

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/014189 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 65/20**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08340

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Juli 2002 (26.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 39 293.1 9. August 2001 (09.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STEINBRENNER, Ulrich** [DE/DE]; Müller-Thurgau-Weg 20, 67435 Neustadt (DE). **HAUBNER, Martin** [DE/DE]; Windmühlstrasse 21, 68165 Mannheim (DE). **GERSTLAUER, Achim** [DE/DE]; An der Mittagsweide 55, 67065 Ludwigshafen (DE). **DOMSCHKE, Thomas** [DE/DE]; Franz-Stützel-Str. 46, 67346 Speyer (DE). **SIGWART, Christoph** [DE/DE]; Siegfriedstrasse 14, 69198 Schriesheim (DE). **KÄSHAMMER, Stefan** [DE/DE]; Ostring 52, 67105 Schifferstadt (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: IMPROVED METHOD FOR PRODUCING POLYTETRAHYDROFURAN

(54) Bezeichnung: VERBESSERTES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYTETRAHYDROFURAN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the single-stage production of polytetrahydrofuran and/or tetrahydrofuran-copolymers with an average molecular weight of between 650 and 5000 Dalton, by the polymerisation of tetrahydrofuran on an acidic catalyst, in the presence of at least one telogen and/or comonomer. Said method is characterised in that the telogen and/or comonomer is added at a minimum of two dosing points in different sections of the polymerisation apparatus.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polytetrahydrofuran und/oder Tetrahydrofuran-Copolymeren eines mittleren Molekulargewichts von 650 bis 5000 Dalton durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem sauren Katalysator in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers, dadurch gekennzeichnet, dass das Telogen und/oder Comonomer an mindestens zwei Zugabestellen in verschiedenen Segmenten der Polymerisationsapparatur zugegeben wird.



WO 03/014189 A1

Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran oder Tetrahydrofuran-Copolymeren durch Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem sauren, bevorzugt heterogenen Katalysator in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder

- 10 Comonomers, wobei das Telogen und/oder Comonomer an mindestens zwei Zugabestellen in verschiedenen Segmenten der Polymerisationsapparatur zugegeben wird.

Polytetrahydrofuran - im folgenden PTHF genannt - das auch als

- 15 Polyoxybutylenglykol bekannt ist, wird in der Kunststoff- und Kunstfaserindustrie als vielseitiges Zwischenprodukt verwendet und dient unter anderem zur Herstellung von Polyurethan-, Polyester- und Polyamid-Elastomeren. Daneben ist es, wie auch einige seiner Derivate, in vielen Anwendungsfeldern ein wertvoller
- 20 Hilfsstoff, so zum Beispiel als Dispergiermittel oder beim Entfärben (Deinken) von Altpapier.

PTHF wird technisch üblicherweise durch Polymerisation von Tetrahydrofuran - im folgenden kurz THF genannt - an geeigneten

- 25 Katalysatoren hergestellt. Durch Zugabe geeigneter Reagenzien kann die Kettenlänge der Polymerketten gesteuert werden und so das mittlere Molekulargewicht auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Die Steuerung erfolgt dabei durch Wahl von Art und Menge des Telogens. Solche Reagenzien werden Kettenabbruchreagen-
- 30 zien oder "Telogene" genannt. Durch die Wahl geeigneter Telogene können zusätzlich funktionelle Gruppen an ein oder beiden Enden der Polymerkette eingeführt werden.

So können zum Beispiel durch Verwendung von Carbonsäuren oder

- 35 Carbonsäureanhydriden als Telogene die Mono- oder Diester des PTHFs hergestellt werden, die anschließend durch Verseifung oder Umesterung in PTHF umgewandelt werden müssen. Man bezeichnet diese Verfahren daher als zweistufige PTHF-Verfahren.

- 40 Andere Telogene wirken nicht nur als Kettenabbruchreagenzien, sondern werden auch in die wachsende Polymerisatkette des PTHFs eingebaut. Sie haben nicht nur die Funktion eines Telogens, sondern sind gleichzeitig ein Comonomer und können daher mit gleicher Berechtigung sowohl als Telogene wie auch als Comonomere be-
- 45 zeichnet werden können. Beispiele für solche Comonomere sind Telogene mit zwei Hydroxygruppen wie die Diole (Dialkohole). Dies können beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylen-

2

- glykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2-Butin-1,4-diol, 1,6-Hexandiol oder niedermolekulares PTHF sein. Weiterhin sind als Comonomere cyclische Ether wie 1,2-Alkylenoxide, zum Beispiel Ethylenoxid oder Propylenoxid, 2-Methyl-tetrahydrofuran oder
- 15 3-Methyltetrahydrofuran geeignet. Die Verwendung solcher Comonomere führt mit Ausnahme von Wasser, 1,4-Butandiol und niedermolekularem PTHF zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren - im folgenden THF-Copolymere genannt - und ermöglicht es auf dieser Weise, PTHF chemisch zu modifizieren.
- 10 Großtechnisch werden ganz überwiegend zweistufige Verfahren durchgeführt, bei denen Tetrahydrofuran z. B. in Gegenwart von Fluorsulfonsäure zu Polytetrahydrofuran-Estern polymerisiert und anschließend zu Polytetrahydrofuran hydrolysiert wird. Weiterhin
- 15 wird Tetrahydrofuran z. B. mit Acetanhydrid in Gegenwart von sauren Katalysatoren zu Polytetrahydrofuran-Diacetat polymerisiert und anschließend z. B. mit Methanol zu Polytetrahydrofuran umgeestert. Nachteilig an derartigen Verfahren ist, daß zweistufig gearbeitet werden muss und dass Nebenprodukte wie
- 20 z. B. Flußsäure und Methylacetat anfallen.

- Die einstufige Synthese von PTHF wird durch THF-Polymerisation mit Wasser, 1,4-Butandiol oder niedermolekularem PTHF als Telogen an sauren Katalysatoren durchgeführt. Als Katalysatoren sind so-
- 25 wohl homogene im Reaktionssystem gelöste Systeme als auch heterogene, das heißt weitgehend ungelöste Systeme, bekannt.

- Ausgehend von diesem Stand der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches Verfahren be-
- 30 reitzustellen, mit dem sich Polytetrahydrofuran und/oder Tetrahydrofuran-Copolymeren eines bestimmten mittleren Molekulargewichts herstellen lassen, wobei höhere Polymer-Ausbeuten und/oder Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht werden.

- 35 Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran (PTHF) und/oder Tetrahydrofuran-Copolymeren (THF-Copolymeren) durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem sauren heterogenen Katalysator in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers gefunden, das dadurch gekenn-
- 40 zeichnet ist, dass das Telogen und/oder Comonomer an mindestens zwei Zugabestellen in verschiedenen Segmenten der Polymerisationsapparatur zugegeben wird.

- Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, PTHF und THF-Copoly-
- 45 mere eines bestimmten mittleren Molekulargewichts in hoher Raum-Zeit-Ausbeute und mit hohem Umsatz zu gewinnen, wobei das erfindungsgemäße Verfahren einstufig oder zweistufig durchgeführt

3

werden kann. Die einstufige Synthese von PTHF ist jedoch bevorzugt.

- Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass durch die kaskadierte Zugabe der Telogens und/oder Comonomers an mindestens zwei unterschiedlichen Zugabestellen in verschiedenen Segmenten der Polymerisationsapparatur Raum-Zeit-Ausbeute und Umsatz deutlich verbessert werden können. Die Anzahl der Zugabestelle kann neben zwei, drei, vier, fünf oder mehr betragen und ist von der verwendeten Polymerisationsapparatur, insbesondere deren Art und Kapazität, aber auch von verfahrenstechnischen und ökonomischen Randbedingungen abhängig. Bevorzugt werden in der Regel jedoch 2 bis 5 Zugabestellen verwendet.
- 15 Geeignete Polymerisationsapparaturen sind beispielsweise Kaskaden aus mindestens zwei Kessel- oder Rohrreaktoren, beispielsweise Rührkesselkaskaden, Kaskaden aus mindestens zwei gegebenenfalls im Umlauf betriebenen Festbettreaktoren sowie Kaskaden aus Schlaufenreaktoren. Ein Segment dieser Polymerisationsapparaturen, in dem eine Zugabestelle des Telogen und/oder Comonomers liegt, entspricht einem Kessel oder einem Rohr. Es ist jedoch nicht erforderlich, dass jedes Segment der Polymerisationsapparatur, in dem sich eine Zugabestelle des Telogens und/oder Comonomers befindet, als Einzelaggregat wie zum Beispiel als Rührkessel ausgebildet ist. Vielmehr können auch konstruktive Ausgestaltungen eines Reaktors eingesetzt werden, die die Funktion einer Serienschaltung mehrerer Reaktorelemente erfüllen. Es kann daher auch ein Einzelreaktor, insbesondere ein Festbettreaktor, eingesetzt werden, der durch geeignete Einbauten, wie zum Beispiel Lochblenden oder Siebböden, in mindestens zwei, vorzugsweise 2 bis 5, Segmente unterteilt ist. Weiterhin ist es möglich Rührkolonnen mit mehr als einer Stufe und Strömungsrohre jeweils mit mindestens zwei Zugabestellen einzusetzen. Besonders bevorzugt sind Rührkesselkaskaden mit mindestens zwei Rührkesseln, bevorzugt bis 2 bis 5 Kesseln.

- Das Telogen kann getrennt für sich oder gelöst im THF der Polymerisation zugeführt, wobei ein Telogengehalt von 1 bis 50 mol-%, bezogen auf Tetrahydrofuran, bevorzugt ist. Comonomere können ebenfalls gelöst in THF der Polymerisation zugeführt, wobei der Comonomergehalt bis zu 30 mol-%, bevorzugt 20 mol-%, bezogen auf Tetrahydrofuran, betragen kann. Es ist jedoch bevorzugt dem Polymerisationsreaktor THF und das Telogen und/oder das Comonomer getrennt zuzuführen.

4

Da das Telogen den Abbruch der Polymerisation bewirkt, lässt sich über die eingesetzte Telogenmenge das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder der THF-Copolymere steuern. Je mehr Telogen im Reaktionsgemisch enthalten ist, desto niedriger wird das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder der betreffenden THF-Copolymere. Je nach Telogengehalt der Polymerisationsmischung können PTHF und THF-Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 650 bis 5000 Dalton, bevorzugt von 650 bis 3000 Dalton und insbesondere bevorzugt von 1000 bis 3000 Dalton hergestellt werden.

10

Die zugegebenen Telogen und/oder Comonomermenge kann an den vorhandenen, mindestens zwei Zugabestellen gleich oder verschieden sein. Mindestens 5 Gew.-% der Gesamttelogen und/oder Comonomermenge, bevorzugt 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 Gew.-%, werden

15

ab der zweiten Zugabestelle bzw. verteilt über die zweite bis n-te Zugabestelle zugegeben. Folglich beträgt die Zugabe zu Beginn der Polymerisationseinheit, d.h. an der ersten Zugabestelle höchstens 95 Gew.-%, bevorzugt 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 85 Gew.-%.

20

Die Steuerung der Zugabe des Telogens und/oder Comonomers kann so erfolgen, dass das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder THF-Copolymers in jedem Segment der Polymerisationsapparatur, bei einer Rührkesselkaskade in jedem Kessel, durch die Menge an in

25

diesem Segment zugegebenem Telogen und/oder Comonomer so eingestellt wird, dass dieses mittlere Molekulargewicht dem zu erzielenden mittleren Molekulargewicht des Endproduktes entspricht. Dabei wird empirisch Telogen und/oder Comonomer zugefahren, das mittlere Molekulargewicht einer Probe in der bekannten Art und

30

Weise bestimmt, und die Telogen und/oder Comonomerzugabe abhängig vom Ergebnis dieser Bestimmung verändert.

Neben der Steuerung mit dem mittleren Molekulargewicht kann die Telogen und/oder Comonomermenge auch so gesteuert werden, dass jedes Segment bezogen auf die Katalysatormenge, die gleiche inkrementelle Produktivität leistet. Die Produktivität ("Prod") wird dabei, wie nachfolgend in dieser Anmeldung beschrieben, aus Belastung, Katalysatorinhalt und der Differenz zwischen Eindampfdruckstand ("EDR") am Eingang und Ausgang eines Segments errechnet. Der Eindampfdruckstand kann dabei über eine Kalibrierkurve mit ausreichender Genauigkeit aus intrinsischen Eigenschaften des Feedstromes und des Exitstromes, bevorzugt aus dem Brechungsindex, ermittelt werden. Unter Feedstrom wird dabei der dem Segment zugeführte Strom des Reaktionsgemischs und unter Exitstrom, der das Segment verlassende Strom des Reaktionsgemischs verstanden. Sowohl die Steuerung der Telogen und/oder Comonomerzugabe nach dem mittleren Molekulargewicht als auch nach der inkrementellen

5

Produktivität erfordern wiederholte Probenentnahmen, Bestimmungen und abhängig von deren Ergebnis Änderungen der Zugabe.

- Werden die kontinuierlichen Steuerungen nach dem mittleren Molekulargewicht oder der inkrementellen Produktivität für zu aufwendig erachtet, ist es auch möglich, einmalig für jedes Segment nach dem mittleren Molekulargewicht oder der inkrementellen Produktivität einen Wert T für die Menge an Telogen und/oder Comonomer/ Segment der Polymerisationsapparatur für das jeweilige gewünschte Endprodukt zu bestimmen, und dann an jeder Zugabestelle von 25 bis 400% von T, bevorzugt 33 bis 300 %, besonders bevorzugt 50 bis 200%, zuzugeben. Dabei kann die Menge an zugegebenem Telogen und/oder Comonomer bei den verschiedenen Zugabestellen gleich oder verschieden sein.
- 15 Die apparative Steuerung der Telogen und/oder Comonomerzugabe in den verschiedenen Segmenten der Polymerisationsapparatur erfolgt in an sich bekannter Weise durch einzelne Pumpen, Ventile, Düsen, Blenden, Spalte, Membranen, Filterplatten oder Kapillarrohre.
- 20 Als Telogene und/oder Comonomere eignen sich im bevorzugten einstufigen erfindungsgemäßen Verfahren gesättigte oder ungesättigte, unverzweigte oder verzweigte alpha, omega-C₂- bis C₁₂-Dirole, Wasser, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton, cyclische Ether oder deren Gemische. Bevorzugt sind Wasser, Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 2-Butin-1,4-diol und Neopentylglykol oder deren Gemische, wobei Wasser, 1,4-Butandiol und/oder Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton besonders bevorzugt sind.
- 35 Als Telogen-zur Herstellung von PTHF und THF Copolymeren nach dem zweistufigen Verfahren dienen Carbonsäureanhydride und/oder Carbonsäureanhydrid/Protonensäure-Gemische. Bevorzugte Carbonsäureanhydride, welcher von aliphatischen oder aromatischen Poly- oder Monocarbonsäuren abgeleitet sind, die 2 bis 12, ,bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders Bevorzugt ist Essigsäureanhydrid. Die Protonensäuren sind bevorzugt organische und anorganische Säuren, die im Reaktionssystem löslich sind. Bevorzugte Carbonsäuren sind aliphatische oder aromatische Poly- und/oder Monocarbonsäuren, die 2 bis 12, ,bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten. Beispiel für aliphatische Carbonsäuren sind
- 45 Essigsäure, Milchsäure, Propionsäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure und Pelargonsäure. Beispiele für aromatische Carbon-

6

säuren sind Phthalsäure und Naphthalincarbonsäure. Von diesen Carbonsäuren ist Essigsäure bevorzugt verwendet.

Als Comonomere sind cyclische Ether, die sich ringöffnend polymerisieren lassen, bevorzugt dreigliedrige, vier- und fünfgliedrige Ringe wie 1,2-Alkylenoxide, zum Beispiel Ethylenoxid oder Propylenoxid, Oxetan, substituierte Oxetane wie 3,3-Dimethyloxetan, die THF-Derivate 2-Methyl-tetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran, geeignet, wobei 2-Methyl-tetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran besonders bevorzugt sind.

Als Polymerisationskatalysatoren können saure homogene und saure heterogene Katalysatoren verwendet werden. Unter den geeigneten homogenen Katalysatoren sind insbesondere Heteropolysäuren zu erwähnen.

Als Heteropolysäuren, welche im erfindungsgemäßen Verfahren als Katalysatoren dienen können, seien folgende Verbindungen beispielhaft genannt:

20

Dodecamolybdatophosphorsäure ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n \text{H}_2\text{O}$),
 Dodecamolybdatokieselsäure ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n \text{H}_2\text{O}$),
 Dodecamolybdatocer(IV)säure ($\text{H}_8\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42} \cdot n \text{H}_2\text{O}$),
 Dodecamolybdatoarsen(V)säure ($\text{H}_3\text{AsMo}_{12}\text{O}_{42} \cdot n \text{H}_2\text{O}$),
 25 Hexamolybdatochrom(III)säure ($\text{H}_3\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$),
 Hexamolybdatonickel(II)säure ($\text{H}_4\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$),
 Hexamolybdatojodsäure ($\text{H}_5\text{JMo}_6\text{O}_{24} \cdot n \text{H}_2\text{O}$),
 Octadecamolybdatodiphosphorsäure ($\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$),
 Octadecamolybdatodiarsen(V)säure ($\text{H}_6\text{As}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$),

30

Nonamolybdatomangan(IV)säure ($\text{H}_6\text{MnMo}_9\text{O}_{32} \cdot n \text{H}_2\text{O}$),
 Undecamolybdatovanadatophosphorsäure ($\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} \cdot n \text{H}_2\text{O}$),
 Decamolybdatodivanadatophosphorsäure ($\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40} \cdot n \text{H}_2\text{O}$),
 Dodecavanadatophosphorsäure ($\text{H}_7\text{PV}_{12}\text{O}_{36} \cdot n \text{H}_2\text{O}$),
 Dodecawolframatokieselsäure ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$),

35

Dodecawolframatoborsäure ($\text{H}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n \text{H}_2\text{O}$),
 Octadecawolframatodiphosphorsäure ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$),
 Octadecawolframatodiarsen(V)säure ($\text{H}_6\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$),
 Hexamolybdatohexawolframatophosphorsäure ($\text{H}_3\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40} \cdot n \text{H}_2\text{O}$).

40

Selbstverständlich können auch Mischungen von Heteropolysäuren eingesetzt werden. Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren aufgrund ihrer einfachen Zugänglichkeit Dodecawolframatophosphorsäure, Dodecamolybdatophosphorsäure, Nonamolybdatophosphorsäure, Dodecamolybdatokieselsäure und Dodecawolframatokiesel-

45 säure eingesetzt.

7

Bevorzugt werden die freien Heteropolysäuren erfindungsgemäß als Katalysatoren angewandt, es ist aber auch möglich, deren Salze, insbesondere deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze als Katalysatoren zu benutzen. Die Heteropolysäuren und deren Salze sind bekannte Verbindungen und können nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach den Methoden von Brauer (Herausgeber): Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band III, Enke, Stuttgart, 1981 oder nach den Verfahren von Top. Curr. Chem. 76, 1 (1978), hergestellt werden.

10

Die so hergestellten Heteropolysäuren liegen im allgemeinen in hydratisierter Form vor. Vorzugsweise werden sie vor ihrer Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren vom darin enthaltenen koordinativ gebundenen Wasser befreit. Diese Dehydratisierung kann vorteilhaft thermisch, beispielsweise nach dem Verfahren von Makromol. Chem. 190, 929 (1989), durchgeführt werden.

Als Polymerisationskatalysatoren werden bevorzugt saure heterogene Katalysatoren verwendet, die Säurezentren der Säurestärke $H_0 < +2$ in einer Konzentration von mindestens 0,005 mmol/g Katalysator, besonders bevorzugt einer Säurestärke $H_0 < +1,5$ in einer Konzentration von mindestens 0,01 mmol/g Katalysator, aufweisen.

Als heterogene Polymerisationskatalysatoren können in dem erfindungsgemäßen Verfahren geträgerte Heteropolysäuren, Cäsiumsalze der Heteropolysäuren, sulfat- oder phosphatdotierte Metalloxide der Gruppen IV A, VII A und VIII A des Periodensystems der Elemente, gewünschtenfalls durch Säurebehandlung aktivierte Schichtsilikate oder Zeolithe, alpha-Fluorsulfonsäuren enthaltende Polymere, saure gemischte Metalloxide der Gruppen IIIB, IVB, IIIA bis VIIIA des Periodensystems der Elemente, Trägerkatalysatoren aus einem oxidischen Trägermaterial, die eine katalytisch aktive Menge einer Wolfram- oder Molybdänverbindung oder Gemische solcher Verbindungen enthalten, verwendet werden, wobei Trägerkatalysatoren aus einem oxidischen Trägermaterial, die eine katalytisch aktive Menge einer Wolfram- oder Molybdänverbindung oder Gemische solcher Verbindungen enthalten, bevorzugt sind.

Geeignete geträgerte Heteropolysäuren sind beispielsweise Heteropolysäuren der allgemeinen Formeln $H_3PM_{12}O_{40}$ (Dodecamolybdatophosphorsäure, Dodecamolybdatophosphorsäure) und $H_3SiM_{12}O_{40}$ (Dodecamolybdatokieselsäure, Dodecamolybdatokieselsäure), in denen M jeweils Molybdän und/oder Wolfram bedeutet, die auf üblichen Trägermaterialien wie Aktivkohle, Siliciumdioxid, auf mesoporösen Siliciumoxiden gegriftete Sulfonsäuren wie man sie durch Behandlung der mesoporösen Siliciumoxid-Träger mit Mercaptoalkyltrialkoxysilanen und nachfolgender Oxydation, beispielsweise mit

Wasserstoffperoxid oder Salpetersäure, erhält, Tonen, Polymeren oder Zeolithen wie MCM-41 geträgert sind. Derartige geträgerte Heteropolysäuren sind beispielsweise bei T. Okuhara, N. Mizuno und M. Misono, Catalytic Chemistry of Heteropoly Compound, Adv.

- 5 Catal. 41, 1996, Acad. Press, Seiten 113 ff beschrieben. Auch die in dieser Literaturstelle beschriebenen sauren Cäsiumsalze der Heteropolysäuren wie zum Beispiel $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sind für die Verwendung als Polymerisationkatalysator in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet.

10

Als sulfatdotierte Metalloxide der Gruppen IV A, VII A und VIII A kommen bevorzugt sulfatdotiertes Zirkoniumdioxid und Titan-

- 15 dioxid, sulfatdotierte gemischte Oxide des Eisen (III) und des Zirkondioxids sowie sulfat- oder phosphatdotierte gemischte Oxide des Mangans und des Zirkoniumdioxids. Die Herstellung dieser sulfatdotierte Metalloxide erfolgt nach an sich bekannten Verfahren. So kann sulfatdotiertes Zirkoniumdioxid, das für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet ist, beispielsweise nach dem in der US-A 5 149 862 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

20

Neben sulfatdotierten Metalloxiden können auch alpha-Fluorsulfonsäure enthaltende Polymere als Polymerisationskatalysator verwendet werden. Bevorzugt sind perfluorhaltige alpha-Fluorsulfonsäure enthaltende Polymere, die zum Beispiel unter der Be-

- 25 zeichnung Nafion[®] von der Firma E.I. du Pont de Nemours and Company und unter der Bezeichnung Amberlyst[®] 15 und Amberlyst[®] 36 von der Firma Rohm und Haas als Handelsprodukt vertrieben werden.

- Weiterhin können saure gemischte Metalloxide der Gruppen III B, 30 IV B, III A bis VIII A des Periodensystems der Elemente, insbesondere $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{WO}_3\text{-SnO}_2$, $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ wie sie bei K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono und H. Hattori, New Solid acids and Bases, Stud. Surf. Sciences and Catal. 51, insbesondere Sei-
- 35 ten 108 - 128 und 199 - 210, Elsevier 1989, beschrieben sind, in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

- Geeignete Trägerkatalysatoren aus einem oxidischen Trägermaterial, die sauerstoffhaltige Molybdän- oder Wolfram-
- 40 verbindungen oder Gemische solcher Verbindungen als katalytisch aktive Verbindungen enthalten und die weiterhin gewünschtenfalls zusätzlich mit Sulfat- oder Phosphatgruppen dotiert sein können, sind in der DE-A 44 33 606, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben. Diese Katalysatoren können wie in der
- 45 DE 19641481 auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, mit

9

einem Reduktionsmittel, bevorzugt mit Wasserstoff, vorbehandelt werden.

- Weiterhin sind die in der deutschen Patentanmeldung DE 19649803, auf die hier ebenfalls ausdrücklich Bezug genommen wird, beschriebenen Trägerkatalysatoren geeignet, die als Aktivmasse eine katalytisch aktive Menge mindestens einer sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindung enthalten und die nach Aufbereitung der Vorläuferverbindungen der Aktivmasse auf den Trägermaterialvorläufer bei Temperaturen von 500°C bis 1000°C kalziniert worden sind, die einen Promotor enthalten, welcher mindestens ein Element oder eine Verbindung eines Elements der 2., 3. einschließlich der Lanthaniden, 5., 6., 7., 8. oder 14. Gruppe des Periodensystems der Elemente umfaßt. Diese Katalysatoren enthalten im allgemeinen 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-% an Promotor, berechnet als Summe seiner Bestandteile in Form ihrer Elemente und bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.
- Die aus der DE-A 44 33 606 und der DE 196 49 803 bekannten erfindungsgemäß anwendbaren Katalysatoren enthalten im allgemeinen 0,1 bis 50 Gew.-% der katalytisch aktiven, sauerstoffhaltigen Verbindungen des Molybdäns oder Wolframs oder der Gemische der katalytisch aktiven, sauerstoffhaltigen Verbindungen dieser Metalle, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators und da die chemische Struktur der katalytisch aktiven, sauerstoffhaltigen Verbindungen des Molybdäns und/oder Wolframs bislang nicht genau bekannt ist, jeweils berechnet als MoO_3 bzw. WO_3 .
- In der deutschen Anmeldung DE 10032267.0 "Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran" sind erfindungsgemäß anwendbare Katalysatoren, die auf einem oxidischen Träger mindestens eine katalytisch aktive, sauerstoffhaltige Molybdän- und/oder Wolframverbindung enthalten beschrieben, bei denen der Gehalt an Molybdän und/oder Wolfram, bezogen auf den bei 400°C unter Stickstoff getrockneten Katalysator, $x \text{ } \mu\text{mol}$ (Wolfram und/oder Molybdän)/ m^2 Oberfläche mit $10,1 < x < 20,9$ beträgt. Durch die gezielte Einstellung des Verhältnisses des Wolfram und/oder Molybdän-Gehaltes zur BET-Oberfläche konnte die Katalysatoraktivität deutlich gesteigert werden.

- Weiterhin sind in der deutschen Anmeldung DE 10032268.9 "Verbesserter Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran" mit gleichem Anmeldetag erfindungsgemäß anwendbare Katalysatoren, die auf einem oxidischen Träger mindestens eine katalytisch aktive, sauerstoffhaltige Molybdän- und/oder Wolframverbindung enthalten und die nach Aufbringen der Vorläufer-

10

verbindungen der katalytisch aktiven Verbindungen auf das Trägermaterial oder einen Trägermaterial-Vorläufer bei Temperaturen von 400°C bis 900°C kalziniert worden sind, beschrieben, welche eine Porosität des Katalysators mit Transportporen jeweils eines

5 Durchmessers von < 25 nm und ein Volumen dieser Transportporen von mindestens 50 mm³/g aufweisen.

Die in diesen beiden Anmeldungen beschriebenen Katalysatoren enthalten 0,1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% und beson-

10 ders bevorzugt 10 bis 35 Gew.-% der katalytisch aktiven sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindung(en), berechnet als MoO₃ und/oder WO₃ und bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

15 Geeignete oxidische Träger für die sauerstoffhaltigen Molybdän- oder Wolframverbindungen oder Gemische solcher Verbindungen als katalytisch aktive Verbindungen enthaltenden Katalysatoren sind z.B. Zirkoniumdioxid, Titandioxid, Hafniumoxid, Yttriumoxid, Eisen(III)oxid, Aluminiumoxid, Zinn(IV)oxid, Siliziumdioxid, Zink-

20 oxid oder Gemische dieser Oxide. Besonders bevorzugt sind Zirkoniumdioxid, Titandioxid und/oder Siliciumdioxid, insbesondere bevorzugt ist Titandioxid.

Neben den vorstehend genannten Polymerisationskatalysatoren können

25 nen in dem erfindungsgemäßen Verfahren gewünschtenfalls durch Säurebehandlung aktivierte Schichtsilikate oder Zeolithe als heterogener Katalysator eingesetzt werden. Als Schichtsilikate werden bevorzugt solche der Montmorillonit-Saponit-, Kaolin-Serpentin- oder Palygorskit-Sepiolith-Gruppe, besonders bevorzugt Mont-

30 morillonit, Hectorit, Kaolin, Attapulgit, Beidellit oder Sepiolith, wie sie beispielsweise in Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie, 16. Auflage, F. Euke Verlag 1978, Seiten 739 - 765 beschrieben werden, verwendet.

35 In dem erfindungsgemäßen Verfahren können zum Beispiel solche Montmorillonite eingesetzt werden, wie sie unter der Bezeichnung Tonsil[®], Terrana[®] oder Granosil[®] oder als Katalysatoren der Typen Tonsil[®] K 10, KSF-O, KO oder KS bei der Firma Süd-Chemie AG, München, erhältlich sind. Für die Verwendung in dem erfindungs-

40 gemäßen Verfahren geeignete Attapulгите werden beispielsweise von der Firma Engelhard Corporation, Iselin, USA, unter den Handelsbezeichnungen Attasorb[®] RVM und Attasorb[®] LVM vertrieben.

Als Zeolithe wird eine Klasse von Aluminiumhydrosilikaten be-

45 zeichnet, die aufgrund ihrer besonderen chemischen Struktur im Kristall dreidimensionale Netzwerke mit definierten Poren und Kanälen ausbildet. Für das erfindungsgemäße Verfahren sind natürli-

11

che oder synthetische Zeolithe geeignet, wobei Zeolithe mit einem $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von 4:1 bis 100:1 bevorzugt, mit einem $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis 6:1 bis 90:1 besonders bevorzugt und mit einem $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis 10:1 bis 80:1 insbesondere bevorzugt sind. Die Primärkristallite dieser Zeolithe haben bevorzugt eine Teilchengröße von bis zu 0,5 mm, vorzugsweise von 0,1 mm und besonders bevorzugt 0,05 mm.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Zeolithe werden in der sogenannten H-Form eingesetzt. Diese ist dadurch gekennzeichnet, dass im Zeolith azide OH-Gruppen vorliegen. Falls die Zeolithe nicht schon bei ihrer Herstellung in H-Form anfallen, können sie leicht durch Säurebehandlung mit zum Beispiel Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder durch thermische Behandlung geeigneter Vorläufer-Zeolithe, die zum Beispiel Ammoniumionen enthalten, beispielsweise durch Erhitzen auf Temperaturen von 450 bis 600°C, vorzugsweise 500 bis 550°C, in die katalytisch aktive H-Form umgewandelt werden. Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Zeolithe sind beispielsweise Zeolithe vom Mordenit-Typ, beta-Zeolithe, Zeolithe beispielsweise vom Typ MCM-22 oder Faujasit.

Die erfindungsgemäß anwendbaren heterogenen Katalysatoren können in Form von Pulver, beispielsweise bei der Durchführung des Verfahrens in Suspensionsfahrweise, oder zweckmäßigerweise als Formkörper, z.B. in Form von Zylindern, Kugeln, Ringen, Spiralen oder Splitt, insbesondere bei einer Festbettanordnung des Katalysators, im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Als Monomer kann grundsätzlich jedes beliebige THF, bevorzugt THF, das weniger als 100 ppm an ungesättigten Verbindungen und molekularem Sauerstoff enthält, eingesetzt werden. Bevorzugt wird handelsübliches THF durch Säurebehandlung, wie beispielsweise in der EP-A 003 112 beschrieben, oder destillativ vorgereinigtes THF eingesetzt.

Die Polymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 80°C, bevorzugt bei 25 bis 75 °C, und besonders bevorzugt bei 40 bis 70°C durchgeführt. Der angewandte Druck ist in der Regel für das Ergebnis der Polymerisation unkritisch, weshalb im allgemeinen bei Atmosphärendruck oder unter dem Eigendruck des Polymerisationssystems gearbeitet wird.

12

Zur Vermeidung der Bildung von Etherperoxiden wird die Polymerisation vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre vollzogen. Als Inertgase können z.B. Stickstoff, Kohlendioxid oder die Edelgase dienen, bevorzugt wird Stickstoff verwendet.

5

Die Polymerisation kann auch in Gegenwart von Wasserstoff bei Wasserstoffdrucken von 0,1 bis 10 bar durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt kontinuierlich betrieben. Es ist jedoch auch möglich das erfindungsgemäßen Verfahrens diskontinuierlich zu betreiben.

- Dabei kann die Umsetzung in herkömmlichen für kontinuierliche Verfahren geeigneten Reaktoren oder Reaktoranordnungen in
- 15 Suspensions- oder Festbettfahrweise, beispielsweise in Schlaufenreaktoren oder Rührreaktoren bei Suspensionsfahrweise oder bei Festbettfahrweise in Rohrreaktoren oder Festbettreaktoren ausgeführt werden.
- 20 Zum Betrieb des kontinuierlichen Polymerisationsapparatur oder kann der Katalysator gewünschtenfalls nach dem Einfüllen in den oder die Reaktor(en) vorbehandelt werden. Als Vorbehandlung des Katalysators kommen beispielsweise das Trocknen mit auf 80-200°C, bevorzugt auf 100 bis 150°C, erwärmten Gasen wie zum Beispiel Luft
- 25 oder Stickstoff oder die Vorbehandlung mit einem Reduktionsmittel, wie dies in der DE 196 41 481 für die erfindungsgemäß bevorzugten Trägerkatalysatoren, welche als Aktivmasse eine katalytisch aktive Menge mindestens einer sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindung enthalten, beschrieben ist, in Frage.
- 30 Selbstverständlich kann der Katalysator jedoch auch ohne Vorbehandlung eingesetzt werden.

- In Festbettfahrweise kann die Polymerisationsapparatur in Sumpffahrweise, d.h. das Reaktionsgemisch wird von unten nach oben geführt, oder in Rieselfahrweise, d.h. das Reaktionsgemisch wird von oben nach unten durch den Reaktor geführt, betrieben werden. Das Eduktgemisch (Feed) aus THF und einem Teil des Telogen und/oder Comonomers wird der ersten Zugabestelle der Polymerisationsapparatur kontinuierlich zugeführt. An der zweiten oder den
- 40 weiteren Zugabestellen werden weitere Teilmengen des Telogens und/oder Comonomers zugeführt. Die Katalysatorbelastung beträgt 0,05 bis 0,8 kg THF/(l.h), bevorzugt 0,1 bis 0,6 kg THF/(l.h) und besonders bevorzugt 0,15 bis 0,5 kg THF/(l.h), beträgt.
- 45 Weiterhin kann der Polymerisationsreaktor im geraden Durchgang, das heißt ohne Produktrückführung, oder im Umlauf, das heißt das den Reaktor verlassende Polymerisationsgemisch wird dabei im

13

Kreislauf betrieben werden. Bei der Umlauffahrweise beträgt das Verhältnis von Umlauf zu Zulauf kleiner oder gleich 100 : 1, bevorzugt kleiner 50 : 1 und besonders bevorzugt kleiner 40 : 1.

5 Beispiele

Die Erfindung wird im weiteren anhand von Beispielen erläutert.

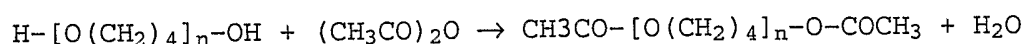
Molekulargewichtsbestimmung

10

Das mittlere Molekulargewicht M_n , in Form des Zahlenmittel des Molekulargewichtes, definiert als die Masse aller PTHF-Moleküle dividiert durch ihre Menge in Mol, wird durch die Bestimmung der Hydroxylzahl in Polytetrahydrofuran bestimmt. Unter der Hydroxyl-

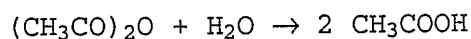
15 zahl wird diejenige Menge an Kaliumhydroxid in mg verstanden, die bei der Acetylierung von 1 g Substanz gebundenen Menge Essigsäure äquivalent ist. Die Hydroxylzahl wird bestimmt durch die Veresterung der vorhandenen Hydroxylgruppen mit einem Überschuß an Essigsäureanhydrid.

20



Nach der Umsetzung wird das überschüssige Essigsäureanhydrid gemäß folgender Reaktionsgleichung mit Wasser hydrolysiert

25



und als Essigsäure mit Natronlauge zurücktitriert.

30 Beispiel 1: Herstellung des Katalysators

Titandioxid (VKR 611 der Firma Sachtleben) wurde bei 500 °C im kontinuierlichen Drehrohr kalziniert, so das ein Material mit einer BET-Oberfläche von 135 m²/g und einem Massenverlust nach dem Glü-

35 hen von 8,1 Gew.-% resultierte. 73,81 kg dieses Titandioxids wurden mit 29,64 kg Ammoniumparawolframat, 21,73 kg Oxalsäure-Dihydrat und 17,7 kg Wasser 1 Stunde gekollert, in Strängen von 3 mm Durchmesser extrudiert und 3 h bei 90°C getrocknet. Anschließend wurde 5 h auf bei 400°C und 40 min bei 630 °C kalziniert.

40

Kontinuierliche THF-Polymerisation

Vergleichsbeispiele V 1 bis 4

45 Ein druckloser 3300 ml Glasreaktor mit Heizmantel und externem Rührer, bei dem der Bereich des Rührers mittels eines Drahtnetzes vom Rest des Reaktors getrennt war, wurden mit 2410 g Katalysator

14

gemäß Beispiel 1 gefüllt. Katalysator und Reaktor wurden anschließend bei 200 °C im N₂-Strom getrocknet. Nach dem Einfüllen des Katalysators wurde der Reaktor auf 60°C abgekühlt und mit einem Gemisch aus 1,4-Butandiol in THF (Tetrahydrofuran) angefahren. Täglich wurde am Reaktorausgang Proben entnommen und durch Erhitzen im Vakuum bei 0,3 mbar und 120°C von nicht umgesetztem THF und 1,4-Butandiol befreit.

Der so erhaltene Eindampfrückstand entspricht näherungsweise dem THF-Umsatz – und ist definiert als

$$\text{EDR} = m(\text{Destillationsrückstand}) / m(\text{Probe}).$$

Die Produktivität wiederum ist definiert

15

$$\text{Prod} = \text{EDR} * m(\text{Feed}) / t / m(\text{Katalysator})$$

wobei m jeweils für die Menge in g, t für die Zeit in Stunden steht und Feed, das in den Reaktor eingefahrene Reaktionsgemisch

20 bedeutet.

Für das so erhaltene PTHF wurde dann das Zahlenmittel des Molekulargewichts gemessen. Anschließend wurden die Butandiol dosierungen variiert bis an drei aufeinanderfolgenden Tagen das Zahlenmittel des PTHF-Molekulargewichtes 2000 ± 50 betrug. Dann wurden der Eindampfrückstand und das PTHF-Molekulargewicht bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel V 5

30

Eine Kaskade aus vier der unter den Vergleichsbeispielen 1 bis 4 beschriebenen drucklosen Glasreaktoren wurden pro Reaktor mit 602,5 g Katalysators gemäß Beispiel 1 befüllt und anschließend bei 200 °C im N₂-Strom getrocknet. Die Reaktoren wurden als Rührkesselkaskade betrieben. Nach dem Befüllen des Katalysators wurden die Reaktoren auf 60°C abgekühlt und mit einem Gemisch aus 1,4-Butandiol in THF (Tetrahydrofuran) angefahren. Das Telogen 1,4-Butandiol wurde zu 100% vor dem ersten Reaktor zugegeben. Täglich wurden am Reaktorausgang des letzten Reaktors der Kaskade Proben entnommen und durch Erhitzen im Vakuum bei 0,3 mbar und 120°C von nicht umgesetztem THF und 1,4-Butandiol befreit.

Für das erhaltene PTHF wurde dann das Zahlenmittel des Molekulargewichts gemessen und der Eindampfrückstand nach dem vierten Reaktor bestimmt. Das Zahlenmittel des PTHF-Molekulargewichtes

15

nach dem letzten Reaktor betrug 1989 g/mol Das Ergebnis und die Gesamtbelastungen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Vergleichsbeispiele V 1 bis V 5

5	Vergleichs- beispiele	Belastung THF (g/h)	Belastung 1,4-BDO ¹ (g/h)	M _n ² (g/mol)	EDR ³ (%)	Prod ⁴ (g/kg/h)
10	V 1	1000	3,4	1981	4,6	19,2
	V 2	498	2,31	2034	6,8	14,2
	V 3	332	1,82	2021	8,3	11,5
	V 4	249	1,53	1993	9,6	10,0
	V 5	499	2,09	1989	6,7	14,0

1 = 1,4-Butandiol

15 2 = Zahlenmittel des Molekulargewichts

3 = Eindampfdruckstand

4 = Produktivität

20 Beispiele 2 bis 7

Eine Kaskade aus vier der unter den Vergleichsbeispielen 1 bis 4 beschriebenen drucklosen Glasreaktoren wurden pro Reaktor mit 602,5 g Katalysators gemäß Beispiel 1 befüllt und anschließend bei 200 °C im N₂-Strom getrocknet. Die Reaktoren wurden als Rührkesselkaskade betrieben. Nach dem Befüllen des Katalysators wurden die Reaktoren auf 60°C abgekühlt und mit einem Gemisch aus 1,4-Butandiol in THF (Tetrahydrofuran) angefahren. Vor jeder Reaktoreinheit der Rührkesselkaskade wurde mit Hilfe einer Dosierpumpe die angegebenen Teilmengen des 1,4-Butandiol zugefahren. Die Menge wurde jeweils mit einer Analysenwaage bestimmt. Täglich wurden am Reaktorausgang des letzten Reaktors der Kaskade Proben entnommen und durch Erhitzen im Vakuum bei 0,3 mbar und 120°C von nicht umgesetztem THF und 1,4-Butandiol befreit.

35 Für das so erhaltene PTHF wurde dann das Zahlenmittel des Molekulargewichts gemessen. Anschliessend wurden die Butandiol dosierungen variiert bis an drei aufeinanderfolgenden Tagen das Zahlenmittel des PTHF-Molekulargewichtes nach dem letzten Reaktor 2000 ± 50 betrug. Dann wurden der Eindampfdruckstand und das PTHF-Molekulargewicht nach jedem Reaktor bestimmt. Das Ergebnis der einzelnen Reaktoren ist nach jedem Beispiel angegeben. Das Ergebnis für den vierten Reaktor und die Gesamtbelastungen sind Tabelle 3 zu entnehmen.

16

Beispiel 2

In Beispiel 2 wurden 25 Gew.% der Gesamtmenge an 1,4-Butandiol vor dem ersten Reaktor zugegeben. In Tabelle 2 sind die Gesamtbe-
 5 lastungen sowie das Zahlenmittel des Molekulargewichts, der Eindampfdruckstand EDR des letzten Reaktor und die Produktivität angegeben.

10	Reaktor Nr.	EDR ¹ (%)	M _n ² (g/mol)
	1	5.2	3384
	2	6.6	2631
	3	7.1	2259
	4	7.6	2026

- 15 ¹ = Eindampfdruckstand
² = Zahlenmittel des Molekulargewichts

Beispiel 3

20 In der in Beispiel 3 betriebenen Rührkesselkaskade wurde 1,4-Butandiolmenge in vier Teilmengen zugegeben und zwar 40 Gew.-% vor dem ersten Reaktor, 30 Gew.-% vor dem zweiten Reaktor, 20 Gew.-% vor dem dritten Reaktor und 10 Gew.-% vor dem vierten Reaktor. In Tabelle 2 sind die Gesamtbelastungen sowie sowie das
 25 Zahlenmittel des Molekulargewichts, der Eindampfdruckstand EDR des letzten Reaktor und die Produktivität angegeben.

30	Reaktor	EDR ¹ (%)	M _n ² (g/mol)
	1	3.8	2521
	2	5.5	2187
	3	6.7	2053
	4	7.9	2012

- 35 ¹ = Eindampfdruckstand
² = Zahlenmittel des Molekulargewichts

Beispiele 4, 5, 6 und 7

40 In den in den Beispielen 4, 5, 6 und 7 betriebenen Rührkesselkaskaden wurde 1,4-Butandiolmenge in vier Teilmengen bei unterschiedlichen Gesamtbelastungen zugegeben und zwar 50 Gew.-% vor dem ersten Reaktor, 25 Gew.-% vor dem zweiten Reaktor, 15 Gew.-% vor dem dritten Reaktor und 10 Gew.-% vor dem vierten Reaktor.

17

	Beispiel	Reaktor Nr.	EDR (%)	M _n (g/mol)
5	4	1	2.6	1805
		2	4.4	1811
		3	6.1	1892
		4	7.9	2007
	5	1	1.5	1729
10		2	2.7	1758
		3	3.9	1869
		4	5.2	2011
	6	1	3.5	1874
		2	5.8	1859
15		3	7.8	1907
		4	9.9	2005
	7	1	4.2	1873
		2	6.9	1871
		3	9.3	1941
20		4	11	2006

In Tabelle 2 sind die Gesamtbelastungen, das Zahlenmittel des Molekulargewichts, der Eindampfdruckstand EDR des letzten Reaktor und die Produktivität angegeben.

25

Tabelle 2: Beispiele 2 bis 7

	Beispiele	Gesamtbelastung THF (g/h)	Gesamtbelastung 1,4-BDO ¹ (g/h)	M _n ² (g/mol)	EDR ³ (%)	Prod ⁴ (g/kg/h)
30	2	496	3,92	2026	7,6	15,8
	3	498	2,78	2012	7,9	16,4
	4	498	2,53	2007	7,9	16,4
	5	1000	3,64	2011	5,2	21,7
35	6	332	2,03	2005	9,9	13,7
	7	248	1,72	2006	11,5	12,0

1 = 1,4-Butandiol

40 2 = Zahlenmittel des Molekulargewichts

3 = Eindampfdruckstand

4 = Produktivität

Ein Vergleich der erfindungsgemäßen Beispiele mit den Vergleichsbeispielen, bei denen vergleichbare Belastungen an THF gefahren werden, zeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren höhere Produktivitäten erreichbar sind.

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polytetrahydrofuran
und/oder Tetrahydrofuran-Copolymeren eines mittleren Moleku-
largewichts von 650 bis 5000 Dalton durch die Polymerisation
von Tetrahydrofuran an einem sauren Katalysator in Gegenwart
mindestens eines Telogens und/oder Comonomers, dadurch ge-
kennzeichnet, dass das Telogen und/oder Comonomer an minde-
stens zwei Zugabestellen in verschiedenen Segmenten der Poly-
merisationsapparatur zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein
saurer heterogener Katalysator verwendet wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass an 2 bis 5 Zugabestellen in verschiedenen Seg-
menten der Polymerisationsapparatur Telogen und/oder
Comonomer zugegeben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass ein Segment der Polymerisationsapparatur ein
Kessel- oder Rohrreaktor ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die Polymerisationsapparatur ein Einzelreaktor
ist, der durch geeignete Einbauten in Segmente unterteilt
ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, dass mindestens 5 Gew.-% des Telogens und/oder
Comonomers ab der zweiten Zugabestelle zugegeben werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-
zeichnet, dass als Steuerungsgröße für die Zugabe des Telo-
gens und/oder Comonomers in den einzelnen Segmenten das mitt-
lere Molekulargewicht des PTHF oder THF-Copolymeren oder die
Produktivität in diesen Segmenten dient.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekenn-
zeichnet, dass Polytetrahydrofuran aus Tetrahydrofuran und
1,4-Butandiol, Wasser und/oder Polytetrahydrofuran eines Mo-
lekulargewichts von 200 bis 700 Dalton als Telogen herge-
stellt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G65/20

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 7 C08G

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 23833 A (MUELLER HERBERT) 8 August 1996 (1996-08-08) example 3 insbesondere Seite 11 Z. 16-22, gleichzeitige Eingassung von EO in (1) figure 1	1-8
A	WO 99 36459 A (BASF AG ;BECKER RAINER (DE); ELLER KARSTEN (DE); HESSE MICHAEL (DE) 22 July 1999 (1999-07-22) claim 1 page 7, line 20 - line 30	1-8

☐ 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

9 September 2002

Date of mailing of the international search report

17/09/2002

Name and mailing address of the ISA
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

Authorized officer

Kositza, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08340

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9623833	A	08-08-1996	DE 19502970 A1	01-08-1996
			DE 19514826 A1	24-10-1996
			DE 19521602 A1	19-12-1996
			WO 9623833 A1	08-08-1996
			DE 59602619 D1	09-09-1999
			EP 0807139 A1	19-11-1997
			ES 2135202 T3	16-10-1999
			JP 11502548 T	02-03-1999
			US 5886138 A	23-03-1999
WO 9936459	A	22-07-1999	DE 19801462 A1	22-07-1999
			AU 2617799 A	02-08-1999
			CN 1286714 T	07-03-2001
			WO 9936459 A1	22-07-1999
			EP 1047721 A1	02-11-2000
			JP 2002509169 T	26-03-2002
			TW 467919 B	11-12-2001
			US 6362312 B1	26-03-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08340

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G65/20

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 23833 A (MUELLER HERBERT) 8. August 1996 (1996-08-08) Beispiel 3 insbesondere Seite 11 Z. 16-22, gleichzeitige Eingasung von EO in (1) Abbildung 1	1-8
A	WO 99 36459 A (BASF AG ;BECKER RAINER (DE); ELLER KARSTEN (DE); HESSE MICHAEL (DE) 22. Juli 1999 (1999-07-22) Anspruch 1 Seite 7, Zeile 20 - Zeile 30	1-8



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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. September 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/09/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Kositza, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08340

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9623833 A	08-08-1996	DE 19502970 A1	01-08-1996
		DE 19514826 A1	24-10-1996
		DE 19521602 A1	19-12-1996
		WO 9623833 A1	08-08-1996
		DE 59602619 D1	09-09-1999
		EP 0807139 A1	19-11-1997
		ES 2135202 T3	16-10-1999
		JP 11502548 T	02-03-1999
		US 5886138 A	23-03-1999
WO 9936459 A	22-07-1999	DE 19801462 A1	22-07-1999
		AU 2617799 A	02-08-1999
		CN 1286714 T	07-03-2001
		WO 9936459 A1	22-07-1999
		EP 1047721 A1	02-11-2000
		JP 2002509169 T	26-03-2002
		TW 467919 B	11-12-2001
		US 6362312 B1	26-03-2002