

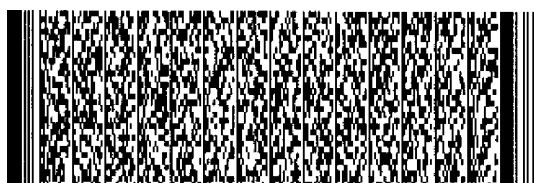
申請日期：88.4.16	案號：88106096
類別：C08G6/10	C08G6/18

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

459001

一、發明名稱	中文	聚環氧烷之製法
	英文	PROCESS FOR PREPARING POLY(ALKYLENE OXIDE)
二、發明人	姓名(中文)	1. 林 貴 臣 2. 船 木 克 彦 3. 柴 原 敦 4. 水 谷 一 美
	姓名(英文)	1. 2. 3. 4.
	國 籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 日本國神奈川縣横浜市戸塚區平戸3-42-7 2. 日本國神奈川縣鎌倉市台4-5-45 3. 同(1) 4. 日本國神奈川縣横浜市栄區飯島町2882-3-11
三、申請人	姓名(名稱)(中文)	1. 三井化學股份有限公司
	姓名(名稱)(英文)	1. 三井化學株式會社
	國 籍	1. 日本
	住、居所(事務所)	1. 日本國東京都千代田區霞が關3丁目2番5號
	代表人姓名(中文)	1. 佐 藤 彰 夫
	代表人姓名(英文)	1.



459001

申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	5. 原 烈 6. 清 野 真 二 7. 昇 忠 仁 8. 高 木 卯 三 治
	姓 名 (英文)	5. 6. 7. 8.
	國 籍	5. 日本 6. 日本 7. 日本 8. 日本
	住、居所	5. 日本國神奈川縣中郡二宮町二宮372-6 6. 日本國神奈川縣横浜市栄區飯島町2882-1-35 7. 日本國神奈川縣横浜市戸塚區上柏尾町250-1 8. 日本國神奈川縣藤沢市大鋸 1223-19
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

日本 JP

1998/04/16 10-106745

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明背景

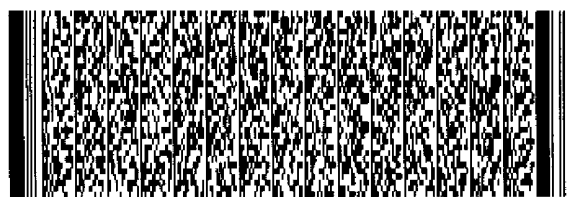
1. 發明領域

本發明係關於一種藉由使一環氧烷化合物聚合而製備一聚環氧烷之方法。該聚環氧烷係一種重要聚合物，藉由與一異氰酸酯化合物或一界面活性劑反應用作聚胺基甲酸乙酯泡沫、彈性體等之生料。

2. 習知技藝說明

在藉由使一烯化合物聚合所進行之聚環氧烷製備中，最常用者為在聚合開始前進行一活性氫化合物，如多元醇，與一鹼性鹼金屬化合物，如氫氧化鉀間之水合反應，以形成該活性氫化合物之鹼金屬鹽，其係用作一起始劑。此方法已進入工業上的實用階段。關於此起始劑組合以外之組合，美國專利3,829,505中揭示利用一活性氫化合物與一水合貳[六氰鐵]三鋅、環氧乙烷($\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ·

dioxane)所代表之化合物得致一環氧丙烷之聚合物。日本專利Kokai (早期公開)公告號276821/1990揭示，藉由使在一六氰基鈷酸鋅錯合物存在下製得之聚醇與甲醇鈉反應，並使該反應產物與環氧乙烷聚合而得致一聚合物。日本專利Kokai (早期公開)公告號232433/1987揭示，藉由將一二乙基鋅之己烷溶液加入一分散液中所製得之產物使環氧乙烷聚合而得致一聚合物，而該分散液係利用將1,4-丁二醇與一非離子性界面活性劑加至一發煙鋁氧之己烷泥中而製得。然而，所有這些聚合物均包含金屬組分，且當這些金屬組分殘留在該成形之聚環氧烷中時，會對製備聚胺基甲酸



五、發明說明 (2)

乙酯之反應或該聚胺基甲酸乙酯之物理性質造成不良影響。因此，在聚環氧烷之製備中，需要一種有效除去這些金屬組分之特殊方法或複雜步驟。

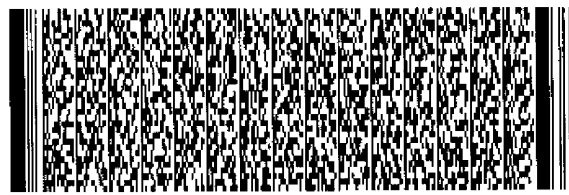
在日本專利Kokai (早期公開)公告號159595/1975中，利用一烷類聚醇活性氫化合物與一三氟化硼之醚加成物之組合作為無金屬起始劑，藉此製得一環氧乙烷之聚合物。然而，同時關於此起始劑，已知聚合物中之雜質會對該聚胺基甲酸乙酯之物理性質造成不良影響，因此，需要複雜的步驟以充分除去雜質。在日本專利Kokai (早期公開)公告號12026/1982中，利用醇與胺基酚製得一環氧烷之聚合物。

在日本專利Kokai (早期公開)公告號38323/1981中，利用山梨糖醇與氫氧化四甲基銨聚合得一環氧丙烷。然而，所有方法均有聚合活性不足與胺化合物味道殘留之問題。

另外已知一種在一磷腈化合物與一活性氫化合物存在下使一環氧烷化合物聚合而製備聚環氧烷之方法 (EP0763555; Macromol. Rapid Commun., Vol. 17, pages 143-148, 1996; 以及Macromol. Symp., Vol. 107, pages 331-340, 1996)。

在此方法中之磷腈化合物為一種具有強鹼性之起始劑，但在工業上並無好處，因為合成磷腈化合物需要複雜的步驟，且必須使用更強的鹼性化合物以提供強鹼性。同時在處理上也有問題，該磷腈化合物很可能因其強鹼性而透過空氣中的二氧化碳造成性質的變化。

EP0791600揭示一種在一活性氫化合物之磷腈鹽存在下



五、發明說明 (3)

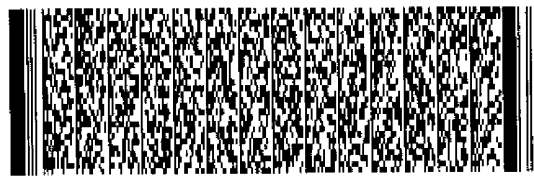
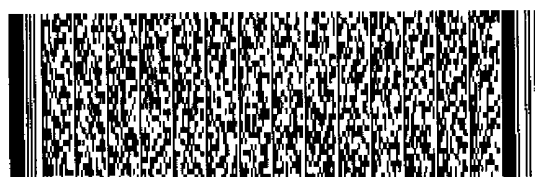
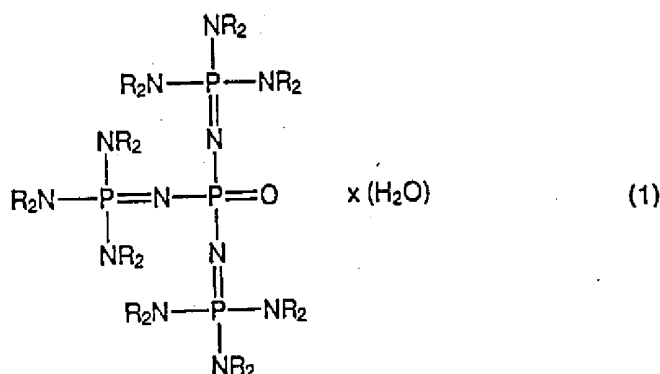
實質上使環氧烷聚合而製備聚環氧烷之方法。此方法之要求為在聚合開始前，藉由一磷腈氮氧化物與一活性氮化合物，或一磷腈鹵化物與該活性氮化合物之鹼金屬鹽之去水合或去鹽反應形成該活性氮化合物之磷腈鹽。在該情形下所形成之無機鹽或水有時可能抑制聚合的順暢進行，且在移除無機鹽上變得複雜，因此，在工業上需要有所改良。

發明概述

本發明之一目的在於提供一種簡單有效地製備不含任何金屬組分且不留下味道之聚環氧烷之方法，其係利用一種不會在藉由使一環氧烷化合物聚合而製備聚環氧烷時之製備與處理上造成任何問題，且不需在聚合開始前進行特別處理之聚合起始劑為之。

本案發明人已進行深入研究。結果發現，包含式(1)所代表之磷氮化合物或該磷氮化合物與水或具有特定部分結構之有機化合物之起始劑可用作一有效之起始劑，其回應了上述目的。因此，已完成本發明。

換言之，本發明提供一種在一磷氮化合物存在下使環氧烷化合物聚合以製備聚環氧烷之方法，其包括使該環氧烷化合物在一式(1)所代表之磷氮化合物存在下聚合：



五、發明說明 (4)

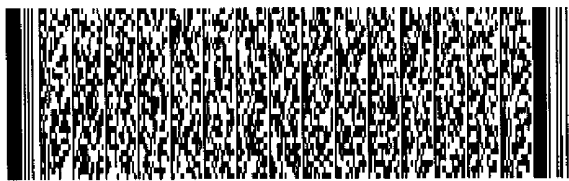
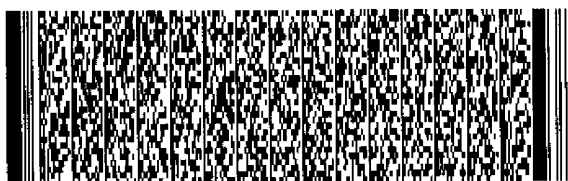
其中R為相同或不同，且各代表一個具有1至10個碳原子之烴類基團，而x代表所包含之水分子量，其以莫耳比表示，並位於0至5.0之範圍內，

或在該磷氧化合物與一選自水或具有部分結構式-OH或-NH-之有機化合物之活性氫化合物存在下進行。

較佳實施例之詳細說明

式(1)為用於本發明方法中之磷氧化物之一限制結構，其中磷與氧原子透過一雙鍵鍵結。另外，該化合物亦可具有一種限制結構，即電子集中於氧原子上以形成一陰離子，而使磷具有一陽離子形式，亦即 P^+-O^- 。磷原子上之正電荷透過一共軛系統分散於整個分子。因此，應注意者為式(1)所代表之磷氧化合物為一包含所有限制結構之共振混成。當式(1)所代表之磷氧化合物包含水時，水與該磷氧化合物間之交互作用可為任何一種，只要它不會消除該磷氧化合物的特性，且不會防礙本發明。

在本發明方法中，式(1)所代表之磷氧化合物可與一環氧烷化合物及/或一活性氫化合物反應，以形成該磷氧化合物之一衍生物，而該衍生物可作為一聚合起始劑。當該磷氧化合物之此一衍生物經預先或分開製備，並被用於該環氧烷化合物之聚合中時，在本發明之概念中亦包括一種概念，即該環氧烷化合物係在式(1)所代表之磷氧化合物存在下聚合，或者說其係在該磷氧化合物與一選自水或具有部分結構式-OH或-NH-之有機化合物之活性氫化合物存在下聚合。



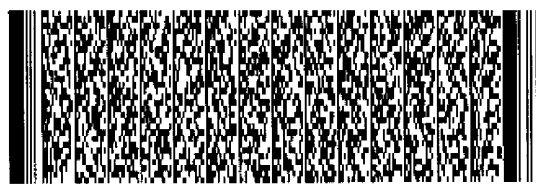
五、發明說明 (5)

本發明方法中之環氧烷化合物包括環氧化合物，如環氧乙烷、環氧丙烷、1,2-環氧丁烷、2,3-環氧丁烷、環氧苯乙烷、環氧環己烷、環氧氯丙烷、環氧溴丙烷、甲基環氧丙醇基醚、烯丙基環氧丙醇基醚、苯基環氧丙醇基醚等等。其中之兩種或以上可合併使用。當合併使用時，可利用同時使用複數種環氧烷化合物之方法、依序合併使用之方法、或重覆該順序之方法。

在這些環氧烷化合物中，舉例而言，以環氧乙烷、環氧丙烷、1,2-環氧丁烷、2,3-環氧丁烷、以及環氧苯乙烷為佳，而環氧乙烷與環氧丙烷更佳。環氧丙烷又更佳。

式(1)所代表之該磷氧化合物中之R可為相同或不同，且各代表一個具有1至10個碳原子之烴類基團。特定而言，R係選自脂肪族或芳香族之一烴類基團，如甲基、乙基、正丙基、異丙基、烯丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、2-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、2-甲基-1-丁基、異戊基、三級戊基、3-甲基-2-丁基、新戊基、正己基、4-甲基-2-戊基、環戊基、環己基、1-庚基、3-庚基、1-辛基、2-辛基、2-乙基-1-己基、1,1-二甲基-3,3-二甲基丁基(俗名：三級辛基)、壬基、癸基、苯基、4-甲苯基、苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等等。

在R的這些實例中，例如，以具有1至8個碳原子之相同或不同脂肪族烴類基團為佳，如甲基、乙基、正丙基、異丙基、三級丁基、三級戊基、1,1-二甲基-3,3-二甲基丁基等等為佳，而甲基或乙基更佳。



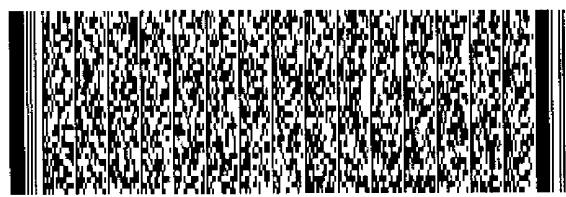
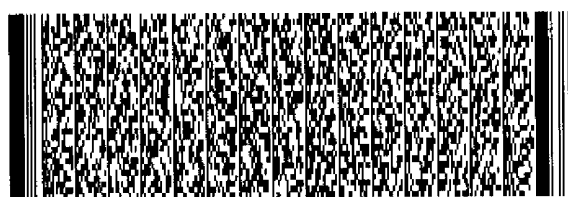
五、發明說明 (6)

這些式(1)所代表之磷氧化合物可藉由G.N. Koidan等人在Journal of General Chemistry of the USSR, Vol. 55, 第1453頁(1985)中所述之方法,或以類似於該方法之方法合成。

這些式(1)所代表之磷氧化合物通常因其吸溼特性而易轉化為其之一含水化合物或一水合物。該符號x代表化合物中所包含之水分子量,其係以該磷氧化合物為準之莫耳比表示,並位於0至5.0之範圍內,較佳為0至2.0。

本發明中之活性氫化合物係一包含活性氫原子之化合物,且為一選自水或具有部分結構式-OH或-NH-之有機化合物之化合物。

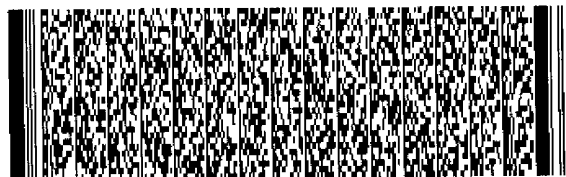
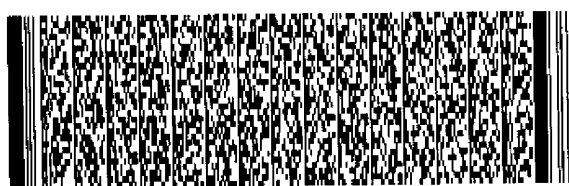
首先,該活性氫化合物為水。該具有部分結構式-OH之有機化合物舉例而言包括具有1至20個碳原子之羧酸,如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、異丁酸、月桂酸、硬脂酸、油酸、苯基乙酸、二氫肉桂酸或環己烷羧酸、苯甲酸、對甲基苯甲酸、2-羧基萘等;具有2至20個碳原子與2至6個羧基之聚羧酸,如草酸、丙二酸、丁二酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、己二酸、分解烏頭酸、丁烷四羧酸、酞酸、異酞酸、對酞酸、苯三甲酸、苯四甲酸等;胺基甲酸,如N,N-二乙基胺基甲酸、N-羧基吡咯酮、N-羧基甲胺、N,N'-二羧基-2,4-甲苯二胺等;具有1至20個碳原子之醇,如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、二級丁醇、三級丁醇、異戊醇、三級戊醇、正辛醇、月桂醇、鯨蠟醇、環戊醇、環己醇、烯丙醇、巴豆醇、甲基乙烯基原醇、苄基醇、1-



五、發明說明 (7)

苯基乙醇、三苯基原醇、肉桂醇等；具有2至20個碳原子與2至8個羥基之多元醇，如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-環己二醇、三甲醇丙烷、丙三醇、二丙三醇、三甲醇三聚氰胺、季戊四醇、二季戊四醇等；醣類或其衍生物，如葡萄糖、山梨糖醇、葡聚糖、果糖、蔗糖等；具有6至20個碳原子與1至3個羥基之芳香族化合物，如酚、2-萘醇、2,6-二羥基萘、雙酚A等；以及具有2至8個末端之聚環氧烷，在其末端處具有1至8個羥基，並具有200至50,000之數目平均分子量，如聚環氧乙烷、聚環氧丙烷或其共聚物。

該作為活性氮化合物之具有部分結構式-NH-之有機化合物舉例而言包括具有1至20個碳原子之脂肪族或芳香族一級胺，如甲胺、乙胺、正丙胺、異丙胺、正丁胺、異丁胺、二級丁胺、三級丁胺、環己胺、苄基胺、 β -苯基乙基胺、苯胺、鄰-甲苯胺、間-甲苯胺、對-甲苯胺等；具有2至20個碳原子之脂肪族或芳香族二級胺，如二甲基胺、甲基乙基胺、二乙基胺、二正丙基胺、乙基正丁基胺、甲基二級丁基胺、二戊基胺、二環己基胺、N-甲基苯胺、二苯基胺等；具有2至20個碳原子與2至3個一級或二級胺基之聚胺，如乙二胺、二(2-胺基乙基)胺、六亞甲基二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、三聚氰胺、三(2-胺基乙基)胺、N,N'-二甲基乙二胺、二(2-甲基胺基乙基)胺等；具有4至20個碳原子之飽和環二級胺，如吡咯烷、吡啶、嗎啉、

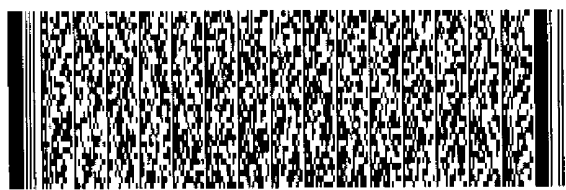
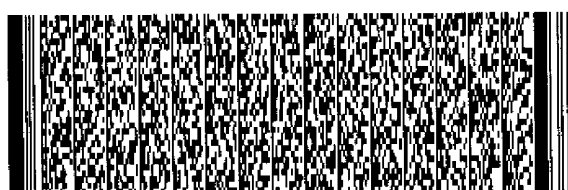


五、發明說明 (8)

1, 2, 3, 4- 氮 醯 等；具有4至20個碳原子之不飽和環二級胺，如3-吡咯啉、吡咯、吡啶、吡嗪、咪唑、吡唑、噻吩等；具有4至20個碳原子與2至3個二級胺基之環聚胺，如吡嗪、吡啶、1, 4, 7-三氮雜環壬烷等；具有2至20個碳原子之無取代或N-單取代酸醯胺，如乙醯胺、丙醯胺、正甲基丙醯胺、N-甲基苯甲酸醯胺、N-乙基硬脂酸醯胺等；5-至7-員環醯胺，如2-吡咯酮、 ϵ -己內醯胺等；以及具有4至10個碳原子之二羧酸之醯亞胺，如丁二醯亞胺、順丁烯二醯亞胺、酞醯亞胺等。

那些具有活性氫原子者包括於上述活性氫化合物中。通常，聚合從陰離子部分發生，在此處所有活性氫原子均被除成質子。

在這些活性氫化合物中，具有部分結構式-OH之較佳化合物舉例而言包括具有1至20個碳原子之醇，如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、二級丁醇、三級丁醇、異戊醇、三級戊醇、正辛醇、月桂醇、鯨蠟醇、環戊醇、環己醇、烯丙醇、巴豆醇、甲基乙烯基原醇、苄基醇、1-苯基乙醇、三苯基原醇、肉桂醇等；具有2至20個碳原子與2至8個羥基之多元醇，如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、1, 3-丙二醇、1, 3-丁二醇、1, 4-丁二醇、1, 6-己二醇、1, 4-環己二醇、三甲醇丙烷、丙三醇、二丙三醇、三甲醇三聚氰胺、季戊四醇、二季戊四醇等；糖類或其衍生物，如葡萄糖、山梨糖醇、葡聚糖、果糖、蔗糖等；以及具有2至8個末端之聚環氧烷，在其末端處具有1至8個羥基，並



五、發明說明 (9)

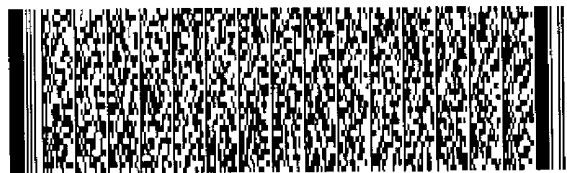
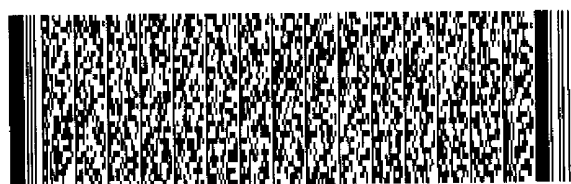
具有200至50,000之數目平均分子量，如聚環氧乙烷、聚環氧丙烷或其共聚物。

具有部分結構式-NH-之較佳有機化合物舉例而言包括具有2至20個碳原子與2至3個一級或二級胺基之聚胺，如乙二胺、二(2-胺基乙基)胺、六亞甲基二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、三(2-胺基乙基)胺、N,N'-二甲基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺、二(2-甲基胺基乙基)胺等；具有4至10個碳原子之飽和環二級胺，如吡咯烷、吡啶、嗎啉、1,2,3,4-氫醌等；以及具有4至10個碳原子與2至3個二級胺基之環聚胺，如吡嗪、吡嗪、1,4,7-三氮雜環壬烷等。

更佳者，該活性氫化合物為一具有部分結構式-OH之有機化合物，其舉例而言包括具有2至20個碳原子與2至8個羥基之多元醇，如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、三甲醇丙烷、丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇等；醣類或其衍生物，如葡萄糖、山梨糖醇、葡聚糖、果糖、蔗糖等；以及具有2至6個末端之聚環氧烷，在其末端處具有2至6個羥基，並具有200至10,000之數目平均分子量，如聚環氧乙烷、聚環氧丙烷或其共聚物。

在本發明方法中，欲使用之式(1)所代表之磷氧化合物之量並不特別加以限制，但通常在每莫耳環氧烷化合物中 1×10^{-15} 至 5×10^{-1} 莫耳之範圍內，而較佳從 1×10^{-7} 至 1×10^{-1} 莫耳。

在本發明方法中，欲使用之活性氫化合物之量並不特別加以限制，但通常在每莫耳式(1)所代表之磷氧化合物中1



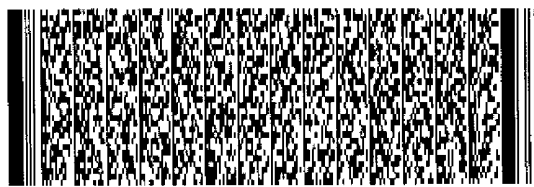
五、發明說明 (10)

至 1×10^5 莫耳之範圍內，較佳從 5 至 1×10^4 莫耳，而更佳從 10 至 1×10^3 莫耳。

本發明方法中聚合反應之種類並不特別加以限制。通常，可使用一種方法，其係於使用時與溶劑一起將環氧烷立即、間歇性或連續性供應至一裝有式(1)所代表之磷氧化合物或該磷氧化合物與一活性氫化合物之反應容器中。

本發明方法中聚合反應之反應溫度隨使用時欲使用之環氧烷化合物、式(1)所代表之磷氧化合物、以及活性氫化合物之種類與量而定，但通常不超過 150°C ，較佳在 10 至 130°C 之範圍內，更佳從 50 至 120°C 。反應時之壓力隨使用時欲使用之環氧烷化合物、式(1)所代表之磷氧化合物、以及活性氫化合物之種類與量而定，但聚合反應中的壓力通常不超過 3.0 MPa (以百萬帕(megapascal)表示，以下沿用)，較佳在 0.01 至 1.5 MPa 之範圍內，而更佳從 0.1 至 1.0 MPa 。反應時間隨所使用之物質種類或量，或聚合溫度或壓力而定，但通常不超過 70 小時，較佳在 0.1 至 30 小時之範圍內，而更佳從 0.5 至 24 小時。

在本發明方法中，亦可合併使用兩種或以上之環氧烷化合物。當同時合併使用複數種環氧烷化合物時，可得到具有較大亂度之共聚物，雖然其視化合物之反應性差異而定。當兩種或以上之環氧烷化合物依序聚合時，可得到包含兩種或以上之聚環氧烷化合物塊之塊狀共聚物。例如，當第二種環氧烷化合物在第一種環氧烷化合物之聚合反應完成後聚合時，可得到包含兩種塊之塊狀共聚物。在第二



五、發明說明 (11)

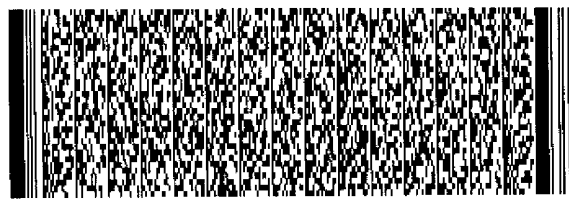
種環氧烷化合物之聚合反應完成後，當原來的第一種環氧烷化合物進行聚合或重複聚合反應時，可得到交替的塊狀共聚物。當以此方式合併使用三種或以上之環氧烷化合物時，可得到更複雜的塊狀共聚物。在這些塊狀共聚物中，以一種藉由使環氧丙烷與環氧乙烷依序聚合而製得之包含聚環氧丙烷與聚環氧乙烷塊之塊狀共聚物為佳。

在本發明之聚合反應中，若有必要亦可使用溶劑。欲使用之溶劑舉例而言包括脂肪族碳氫化合物，如戊烷、己烷、庚烷、環己烷等；芳香族碳氫化合物，如苯、甲苯等；醚類，如乙醚、四氫呋喃、1,3-二氧己烷、苯甲醚等；以及非質子性極性溶劑，如二甲基亞砷、N,N-二甲基甲醯胺、六甲基磷醯胺、N,N'-二甲基咪唑啉酮等。除此之外，亦可使用任何溶劑，只要不防礙本發明方法之聚合反應即可。若有必要，本發明方法中之聚合反應亦可在一如氮氣、氬氣等惰性氣體存在下進行。

本發明方法所得之聚環氧烷可用作聚胺基甲酸乙酯泡沫、彈性體等之生料，或是界面活性劑，只要於聚合反應使用溶劑時將溶劑除去即可。通常，其亦可於礦物酸，如氫氯酸、磷酸、硫酸等；有機羧酸，如甲酸、乙酸、丙酸等；以及二氧化碳、酸型離子交換樹脂等處理之後使用。亦可進行一般的純化，例如以水、有機溶劑或其混合物清洗。

實例

以下實例進一步詳細說明本發明，但這些實例係為舉例性質，而非限制性質。



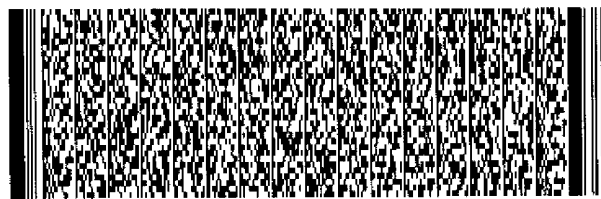
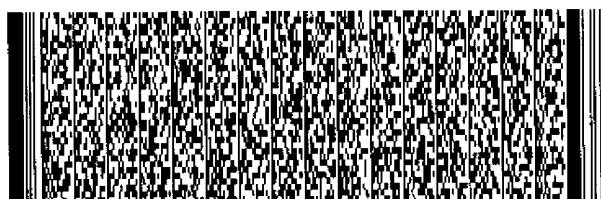
五、發明說明 (12)

實例1

在配有溫度測量管、壓力計、攪拌器與環氧烷導管之400毫升壓力容器中加入1.45克(2.50毫莫耳)之氧化參[參(二甲基胺基)正磷亞胺]磷 $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-]_3\text{P}=\text{O} \cdot 0.29(\text{H}_2\text{O})\}$ (Me代表甲基, 以下沿用)作為式(1)所代表之磷氧化合物, 其包含0.9%重量比之水, 亦即以莫耳比表示之x為0.29, 以及19.8克(215毫莫耳)甘油。在系統中的氣氮以氮氣取代之後, 使溫度升至80℃。然後, 在5小時中持續供應186克(3.20莫耳)之環氧丙烷, 使反應中之壓力不超過0.4 MPa (以百萬帕(megapascal)表示, 以下沿用)。在環氧丙烷供應完成之後, 該混合物於80℃下反應12小時。將壓力降至0.12 MPa。在藉由供應氮氣至蒸氣相部分驅出殘餘壓力之後, 將內含物轉送至一分離容器, 並藉由維持於80℃, 10 mmHg降壓下30分鐘而移除低沸點部分。然後, 利用氮氣使壓力回復至常壓, 接著冷卻至室溫。結果, 得到202克沒有氣味之透明液態聚氧丙三醇氧化物(polyoxypropylenetriol oxide)。此聚合物之羥基值(藉由還原1克聚合物中末端羥基之量而得, 以KOH mg、KOH mg/g聚合物表示, 以下沿用)為181, 而從羥基值所計得之數目平均分子量為930。根據以聚環氧乙烷為標準之凝膠滲透色層分析法, 其~~莫耳重量~~^{分子重量}分佈(Mw/Mn, 以下沿用)為1.05。

比較例1

重覆與實例1中相同的添加操作, 但不使用參[參(二甲基



五、發明說明 (13)

胺基)正磷亞胺]磷。未觀察到環氧丙烷的消耗,在加入105克(1.81莫耳)之環氧丙烷時終止供應。在維持於80℃下12小時之後,進行與實例1中相同的操作。反應容器中內含物之量為20.3克,幾乎與所加入之甘油本身之重量相同。未得到聚氧丙烯。

實例2

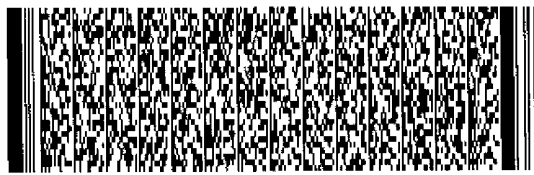
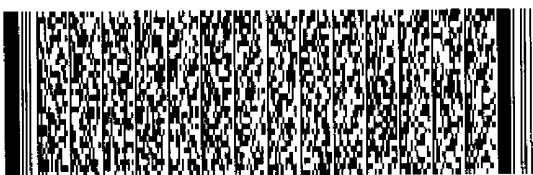
重覆與實例1中相同之方式,但在反應容器中加入31.9克實例1所得之含催化劑組分之聚氧丙三醇,以取代實例1中所用之磷化合物與甘油,並在5小時中持續供應197克(3.39莫耳)之環氧丙烷,且反應時間變為20小時。結果,得到226克透明無味之聚氧丙三醇,羥基值為26.7。從羥基值所計得之數目平均分子量為6300。代表此聚合物中所包含之末端不飽和單醇副產物之總不飽和度(1克聚合物中不飽和基之毫當量,不飽和基meq/g聚合物,以下沿用)為0.020。其重量分佈為1.05。

實例3

重覆與實例2中相同之方式,但加入70.4克實例2中所得之含催化劑組分之聚氧丙三醇,以取代實例1中所得之含催化劑組分之聚氧丙三醇,並供應140克(2.41莫耳)之環氧丙烷。結果,得到199克透明無味之聚氧丙三醇,羥基值為11.0。數目平均分子量為15300。總不飽和度為0.039。

實例4

重覆與實例1中相同之方式,但加入100克實例1所得之含催化劑組分之聚氧丙三醇,以取代實例1中所用之磷化合物



五、發明說明 (14)

與甘油，並在4小時中供應101克(2.30莫耳)之環氧乙烷以取代環氧丙烷，且反應時間變為8小時。結果，得到198克透明無味之聚氧丙烯聚氧乙烯三醇之塊狀共聚物。羥基值為92.5，數目平均分子量為1820。

實例5

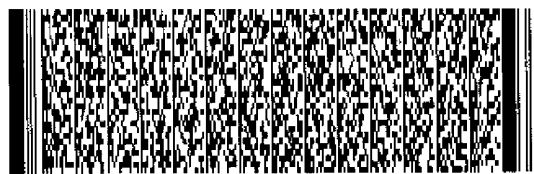
重覆與實例1中相同之方式，但使用基本上不含水之氧化參[參(二甲基胺基)正磷亞胺]磷 $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-]_3\text{P}=\text{O}\}$ ，其係於一含五氧化磷作為乾燥劑之真空乾燥器中充分乾燥過，以取代實例1中所用之磷化合物，使用31.1克之羥基值168(數目平均分子量:1002)之聚氧丙三醇(MN-1000，由Mitsui化學公司所製造)，其工業上係在氫氧化鉀存在下所製得，以取代甘油，並供應200克(3.44莫耳)之環氧丙烷，且反應時間變為20小時。結果，得到227克透明無味之聚氧丙三醇。羥基值為23.7，數目平均分子量為7100。

實例6

重覆與實例1中相同之方式，但使用基本上不含水之氧化雙[參(二甲基胺基)正磷亞胺][參(正辛基甲基胺基)正磷亞胺]磷 $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-]_2[(n\text{-Oct}(\text{Me})\text{N})_3\text{P}=\text{N}-]\text{P}=\text{O}\}$ (n-Oct代表正辛基)，其係於一含五氧化磷作為乾燥劑之真空乾燥器中充分乾燥過，以取代實例1中所用之磷化合物。結果，得到207克透明無味之聚氧丙三醇。羥基值為179，數目平均分子量為940。

實例7

重覆與實例1中相同之方式，但使用6.89克(215毫莫耳)



五、發明說明 (15)

之甲醇取代實例1中所用之甘油，且反應時間變為19小時。結果，得到192克透明無味之聚氧丙單醇。羥基值為3.7，數目平均分子量為880。

實例8

重覆與實例1中相同之方式，但使用28.8克(215毫莫耳)之二丙二醇取代實例1中所用之甘油。結果，得到210克透明無味之聚氧丙二醇。羥基值為119，數目平均分子量為940。

實例9

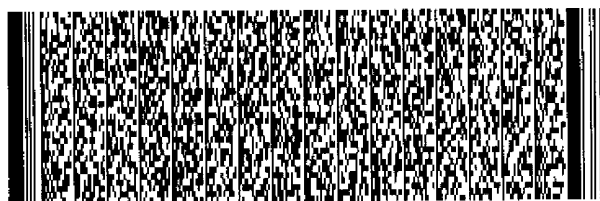
重覆與實例1中相同之方式，但使用38.7克(215毫莫耳)之葡萄糖取代實例1中所用之甘油。結果，得到222克透明無味之聚氧丙五醇。羥基值為278，數目平均分子量為1010。

實例10

重覆與實例1中相同之方式，但使用19.4克(215毫莫耳)之1,4-丁二醇取代實例1中所用之甘油，並供應230克(3.20莫耳)之1,2-環氧丁烷以取代環氧丙烷，在5小時中維持在不超過0.3 MPa之壓力下，且反應時間變為19小時。結果，得到250克透明無味之聚氧丁二醇。羥基值為98.4，數目平均分子量為1140。

實例11

重覆與實例1中相同之方式，但供應300克(2.50莫耳)之環氧苯乙烷以取代實例1中所用之環氧丙烷，在5小時中維持在不超過0.2 MPa之壓力下，且反應時間變為20小時，反



五、發明說明 (16)

應溫度變為 100°C 。結果，得到320克透明無味之聚氧苯乙
烯三醇。羥基值為118，數目平均分子量為1430。

實例12

重覆與實例1中相同之方式，但使用12.9克(215毫莫耳)
乙二胺取代實例1中所用之甘油，且反應時間變為2小時。
結果，得到173克透明無味之聚氧丙四醇。羥基值為281，數
目平均分子量為798。

實例13

重覆與實例1中相同之方式，但使用18.5克(215毫莫耳)
之吡嗪取代實例1中所用之甘油，且反應時間變為8小時。
結果，得到203克透明無味之聚氧丙二醇。羥基值為121，數
目平均分子量為927。

實例14

重覆與實例1中相同之方式，但使用15.3克(215毫莫耳)
之吡咯烷取代實例1中所用之甘油，且反應時間變為8小
時。結果，得到201克透明無味之聚氧丙單醇。羥基值為
61.3，數目平均分子量為915。

實例15

在與實例1相同之容器中加入2.62克(4.53毫莫耳)基本
上不含水之氧化參[參(二甲基胺基)正磷亞胺]磷 $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-]_3\text{P}=\text{O}\}$ ，其係於一含五氧化磷作為乾燥劑之真空乾燥
器中充分乾燥過。在此實例中，未使用活性氫化合物。在
系統中的氣氛以氮氣取代之後，在初始之時間與溫度上升
下加入52.0克(0.895莫耳)之環氧丙烷。在溫度維持於約

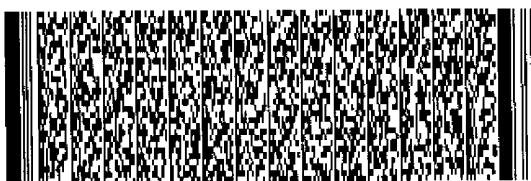


五、發明說明 (17)

80°C 下3小時後，之後重覆與實例1中相同之操作。結果，得到50.8克透明無味之聚氧丙單醇。羥基值為5.91，數目平均分子量為9490。

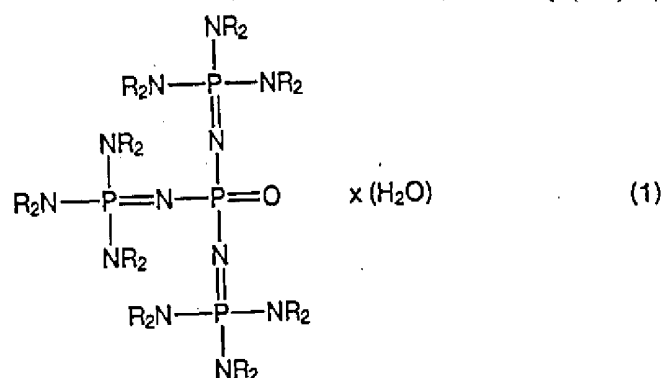
本發明之效果

根據本發明之方法，可製備不含任何金屬組分且不留下味道之聚環氧烷，其可利用一種不會在環氧烷化合物聚合而製備聚環氧烷時之製備與處理上造成任何問題，且不需在聚合開始前進行特別處理之特定磷氧化物作為聚合起始劑。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：聚環氧烷之製法)

提供一種藉由簡單有效地利用聚合起始劑製備不含任何金屬組分且不留下味道之聚環氧烷之方法，該聚合起始劑不會在藉由使一環氧烷化合物聚合而製備聚環氧烷時之製備與處理上造成任何問題，且不需在聚合開始前進行特別處理。換言之，其為一種在一磷氧化合物存在下使環氧烷化合物聚合之方法，該磷氧化合物係以式(1)代表：



英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR PREPARING POLY(ALKYLENE OXIDE))

There is provided a process for preparing a poly(alkylene oxide) which does not contain any metallic component and does not leave an odor, simply and efficiently, by using a polymerization initiator which does not cause any problem on preparing and handling in the preparation of the polyalkylene oxide by polymerizing an alkylene oxide compound and does not require a special treatment before the initiation of the polymerization. That is, it is a process of



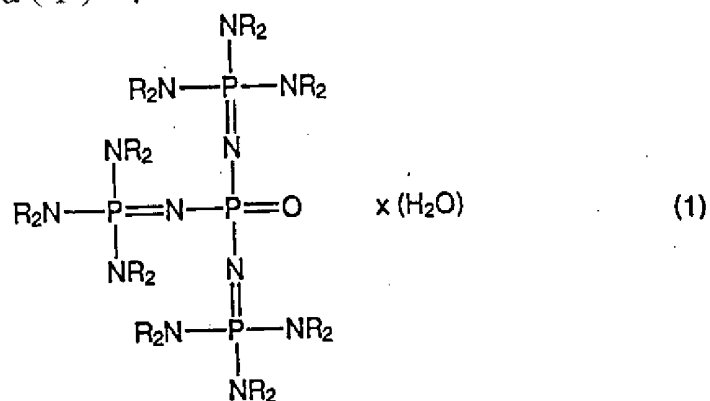
四、中文發明摘要 (發明之名稱：聚環氧烷之製法)

其中R為相同或不同，且各代表一個具有1至10個碳原子之烴類基團，而x代表所包含之水分子量，其以莫耳比表示，為位於0至5.0之範圍內，

或在該磷氧化合物與一選自水或具有部分結構式-OH或-NH-之有機化合物之活性氫化合物存在下進行。

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR PREPARING POLY(ALKYLENE OXIDE))

polymerizing the alkylene oxide compound in the presence of a phosphine oxide compound represented by the formula(1) :



四、中文發明摘要 (發明之名稱：聚環氧烷之製法)

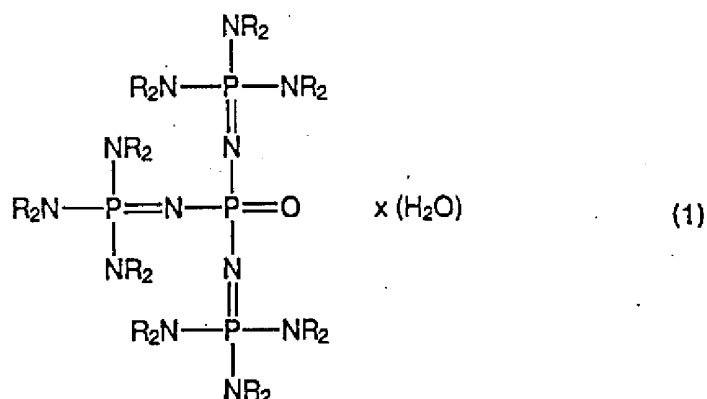
英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR PREPARING POLY(ALKYLENE OXIDE))

wherein R is the same or different and each represents a hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, and x represents an amount of water molecules contained in terms of a molar ratio and is within a range from 0 to 5.0,

or in the presence of said phosphine oxide compound and an active hydrogen compound selected from water or an organic compound having a partial structural formula $-OH$ or $-NH-$.



1. 一種製備聚環氧烷之方法，藉由使一環氧烷化合物聚合而為之，其包括在一式(1)所代表之磷氧化合物存在下使該環氧烷化合物聚合：



其中R為相同或不同，且各代表一個具有1至10個碳原子之烴類基團，而x代表所包含之水分子量，其以莫耳比表示，為位於0至5.0之範圍內，

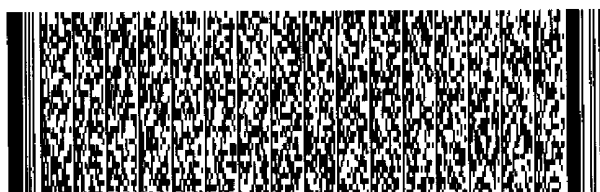
或在該磷氧化合物與一選自水或具有部分結構式-OH或-NH-之有機化合物之活性氫化合物存在下進行。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該環氧烷化合物係一選自包括環氧乙烷、環氧丙烷、1,2-環氧丁烷、以及環氧苯乙烷之化合物。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中式(1)所代表之該磷氧化合物中之R可為相同或不同，且各代表一個具有1至8個碳原子之脂肪族烴類基團。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中式(1)所代表之該磷氧化合物中之R為甲基或乙基。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中式(1)所代表之該



六、申請專利範圍

磷氧化合物中之 x 在0至2.0之範圍內。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該作為活性氫化合物之具有部分結構式 $-OH$ 之有機化合物係選自具有1至20個碳原子之醇類、具有2至20個碳原子以及2至8個羥基之多元醇類、醣類或其衍生物，而具有2至8個末端之聚環氧烷在其末端處具有1至8個羥基，並具有200至50,000之數目平均分子量。

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該作為活性氫化合物之具有部分結構式 $-NH-$ 之有機化合物係選自具有2至20個碳原子與2至3個一級或二級胺基之聚胺類、具有4至10個碳原子之飽和環二級胺類、以及具有4至10個碳原子與2至3個二級胺基之環聚胺類。

