
烯醚化合物為兩種或以上之選自下列化合物之混合物
:

分子之一端為如式 (XXIII) 所示, 另一端為如式 (XXIV)
所示結構之化合物,

分子之一端為如式 (XXIII) 所示, 另一端為如式 (XXV)
所示結構之化合物,

分子之一端為如式 (XXIII) 所示, 另一端含一個烯烴不
飽和鍵之化合物及

分子之一端為如式 (XXIII) 所示, 另一端為如式 (XXVI)
所示結構之化合物。

13. 根據申請專利範圍第7項之潤滑油組成物, 其中聚乙
烯醚化合物為分子之一端為如式 (XXIII) 所示, 另一
端為如式 (XXIV) 所示結構之化合物和

分子之一端為如式 (XXIII) 所示, 另一端為如式 (XXVI)
所示結構之化合物之混合物。

14. 根據申請專利範圍第7項之潤滑油組成物, 其中聚乙
烯醚化合物為分子之一端為如式 (XXIII) 所示, 另一
端為如式 (XXV) 所示結構之化合物和

分子之一端為如式 (XXIII) 所示, 另端含一個烯烴不
飽和鍵結構之化合物之混合物。

六、申請專利範圍

15. 根據申請專利範圍第7項之潤滑油組成物，其中冷媒為氫氟化碳或氫氣氟化碳。
16. 根據申請專利範圍第15項之潤滑油組成物，其中該氫氟化碳為1,1,1,2-四氟乙烷。
17. 根據申請專利範圍第15項之潤滑油組成物，其中該氫氟化碳為二氟甲烷。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂