PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C08G 65/30, 63/90, C07C 41/34

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/11222

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. April 1996 (18.04.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03956

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Oktober 1995 (06.10.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 35 934.9 7. Oktober 1994 (07.10.94) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: WEYER, Hans-Jürgen [DE/DE]; Deichweg 17a, D-67240 Bobenheim-Roxheim (DE). FISCHER, Rolf [DE/DE]; Bergstrasse 98, D-69121 Heidelberg (DE).

(74) Anwalt: GEISSLER, Bernhard; Bardehle & Partner, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR EXTRACTING HETEROPOLYCOMPOUNDS FROM POLYETHERS, POLYESTERS AND POLYETHER ESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON HETEROPOLYVERBINDUNGEN AUS POLYETHERN, POLYESTERN UND POLYETHERESTERN

(57) Abstract

A process is disclosed for extracting heteropolycompounds from polymers contaminated with heteropolycompounds, namely polyethers, polyesters or polyether esters. The process is characterised in that the polymers or a solution of polymers are mixed with an ether having such a low polarity that its admixture causes the heteropolycompounds to deposit as a separate phase. The deposited heteropolycompound phase is extracted and the remaining polymer phase is then preferably further purified with a solid adsorbent.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Heteropolyverbindungen aus mit Heteropolyverbindungen verunreinigten Polymeren, nämlich Polyethern, Polyestern bzw. Polyetherestern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Polymere oder eine Lösung derselben mit einem Ether versetzt, der von so geringer Polarität ist, daß seine Zugabe zur Abscheidung der Heteropolyverbindung in einer gesonderten Phase führt, und die ausgefallene Heteropolyverbindungsphase abtrennt. Die verbleibende Polymerphase wird bevorzugt mit einem festen Adsorbens weiter gereinigt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Verfahren zur Entfernung von Heteropolyverbindungen aus Polyethern, Polyestern und Polyetherestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Heteropolyverbindungen aus derartige Verbindungen enthaltenden Polyethern, Polyestern und Polyetherestern oder deren Lösungen durch Mischen derselben mit einem Ether, der von so geringer Polarität ist, daß seine Zugabe zur Abscheidung der in der Polymerphase vorhandenen Heteropolyverbindung in einer gesonderten Phase führt.

Polyether, Polyester und Polyetherester werden vielseitig verwendet, beispielhaft sei hier deren Verwendung in Hydraulikölen oder als Diolkomponente bei der Herstellung von Polyurethanen genannt. Diese Verbindungen werden durch kationische Polymerisation oder Copolymerisation entsprechender Monomere, wie beispielsweise cyclischer Ether, Acetale, Polyalkohole oder Lactone, mit Hilfe von Brönstedt- oder Lewis-Säure-Katalysatoren hergestellt. Als besonders vorteilhafte Katalysatoren für eine Ringöffnungspolymerisation haben sich Heteropolysäuren und Heteropolysäuresalze, im folgenden gemeinsam als "Heteropolyverbindung(en)" oder "HPA" bezeichnet, erwiesen. Zur Einstellung der gewünschten Polymermolmasse und/oder zur Herstellung spezieller, endgruppenmodifizierter Derivate sind bei der Polymerisation üblicherweise Substanzen anwesend, deren Einbau direkt oder indirekt zum Kettenabbruch führt. Dies sind z. B. Carbonsäurederivate, Alkohole oder Wasser.

JP-A-83 028/1983 beschreibt beispielsweise die Polymerisation von Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart eines Carbonsäureanhydrids oder -halo-

genids unter Bildung von PolyTHF-Diestern, wobei einer Heteropolysäure als Katalysator benutzt wird.

EP 126 471 lehrt die HPA-katalysierte Polymerisation von THF und die Copolymerisation von THF mit verschiedenen anderen cyclischen Ethern in Gegenwart von Wasser unter Bildung von Polyetherglykolen. In EP 158 229 wird die Herstellung von Polyetherglykolen durch Copolymerisation cyclischer Ether mit di- und höherfunktionellen Alkoholen beschrieben.

Nach JP 61-200120 können Lactone oder Lactone zusammen mit cyclischen Ethern in Gegenwart von Hydroxylgruppen-haltigen Verbindungen mit Heteropolysäuren als Katalysatoren polymerisiert werden.

Polyetherglykolmonoether und Polyetherglykolmonoester lassen sich nach EP 503 393 und EP 503 394 durch Polymerisation cyclischer Ether in Gegenwart von Monoalkoholen oder Monocarbonsäuren mit HPA-Katalysatoren herstellen.

Bei diesen Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyethern, Polyestern und Polyetherestern entstehen Polymerphasen, die aufgrund des unvollständigen Umsatzes noch verbleibende Mengen an Monomer(en), verbleibende Mengen der zum Kettenabbruch führenden Verbindung(en), gegebenenfalls eingesetzte Lösungsmittel sowie gelöste Heteropolyverbindungen(en) enthalten. Der Prozentsatz an in der Polymerphase gelöstem HPA-Katalysator ist bei diesen Reaktionen beträchtlich und kann bis zu 1 Gew.-% und mehr, bezogen auf die Polymerphase, betragen. Der gelöste Katalysator fällt bei einer Abtrennung, die lediglich aus einem Abdestillieren von unumgesetztem Monomer, Kettenabbruchsreagenz(ien) und ggf. eingesetztem Lösungsmittel aus dieser Phase besteht,

nicht aus, sondern verbleibt in gelöster Form im Polymer. Einerseits muß dies aus Qualitätsgründen verhindert werden, andererseits ist es aus Kostengründen, da Heteropolysäuren sehr teuer sind, wünschenswert, den größten Teil des Katalysators wiederzugewinnen.

Weiter ist bekannt, daß sich Heteropolyverbindungen im Lauf der Zeit und verstärkt bei thermischer Belastung zersetzen. Dies geschieht vor allem durch Hydrolyse unter Bildung der entsprechenden Oxide. Die Zersetzung von Heteropolyverbindungen kann u. a. durch die Zugabe eines Ethers verlangsamt oder sogar ganz verhindert werden, wie dies beispielsweise von A. Aoshima, S. Yamamatsu und T. Yamaguchi in Nippon Kagaku Kaishi (1990) 233 beschrieben wurde.

Zur Lösung des Problems der Abtrennung von Heteropolyverbindungen wird in EP 181 621 vorgeschlagen, die Polymerphase mit einem Kohlenwasserstoff oder halogenierten Kohlenwasserstoff zu versetzen, wodurch der größte Teil der gelösten Heteropolysäure ausfällt und/oder als gesonderte Phase abgeschieden wird. Die abgetrennte Kohlenwasserstoff/Polymer-Phase wird anschließend mit einem festen Adsorbens behandelt. Eine Stabilisierung der Heteropolyverbindungen wird durch das Ausfällen mit einem (ggf. halogenierten) Kohlenwasserstoff in diesem Verfahren jedoch nicht erreicht.

In SU 1754732 A1 wird nach Konzentration der Polymerphase auf 50 - 90% Polymer ebenfalls ein Kohlenwasserstoff mit 1 - 15 C-Atomen zur Ausfällung der Heteropolyverbindung zugesetzt. Anstelle einer weiteren Reinigung durch Adsorption wird dann jedoch eine flüssige organische Stickstoffbase zugesetzt, die mit noch vorhandener Heteropolyverbindung, bei der es sich in diesem Fall um die Säure handeln muß, ein unlösliches Salz bildet, das ausfällt und auf übliche Weise abgetrennt werden

kann. Die somit zu erzielende Reinheit von ca. 50 x 10^{-6}% Heteropolyverbindung im Polymer ist jedoch für die meisten Zwecke nicht ausreichend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demgemäß, ein Verfahren zur Reinigung von Heteropolyverbindungen enthaltenden Polyethern, Polyestern und/oder Polyetherestern oder deren Lösungen zu finden, das die Heteropolyverbindungen abtrennen und gleichzeitig zur Stabilisierung der eingesetzten HPA dienen kann.

Diese Aufgabe wurde durch ein wie in Anspruch 1 definiertes Verfahren zur Entfernung von Heteropolyverbindungen aus mit Heteropolyverbindungen verunreinigten Polymeren, nämlich Polyethern, Polyestern und/oder Polyetherestern, gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß diese Polymere oder eine Lösung derselben mit einem Ether versetzt werden, der von so geringer Polarität ist, daß seine Zugabe zur Abscheidung der Heteropolyverbindung aus der Polymerphase in einer gesonderten Phase führt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Polyether, Polyester und /oder Polyetherester von Heteropolyverbindung(en) gereinigt werden. Dabei kann das beschriebene Reinigungsverfahren für jedes Gemisch, das HPA und die genannten Polymere enthält, eingesetzt werden.

Die genannten polymeren Verbindungen können beispielsweise aus Monomeren der Gruppe der cyclischen Ether, Acetale, Diole, höheren Alkohole und Lactone aufgebaut sein. Es ist aber auch möglich, aus anderen Monomeren bestehende polymere Verbindungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren von gelösten Heteropolyverbindungen zu befreien. Die Molmasse der zu reinigenden Polyether, Polyester und/oder Polyetherester ist nicht beschränkt, liegt aber bevorzugt unter 5000.

Man setzt die Heteropolyverbindung(en) enthaltenden Polyether, Polyester und/oder Polyetherester als solche oder in gelöster Form, beispielsweise und bevorzugt in ihrer bei der Polymerisation anfallenden Lösung, ein. In dieser Beschreibung und den Ansprüchen wird als "Polymerphase" oder "(Polymer)gemisch" eine Phase bezeichnet, die mindestens eines der obigen Polymere enthält, während als "Polymerlösung" eine Phase bezeichnet wird, die noch zusätzlich eine als Lösungsmittel wirkende niedermolekulare organische Komponente enthält.

Das Polymerisationsverfahren selbst spielt für die erfindungsgemäße Reinigung von Polyethern, Polyestern und/oder Polyetherestern keine besondere Rolle. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, und das Polymerisationssystem kann beispielsweise einphasig, zweiphasig oder heterogen sein.

In der Regel enthält die bei der Polymerisation gebildete Polymerlösung noch einen beträchtlichen Anteil an Monomer(en), einen großen Teil der anfangs zugesetzten Kettenabbruchsreagenz(ien) sowie gelöste Heteropolyverbindung(en). Da es vorteilhaft sein kann, die Polymerisation in Gegenwart eines Lösungsmittels durchzuführen, kann das Polymerisationssystem ggf. auch ein solches enthalten.

In einem bevorzugten Polymerisationsverfahren mit HPA-Katalyse wird so gearbeitet, daß ein Polymerisationsgemisch mit zwei flüssigen Phasen entsteht, wobei die eine die Katalysatorphase und die andere die Monomer-/Polymer-Phase ist. Eine typische Monomer-/Polymer-Phase, wie sie beispielsweise bei der Ringöffnungspolymerisation von THF zu Polytetrahydrofuran (PolyTHF) in Gegenwart von Wasser mit $H_3PW_{12}O_{40}$ als Katalysator in einem zweiphasigen Polymerisationssystem entsteht, ist wie folgt

zusammengesetzt (Angaben in Gew.-%): 77,3% THF, 21,2% PolyTHF, 1,2% $H_3PW_{12}O_{40}$, 0,3% Wasser.

Die Zusammensetzung der Polymerphase, die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet wird, hängt demgemäß von der Art des Katalysators, des bzw. der Monomeren, des oder der Kettenabbruchsreagenz(ien) und dem Gehalt von möglicherweise verwendetem Lösungsmittel ab und ist für das Verfahren nicht kritisch.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zur Reinigung der HPA-haltigen Polymerphase ein Ether zugegeben, der von so geringer Polarität ist, daß seine Zugabe zur mit HPA verunreinigten Polymerphase zum Ausfallen von HPA aus dieser Phase führt. Bevorzugt werden Ether, deren Dipolmoment kleiner als 1,4 D ist, verwendet.

Die weitere Beschaffenheit des Ethers ist beliebig. So kann beispielsweise ein einfacher Ether gleiche oder verschiedene kohlenstoffhaltige Reste aufweisen, wobei die Reste auch zu einem Ring miteinander verbunden sein können. Es kann sich bei den kohlenstoffhaltigen Resten um Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Aralkylgruppen, die ggf. durch Halogen (F, Cl, Br, I) oder durch eine oder mehrere Heteroatome (N, O, S) enthaltende Gruppen substituiert sein können, handeln. Als Beispiele seien Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Di-tert.-butylether, Dibutylether, Dioctylether, Dicyclohexylether, Dibenzylether oder Anisol aufgeführt.

Durch Wahl von geeigneten kohlenstoffhaltigen Resten kann der zur HPA-Ausfällung dienende Ether optimal auf den jeweiligen zu reinigenden Polyether, Polyester und/oder Polyetherester abgestimmt werden.

Zur Vereinfachung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden bevorzugt Ether eingesetzt, die bei Raumtemperatur flüssig sowie unter den Reaktionsbedingungen beständig und leicht handhabbar sind.

Die Gewichtsmenge des einzusetzenden Ethers hängt vom HPA-Gehalt und dem Gehalt anderer niedermolekularer Verbindungen, wie Monomer(en), Kettenabbruchsreagenz(ien), Lösungsmittel usw. in der zu reinigenden Polymerphase ab, beträgt aber normalerweise mindestens so viel, häufig bis doppelt so viel wie die Gesamtgewichtsmenge der anderen niedermolekularen Verbindungen. Bezogen auf die Polyether-, Polyester- und/oder Polyetherestermenge sollte die Menge an Heteroelementverbindung im allgemeinen 50 Gew.-% oder mehr, bevorzugter 100 Gew.-% oder mehr, betragen.

Liegen große Mengen niedermolekulare Verbindungen zusammen mit dem zu reinigenden Polymer vor, müßten zum Ausfällen der HPA ebenfalls große Mengen an Ether zugegeben werden. Es kann deshalb günstig sein, eine Polymer-haltige Mischung vor Zugabe des zur Ausfällung verwendeten Ethers bis zu einem Polymeranteil von mindestens 10 oder bevorzugter mindestens 50 Gew.-% und mehr zu konzentrieren.

Bei der erfindungsgemäßen Zugabe des Ethers fällt der größte Teil der in der Polymerphase gelösten HPA aus. Dabei kann es vorteilhaft sein, die Polymerphase auf geeignete Weise, beispielsweise durch herkömmliches Rühren, zu durchmischen. Für die HPA-Entfernung werden Temperaturen und Drücke gewählt, bei denen sich das Verfahren einfach durchführen läßt. Die verwendeten Temperaturen sollten nicht zu hoch sein, da die Löslichkeit der HPA in der Polymerphase mit zunehmender Temperatur steigt; normalerweise werden Temperaturen zwischen 25 und 60 °C gewählt. Die Mischung kann zur Vervollständigung der Fällung 0,1

bis 200 Stunden stehen bleiben, wobei üblicherweise 0,5 Stunden ausreichen. Häufig wird die Bildung von Emulsionen beobachtet. In diesem Fall kann die Phasentrennung durch geeignete Maßnahmen (z. B. Einsatz von Koaleszierfilter) beschleunigt werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren gelingt die Abtrennung des größten Teils der in der Polyether-, Polyester- und/oder Polyetherester-Phase gelösten HPA. Die HPA fällt meistens in flüssiger Phase an, die direkt in die Polymerisationsstufe zurückgeführt werden kann. Durch die Anwesenheit geringer Mengen des zur Ausfällung verwendeten Ethers in der abgesonderten HPA-Phase wird diese stabilisiert.

Wird beispielsweise die oben erwähnte, bei der THF-Polymerisation in Gegenwart von Wasser und $H_3PW_{12}O_{40}$ als Katalysator erhaltene THF/PolyTHF-Phase mit der doppelten Gewichtsmenge an Dioctylether versetzt, scheidet sich der größte Teil der gelösten HPA in Form einer flüssigen Phase ab. Der HPA-Restgehalt in der THF/PolyTHF/Dioctylether-Phase sinkt dabei auf 5 ppm.

Die bei der HPA-Ausfällung durch die Zugabe von Ether ablaufenden Vorgänge sind noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt. Eine mögliche Wirkungsweise könnte sein, daß die Zugabe eines Ethers mit relativ geringer Polarität die Löslichkeit von Heteropolyverbindungen in der Polymerphase durch Verringerung der Polarität derselben stark herabsetzt, so daß diese aus der Polymerphase ausfallen.

Unter Heteropolysäuren im Sinne der vorliegenden Erfindung werden anorganische Polysäuren mit mindestens zwei verschiedenen Zentralatomen verstanden, welche aus schwachen, mehrbasigen Sauerstoffsäuren eines Metalls, vorzugsweise aus denen des Chroms, Molybdäns, Vanadiums und

Wolframs, und/oder den entsprechenden Oxiden dieser Metalle, beispielsweise CrO_3, MoO_3, V_2O_5 oder WO_3, und denen eines anderen Metalls oder Nichtmetalls, beispielsweise Arsen, Bor, Jod, Phosphor, Selen, Silicium, Germanium oder Tellur, als gemischte, partielle Anhydride entstehen. In der Regel hat das Atomverhältnis zwischen den erstgenannten und den letztgenannten Elementen in diesen Heteropolysäuren den Wert 2,5 bis 12, vorzugsweise beträgt das Atomverhältnis 9 oder 12.

Als Beispiele für Heteropolysäuren, wie sie im erfindungsgemäßen Verfahren entfernt werden können, seien die folgenden Verbindungen genannt:

Dodecamolybdatophosphorsäure ($H_3PMo_{12}O_{40} \times nH_2O$),
Dodecamolybdatokieselsäure ($H_4SiMo_{12}O_{40} \times nH_2O$),
Dodecamolybdatocer(IV)säure ($H_8CeMo_{12}O_{42} \times nH_2O$),
Dodecamolybdatoarsen(V)säure ($H_3AsMo_{12}O_{40} \times nH_2O$),
Hexamolybdatochrom(III)säure ($H_3CrMo_6O_{24}H_6 \times nH_2O$),
Hexamolybdatonickel(II)säure ($H_4NiMo_6O_{24}H_6 \times 5H_2O$),
Hexamolybdatoiodsäure ($H_5IMo_6O_{24} \times nH_2O$),
Octadecamolybdatodiphosphorsäure ($H_6P_2Mo_{18}O_{62} \times 11H_2O$),
Octadecamolybdatodiarsen(V)säure ($H_6As_2Mo_{18}O_{62} \times 25H_2O$),
Nonamolybdatomangan(IV)säure ($H_6MnMo_9O_{32} \times nH_2O$),
Undecamolybdatovanadatophosphorsäure ($H_4PMo_{11}VO_{40} \times nH_2O$),
Decamolybdatodivanadatophosphorsäure ($H_5PMo_{10}V_2O_{40} \times nH_2O$),
Dodecavanadatophosphorsäure ($H_7PV_{12}O_{36} \times nH_2O$),
Dodecawolframatokieselsäure ($H_4SiW_{12}O_{40} \times 7H_2O$),
Dodecawolframatophosphorsäure ($H_3PW_{12}O_{40} \times nH_2O$),
Dodecawolframatoborsäure ($H_5BW_{12}O_{40} \times nH_2O$),
Octadecawolframatodiphosphorsäure ($H_6P_2W_{18}O_{62} \times 14H_2O$),
Octadecawolframatodiarsen(V)säure ($H_6As_2W_{18}O_{62} \times 14H_2O$),
Hexamolybdatohexawolframatophosphorsäure ($H_3PMo_6W_6O_{40} \times nH_2O$).

Selbstverständlich können auch Mischungen von Heteropolysäuren entfernt werden. Häufig dient das erfindungsgemäße Verfahren zur Entfernung von Dodecawolframatophosphorsäure, Dodecawolframatokieselsäure und/-oder Dodecamolybdatokieselsäure, da diese aufgrund ihrer guten Verfügbarkeit bevorzugt als Katalysatoren eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird besonders bevorzugt für die Reinigung von Polymeren verwendet, bei deren Herstellungsverfahren die freien Heteropolysäuren als Katalysatoren eingesetzt worden sind. Aber auch die Abtrennung von Alkali- und/oder Erdalkalimetallsalzen von Heteropolysäuren ist möglich.

Polyether, Polyester und Polyetherester mit einem wie vorstehend beschrieben verringerten HPA-Gehalt können durch Inkontaktbringen mit einem festen Adsorbens weiter gereinigt werden. Dabei können diese Polymere direkt oder in Lösung mit dem festen Adsorbens behandelt werden. Bevorzugt wird der Einsatz von ggf. noch lösungsmittelhaltigen Monomer/Polymer-Mischungen. Dabei können diese Mischungen so wie sie bei der HPA-Ausfällung anfallen, aber auch in konzentrierterer oder verdünnter Form eingesetzt werden. Die in der Polymerphase vorteilhafterweise enthaltene Monomermenge sollte mindestens 10 Gew.-%, besser 50 Gew.-% und mehr, betragen.

Die Art des festen Adsorbens ist nicht beschränkt, solange es Heteropolyverbindungen adsorbieren kann. Bevorzugt werden Aktivkohlen, Aluminiumoxide, Oxide, Hydroxide und Carbonate von Erdalkali- und Seltenerdmetallen sowie basische Ionenaustauscher. Die Menge des Adsorbens hängt vom HPA-Gehalt ab und kann das 2- bis 5000fache, bevorzugt das 10- bis 1000fache, an gelöster HPA betragen. Im allgemeinen führt der

Einsatz größerer Mengen an festem Adsorbens zu einem geringeren HPA-Restgehalt nach der Behandlung.

Die Temperatur bei diesem Reinigungsschritt ist nicht besonders beschränkt und sollte so gewählt werden, daß die zu behandelnde Lösung eine geeignete Viskosität aufweist. Wird ein Polyether mit mittlerer Molmasse 1000 in reiner Form eingesetzt, liegt die geeignete Temperatur normalerweise zwischen 20 und 150 °C, bevorzugt zwischen 30 und 100 °C.

Wenn das gereinigte Polymer nach der Behandlung mit einem festen Adsorbens noch Monomer oder Lösungsmittel enthält, können diese beispielsweise durch Destillation bei Normaldruck oder im Vakuum entfernt werden, wobei ein Polymer mit sehr geringem HPA-Gehalt erhalten werden kann, der unter 1 ppm, bezogen auf reinen Polyether, Polyester und/oder Polyetherester, liegen kann. Demgemäß können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Polyether, Polyester und/oder Polyetherester auf wirtschaftliche Weise in hoher Reinheit erhalten werden.

Alle Konzentrationsangaben der folgenden erläuternden Beispiele sind in Gew.-% angegeben. Die Versuche wurden alle unter Stickstoff durchgeführt. Die quantitative Analyse der Heteropolysäuren wurde mittels Röntgenfluoreszens und Atomabsorption durchgeführt.

Beispiel 1

Es wurde eine bei der Polymerisation von Tetrahydrofuran (THF) zu Polytetrahydrofuran (PolyTHF) in Gegenwart von Wasser mit $H_3PW_{12}O_{40}$ als Katalysator anfallende Polymerphase eingesetzt, die die folgende Zu-

sammensetzung aufwies: THF (77,3%), PolyTHF (21,2%), $H_3PW_{12}O_{40}$ (1,2%), Wasser (0,3%).

100 g dieser Mischung wurden mit 200 g Dioctylether versetzt. Nach 30 Stunden war der größte Teil der vorher gelösten $H_3PW_{12}O_{40}$ in Form einer flüssigen Mischung ausgefallen und konnte abgetrennt werden. Die THF/PolyTHF/Dioctylether-Phase wies noch einen Restgehalt von 5 ppm $H_3PW_{12}O_{40}$ auf. Anschließend wurde die organische Phase mit 20 g Aktivkohle (Merck) versetzt und 4 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Im nach Abtrennung der Aktivkohle und Einengung im Vakuum erhaltenen PolyTHF lag der $H_3PW_{12}O_{40}$-Gehalt unter 1 ppm.

Beispiele 2 - 6

Für die Beispiele 2 - 6 wurden jeweils 100 g einer THF/PolyTHF/HPA-Lösung eingesetzt, deren Zusammensetzung in Tab. I angegeben ist. Zu dieser Mischung wurde der Ether ("Reinigungsverbindung") gegeben, und nach 50 Stunden wurde der HPA-Restgehalt in der Mischung ermittelt. Alle Proben wurden anschließend mit 20 g Aktivkohle versetzt, 4 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt und bei 10 mbar/140°C eingeengt. Die Analyse des so erhaltenen PolyTHF ergab einen HPA-Restgehalt von weniger als 1 ppm.

Tabelle I

Bsp.	Zusammensetzung der Lösung			Reinigungsverbindung		HPA-Restgehalt [ppm]
	THF	PolyTHF	HPA	Art	Menge [g]	
		[Gew.-%]				
2	77,3	21,2	1,2	Diethylether	200	10
3	77,3	21,2	1,2	Dipropylether	200	9
4	77,3	21,2	1,2	Dibutylether	200	7
5	77,3	21,2	1,2	Dipentylether	200	8
6	77,3	21,2	1,2	Dihexylether	200	6

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Heteropolyverbindungen aus mit Heteropolyverbindungen verunreinigten Polymeren, nämlich Polyethern, Polyestern bzw. Polyetherestern, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Polymere oder eine Lösung derselben mit einem Ether versetzt, der von so geringer Polarität ist, daß seine Zugabe zur Abscheidung der Heteropolyverbindung in einer gesonderten Phase führt, und die ausgefallene Heteropolyverbindungsphase abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ether der Formel R_1—O—R_2 eingesetzt wird, wobei R_1 und R_2 gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Aryl- und Aralkyl-Gruppen sein können, die gleich oder verschieden sind und miteinander zu einem cyclischen Rest verbunden sein können.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Ether ein Dialkylether ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Ether ein verzweigtkettiger Dialkylether ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Ether unter Normalbedingungen als Flüssigkeit vorliegt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Ether-Gewichtsmenge versetzt, die mindestens so groß wie die Gewichtsmenge anwesender anderer niedermo-

lekularer Verbindungen ist oder mindestens 50% der Gewichtsmenge an anwesendem Polymer beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung der Polymere auf einen Polymergehalt von zumindest 10 Gew.-%, bevorzugt zumindest 50 Gew.-%, eingeengt wird, bevor mit dem Ether versetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymer nach Abtrennung der Heteropolyverbindungsphase mit einem festen Adsorbens, das in der Lage ist, Heteropolyverbindungen zu adsorbieren, in Kontakt bringt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als festes Adsorbens eines oder eine Mischung mehrerer aus den Gruppen Aktivkohlen, Aluminiumoxide, Erdalkalimetall- und Seltenerdmetalloxide, -hydroxide und -carbonate und basische Ionentauscher einsetzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Entfernung der Heteropolyverbindungen das Polymer durch Abtrennen von Monomeren, Kettenabbruchsreagenzien, eventuell zugesetzten Lösungsmitteln und anderen niedrig siedenden Verbindungen erhält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyoxytetramethylen-Gruppen enthaltenden Polyether einsetzt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die abgetrennte Heteropolyverbindungsphase als Polymerisationskatalysator wiederverwendet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 95/03956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G65/30 C08G63/90 C07C41/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 503 393 (BASF AG.) 16 September 1992 cited in the application see column 10, line 43 - line 56	1,2,5, 10,11
A	EP,A,0 181 621 (ASAHI KASEI KKK) 21 May 1986 cited in the application see claims 1,2	1-12
A	EP,A,0 000 944 (BASF WYANDOTTE CORP.) 7 March 1979 see claims 1,2	1-3
A	GB,A,1 369 304 (SOCIETE MARLERS-KUHLMANN -WYANDOTTE) 2 October 1974 see claims 1,5	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 January 1996	16.02.96

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter nal Application No
PCT/EP 95/03956

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0503393	16-09-92	DE-A-	4108045	17-09-92
		JP-A-	5017568	26-01-93
		US-A-	5414143	09-05-95
EP-A-0181621	21-05-86	JP-C-	1819528	27-01-94
		JP-B-	5030849	11-05-93
		JP-A-	61115934	03-06-86
		JP-B-	1048820	20-10-89
		JP-C-	1560336	31-05-90
		JP-A-	61118420	05-06-86
		JP-B-	1049413	24-10-89
		JP-C-	1560337	31-05-90
		JP-A-	61123629	11-06-86
		DE-A-	3583988	10-10-91
		US-A-	4677231	30-06-87
EP-A-0000944	07-03-79	NONE		
GB-A-1369304	02-10-74	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 95/03956

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G65/30 C08G63/90 C07C41/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 503 393 (BASF AG.) 16. September 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 10, Zeile 43 - Zeile 56	1,2,5, 10,11
A	EP,A,0 181 621 (ASAHI KASEI KKK) 21. Mai 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2	1-12
A	EP,A,0 000 944 (BASF WYANDOTTE CORP.) 7. März 1979 siehe Ansprüche 1,2	1-3
A	GB,A,1 369 304 (SOCIETE MARLERS-KUHLMANN -WYANDOTTE) 2. Oktober 1974 siehe Ansprüche 1,5	1-3

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. Januar 1996	16. 02. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	O'Sullivan, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/03956

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0503393	16-09-92	DE-A-	4108045	17-09-92
		JP-A-	5017568	26-01-93
		US-A-	5414143	09-05-95
EP-A-0181621	21-05-86	JP-C-	1819528	27-01-94
		JP-B-	5030849	11-05-93
		JP-A-	61115934	03-06-86
		JP-B-	1048820	20-10-89
		JP-C-	1560336	31-05-90
		JP-A-	6111842Q	05-06-86
		JP-B-	1049413	24-10-89
		JP-C-	1560337	31-05-90
		JP-A-	61123629	11-06-86
		DE-A-	3583988	10-10-91
		US-A-	4677231	30-06-87
EP-A-0000944	07-03-79	KEINE		
GB-A-1369304	02-10-74	KEINE		