



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 25 497 T2** 2006.09.21

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 219 658 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 25 497.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP00/05562**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 953 515.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/014455**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.08.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **01.03.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.07.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **11.01.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.09.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 65/20** (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

23301199 19.08.1999 JP

(73) Patentinhaber:

Asahi Kasei Kabushiki Kaisha, Osaka, JP

(74) Vertreter:

Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**KODAMA, Tamotsu, Kurashiki-shi, Okayama
710-0821, JP; MORI, Takeshi, Moriyama-shi, Shiga
524-0036, JP; AKEDO, Takaharu, Ootsu-shi, Shiga
520-2143, JP**

(54) Bezeichnung: **POLYOXYTETRAMETHYLENGLYKOL UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Polyoxytetramethylenglykol (nachstehend einfach als "PTMG" bezeichnet) und ein Verfahren zu seiner Herstellung. Spezieller betrifft die vorliegende Erfindung ein PTMG, das nicht nur einen begrenzten Gehalt von 2 bis 5 Gew.-% an hochmolekularen PTMG-Molekülen aufweist, wobei die hochmolekularen PTMG-Moleküle als PTMG-Moleküle mit Molekulargewichten definiert sind, die mindestens sechsmal so groß wie das Zahlenmittel des Molekulargewichts aller PTMG-Moleküle sind, sondern auch einen sehr begrenzten Heteropolysäure-Gehalt von 10 bis 900 Gew.-ppb aufweist. Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zur Herstellung eines solchen PTMG. Das erfindungsgemäße PTMG zeigt verbesserte Eigenschaften im Hinblick auf Wärmebeständigkeit und niedere Viskosität. Dank dieser verbesserten Eigenschaften kann das erfindungsgemäße PTMG vorteilhaft als Ausgangsmaterial für elastische Polyesterfasern, elastische Polyurethanfasern und dergleichen verwendet werden.

Stand der Technik

[0002] PTMG wird als Ausgangsmaterial für beispielsweise elastische Polyesterfasern und elastische Polyurethanfasern verwendet.

[0003] Wie in dem Japanischen Patent Nr. 2,525,155 beschrieben wird, neigen im Allgemeinen Polymere des Polyether-Typs, wie PTMG, zum Abbau durch Oxidation, UV-Strahlung und Wärme. Daher ist der Abbau eines solchen Polymeren ein Problem, obwohl PTMG ausgezeichnete Eigenschaften als Ausgangsmaterial für Harze und Schmiermittel besitzt. So wird beispielsweise ein Teil des PTMG durch bei der Polymerisationsreaktion angewendete Wärme oder durch Wärme, die während der Polymerisationsreaktion erzeugt wird, zersetzt und das gebildete Polymerprodukt leidet unter Verfärbung und einer Verschlechterung der elastischen Eigenschaften (wie der Festigkeit und Dehnung), die durch die Zersetzung durch Wärme (thermische Zersetzung) eines Teils des PTMG verursacht werden. Es besteht daher eine Nachfrage nach PTMG mit ausgezeichneter Wärmebeständigkeit.

[0004] Auf dem Fachgebiet sind verschiedene Stabilisatoren für PTMG bekannt, jedoch sind die meisten der Stabilisatoren Antioxidationsmittel. Außerdem ist festzuhalten, dass konventionelle Stabilisatoren zum Verhindern des thermischen Abbaus unbefriedigend sind. Speziell ein aromatischer Stabilisator (Japanisches Patent Nr. 2,525,155) wird häufig zum Verhüten des thermischen Abbaus verwendet, neigt jedoch dazu, die Verfärbung des Endprodukts zu verursachen und kann außerdem zur Umweltverschmutzung führen.

[0005] Da außerdem die Viskosität von PTMG relativ hoch ist, ist das Erhitzen des Polymerisationssystems erforderlich, um PTMG mit Hilfe einer wirtschaftlich und kommerziell vorteilhaften Polymerisationsmethode zu produzieren, bei der kein Lösungsmittel oder nur eine kleine Menge Lösungsmittel verwendet wird. Wenn ein PTMG in Abwesenheit eines Lösungsmittels hergestellt wird, wird die thermische Zersetzung des gebildeten PTMG zu einem Problem. Demnach besteht eine Nachfrage für PTMG, welches verbesserte Eigenschaften sowohl im Hinblick auf Wärmebeständigkeit und niedere Viskosität hat.

[0006] Der Zusatz des vorstehend erwähnten Stabilisators hat auch die Gefahr, dass er Verfärbung und eine Verschlechterung der elastischen Eigenschaften (wie Festigkeit und Dehnung) des Polymerprodukts verursacht. Es besteht daher ein starker Wunsch nach einem Verfahren zur Herstellung von PTMG mit verbesserter Wärmebeständigkeit, bei dem die Menge an Zusätzen, wie eines Stabilisators, auf einen möglichst niederen Wert beschränkt ist.

[0007] Darüber hinaus führt PTMG mit hoher Viskosität zu folgenden Schwierigkeiten. Wenn PTMG für eine Polymerisation mit anderen Verbindungen in Abwesenheit eines Lösungsmittels eingesetzt wird, wird es notwendig, hohe Polymerisationstemperaturen anzuwenden. Selbst wenn das verwendete PTMG eine hohe Wärmebeständigkeit hat, werden die Vorteile seiner guten Wärmebeständigkeitseigenschaften bei einer solchen Polymerisation, die hohe Temperaturen erfordert, nicht ausgenutzt.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Angesichts dieser Situation haben die Erfinder weitreichende und intensive Untersuchungen für die

Entwicklung eines PTMG durchgeführt, das verbesserte Eigenschaften im Hinblick sowohl auf Wärmebeständigkeit, als auch niedere Viskosität aufweist. Im Ergebnis wurde unerwarteterweise gefunden, dass dann, wenn das PTMG nicht nur eine schmale Molekulargewichtsverteilung wie 1,8 oder weniger hat, sodass die Viskosität des PTMG niedrig ist, sondern auch einen Gehalt an PTMG-Molekülen mit hohem Molekulargewicht innerhalb eines spezifischen Bereiches (2 bis 5 Gew.-%) hat, wobei die PTMG-Moleküle mit hohem Molekulargewicht als PTMG-Moleküle definiert sind, deren Molekulargewichte mindestens das Sechsfache des Zahlenmittels des Molekulargewichts aller PTMG-Moleküle beträgt, die in dem PTMG vorhandenen kristallinen hochmolekularen PTMG-Moleküle keine Phasentrennung erleiden, sondern in Wechselwirkung mit den niedermolekularen PTMG-Molekülen, die zu einer Wärmezersetzung neigen, treten, wodurch die thermische Zersetzung des PTMG unterdrückt wird. Ein solches PTMG hat trotz seiner niederen Viskosität hohe Wärmebeständigkeit. Ferner wurde überraschend gefunden, dass dann, wenn das PTMG eine Heteropolysäure (die ein Rest des Heteropolysäure-Polymerisationskatalysators (für PTMG) ist) in einer sehr kleinen Menge innerhalb eines spezifischen Bereiches enthält, mehrere Säuregruppen des Heteropolysäuremoleküls mit Hydroxylgruppen in mehreren PTMG-Molekülen in Wechselwirkung kommen, wobei Vernetzungsstellen gebildet werden, sodass die Wärmebeständigkeit des PTMG weiter verbessert wird, ohne dass die Depolymerisation des PTMG bewirkt wird.

[0009] Außerdem wurde überraschenderweise gefunden, dass das vorstehend erwähnte PTMG, das ausgezeichnete Eigenschaften sowohl im Hinblick auf Wärmebeständigkeit, als auch auf niedere Viskosität hat, wirksam und effektiv mit Hilfe eines Verfahrens erhalten werden kann, bei dem Tetrahydrofuran (THF) einer Polymerisationsreaktion in einem mit Rührer versehenen kontinuierlichen Polymerisationsreaktor in Gegenwart eines Heteropolysäure-Katalysators unterworfen wird, wobei die Polymerisationsreaktion in Gegenwart von Wasser in einer solchen Menge, die zur Bildung einer organischen Tetrahydrofuran-Phase und einer wässrigen Tetrahydrofuran/Katalysator-Phase mit einer spezifischen Dichte von 1,8 bis 2,3 genügt, erfolgt, wobei die Verweilzeit des Tetrahydrofurans in dem Reaktor innerhalb eines spezifischen Bereiches (0,5 bis 20 Stunden) gehalten wird und wobei die auf die Flüssigkeit in dem Reaktor einwirkende Antriebskraft bei einem spezifischen Wert (1,3 kW) oder mehr gehalten wird, wobei ein Polymerisations-Reaktionsgemisch erhalten wird, welches eine durch die Reaktion gebildete organische Tetrahydrofuran-Phase, die ein Polyoxytetramethylenglykol mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 bis 3000 enthält, und eine durch die Reaktion gebildete wässrige Tetrahydrofuran/Katalysator-Phase enthält, die durch die Reaktion gebildete organische Tetrahydrofuran-Phase, die das Polyoxytetramethylenglykol enthält, von dem Polymerisations-Reaktionsgemisch abgetrennt wird und der Heteropolysäure-Gehalt des Polyoxytetramethylenglykols auf einen Wert von 10 bis 900 Gew.-ppb eingestellt wird.

[0010] Die vorliegende Erfindung wurde aufgrund der vorstehenden Erkenntnisse fertig gestellt.

[0011] Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Polyoxytetramethylenglykol (PTMG) bereitzustellen, das verbesserte Eigenschaften im Hinblick auf Wärmebeständigkeit und niedere Viskosität hat.

[0012] Weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur wirksamen und effizienten Herstellung des vorstehend erwähnten PTMG bereitzustellen, welches verbesserte Eigenschaften sowohl im Hinblick auf Wärmebeständigkeit, als auch niedere Viskosität hat.

[0013] Die vorstehenden und andere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden für den Fachmann aus der nachfolgenden ausführlichen Beschreibung und den beigefügten Patentansprüchen im Zusammenhang mit den beiliegenden Zeichnungen verständlich.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0014] In den Zeichnungen bedeuten:

[0015] **Fig. 1** ein schematisches Diagramm, welches das für das erfindungsgemäße PTMG verwendete Herstellungssystem zeigt; und

[0016] **Fig. 2** ein Chromatogramm des in Beispiel 6 hergestellten PTMG, welches die Molekulargewichtsverteilung des PTMG zeigt, wobei die Abszisse den Logarithmus (log) des Molekulargewichts zeigt, die Ordinate die Gewichtsprozent (Gew.-%) des Komponenten-PTMG-Moleküls, bezogen auf das Gewicht aller PTMG-Moleküle zeigt, der Schnittpunkt der vertikalen unterbrochenen geraden Linie und der Abszisse den Logarithmus des Zahlenmittels des Molekulargewichts angibt und die Fläche des gestrichelten Teils die Menge der PTMG-Moleküle angibt, welche Molekulargewichte haben, die mindestens das Sechsfache des Zahlenmit-

tels aller PTMG-Moleküle betragen.

Bezugszeichenliste

Beschreibung der Bezugsziffern:

- | | |
|----|------------------------------|
| 1 | Rührer |
| 2 | Reaktor |
| 3 | Wasserzugabetank |
| 4 | erstes Phasentrennungsgefäß |
| 5 | Destillationsgefäß |
| 6 | zweites Phasentrennungsgefäß |
| 7 | Adsorptionskolonne |
| 8 | Destillationskolonne |
| 9 | drittes Phasentrennungsgefäß |
| 10 | Vakuumdestillationsgefäß |

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

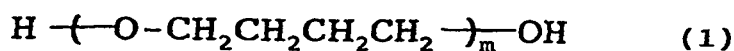
[0017] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Polyoxytetramethylenglykol(PTMG) mit folgenden Eigenschaften bereitgestellt:

- (1) einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 bis 3000;
- (2) einer Molekulargewichtsverteilung von 1,8 oder weniger, ausgedrückt als Mw/Mn-Verhältnis, wobei Mw das Gewichtsmittel des Molekulargewichts von PTMG und Mn das Zahlenmittel des Molekulargewichts von PTMG darstellt;
- (3) einem Anteil der hochmolekularen PTMG-Moleküle von 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller PTMG-Moleküle, wobei die hochmolekularen PTMG-Moleküle als PTMG-Moleküle mit Molekulargewichten definiert sind, die mindestens sechsmal so hoch wie das Zahlenmittel des Molekulargewichts aller PTMG-Moleküle sind; und
- (4) einem Heteropolysäure-Gehalt von 220 bis 900 Gew.-ppb.

[0018] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung des vorstehend angegebenen Polyoxytetramethylenglykols (PTMG) bereitgestellt, welches die Polymerisationsreaktion von Tetrahydrofuran in einem kontinuierlichen Polymerisationsreaktor mit einem Rührer in Anwesenheit eines Heteropolysäure-Katalysators, während Tetrahydrofuran in den kontinuierlichen Polymerisationsreaktor gespeist wird, wobei die Polymerisationsreaktion in Anwesenheit von Wasser kontinuierlich durchgeführt wird, wobei das Wasser in einer Menge vorhanden ist, die ausreicht, um eine organische Tetrahydrofuran-Phase und eine wässrige Tetrahydrofuran/Katalysator-Phase zu bilden, die eine Lösung des Heteropolysäure-Katalysators in einem Tetrahydrofuran/Wasser-Gemisch enthält und ein spezifisches Gewicht von 1,8 bis 2,3 hat, während der V/F-Wert bei 0,5 bis 20 Stunden gehalten wird, wobei V das Volumen (m³) der Flüssigkeit in dem Reaktor und F die Rate (m³/Stunde) der Einspeisung von Tetrahydrofuran in den Reaktor ist, sodass der V/F-Wert die Verweilzeit (Stunde oder Stunden) von Tetrahydrofuran in dem Reaktor darstellt, und während der P/V-Wert bei 1,3 kW oder höher gehalten wird, wobei P die Antriebskraft (kW) ist, die auf die Flüssigkeit in dem Reaktor ausgeübt wird, und V wie vorstehend definiert ist, sodass der P/V-Wert die Antriebskraft (kW/m³) darstellt, die auf die Flüssigkeit pro Volumeneinheit ausgeübt wird, wodurch ein Polymerisations-Reaktionsgemisch erhalten wird, das eine durch die Reaktion gebildete organische Tetrahydrofuran-Phase, welche ein Polyoxytetramethylenglykol mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 bis 3000 enthält, und eine durch die Reaktion gebildete wässrige Tetrahydrofuran/Katalysator-Phase umfasst, das Abtrennen der durch die Reaktion gebildeten organischen Tetrahydrofuran-Phase, welche das Polyoxytetramethylenglykol enthält, aus dem Polymerisations-Reaktionsgemisch und das Einstellen des Heteropolysäure-Gehalts des Polyoxytetramethylenglykols auf einen Wert von 220 bis 900 Gew.-ppb umfasst.

[0019] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung ausführlicher beschrieben.

[0020] Das erfindungsgemäße Polyoxytetramethylenglykol (PTMG) ist ein Gemisch von Polymerketten, die jeweils unabhängig durch die folgende Formel (1) dargestellt sind:



worin m unabhängig eine ganze Zahl von 2 bis 4000, vorzugsweise von 2 bis 2100 ist.

[0021] Es wird festgehalten, dass es nicht erforderlich ist, dass alle der erfindungsgemäßen PTMG-Moleküle Molekulargewichte im Bereich von 2 bis 4000, ausgedrückt durch den Wert von m , haben.

[0022] Das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) des erfindungsgemäßen PTMG ist im Bereich von 500 bis 3000. Ein bevorzugter Bereich von M_n ist 650 bis 3000. Die Verbesserung der Wärmebeständigkeit wird am ausgeprägtesten, wenn M_n im Bereich von 700 bis 2300, vorzugsweise 800 bis 2200 liegt.

[0023] Die Molekulargewichtsverteilung (Verhältnis M_w/M_n) (M_w ist das Gewichtsmittel des Molekulargewichts) des PTMG gemäß der Erfindung ist 1,8 oder weniger, vorzugsweise 1,7 oder weniger und stärker bevorzugt 1,66 oder weniger. Ein PTMG mit der Eigenschaft einer ausgezeichneten niederen Viskosität wird erhalten, wenn das Verhältnis M_w/M_n 1,8 oder weniger ist.

[0024] Die vorstehend angegebenen Werte von M_n und M_w werden durch Gelpermeationschromatografie (GPC) bestimmt. Die Bedingungen (Vorrichtung, Art der Kolonnen, Temperatur, Art und Fließrate des Trägers (Elutionsmittel), Molekulargewichts-Standards und dergleichen) für die GPC-Analyse sind nachstehend gezeigt.

Vorrichtung:	Shodex GPC-System-11 (hergestellt und vertrieben durch Showa Denko K. K., Japan);
Kolonnen:	Shodex OH pak SB806M (zwei Kolonnen) und Shodex OH pak SB802.5 (eine Kolonne) (jeweils hergestellt und vertrieben von Showa Denko K. K., Japan);
Detektor:	Differentialrefraktometer:
Temperatur:	60°C;
Träger:	Lösung von LiBr in Dimethylacetamid, 0,02 mol/Liter;
Fließrate des Trägers:	1,0 ml/min;
Probe:	100 μ l einer 0,8%igen PTMG-Lösung im Träger; und
Molekulargewicht-Standards:	PTMG, M_n = 547 000 (M_w/M_n = 1,35), M_n = 283 000 (M_w/M_n = 1,08), M_n = 99 000 (M_w/M_n = 1,08), M_n = 67 000 (M_w/M_n = 1,04), M_n = 35 500 (M_w/M_n = 1,06), M_n = 15 000 (M_w/M_n = 1,09), M_n = 6700 (M_w/M_n = 1,13), M_n = 2170 (M_w/M_n = 1,12), M_n = 1300 (M_w/M_n = 1,12), M_n = 650 (M_w/M_n = 1,18), und monomeres THF.

[0025] Gemäß der Erfindung ist es zum Verbessern der Wärmebeständigkeit von PTMG erforderlich, dass der Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen (das heißt PTMG-Molekülen, deren Molekulargewichte mindestens das Sechsfache des Zahlenmittels des Molekulargewichts aller PTMG-Moleküle beträgt) im Bereich von 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller PTMG-Moleküle, liegt. Es wird stärker bevorzugt, dass der Gehalt der hochmolekularen PTMG-Moleküle 2,0 bis 3,5 Gew.-%, am stärksten bevorzugt 2,0 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller PTMG-Moleküle, beträgt. Im Allgemeinen wird angenommen, dass niedermolekulare PTMG-Moleküle geringe Wärmebeständigkeit haben und dass die erfindungsgemäß definierten hochmolekularen PTMG-Moleküle die thermische Zersetzung von PTMG durch ihre.

[0026] Wechselwirkung mit den niedermolekularen PTMG-Molekülen unterdrücken, welche zur thermischen Zersetzung neigen. Wenn jedoch der Gehalt der hochmolekularen PTMG-Moleküle mehr als 5 Gew.-% beträgt, neigt das PTMG zur Trennung in zwei Phasen, das heißt eine feste Phase, die im Wesentlichen aus hochmolekularen PTMG-Molekülen besteht, und eine flüssige Phase, die im Wesentlichen aus niedermolekularen PTMG-Molekülen besteht. Somit sind die hochmolekularen PTMG-Moleküle nicht gleichförmig in dem PTMG dispergiert. In einem solchen PTMG ist die Verbesserung der Wärmebeständigkeit nicht groß. Wenn andererseits der Gehalt der hochmolekularen PTMG-Moleküle weniger als 2 Gew.-% beträgt, neigen die hochmolekularen PTMG-Moleküle dazu, gleichförmig in dem PTMG dispergiert zu werden, jedoch wird die Verbesserung der Wärmebeständigkeit gering, weil nur eine kleine Menge an hochmolekularen PTMG-Molekülen in dem PTMG enthalten ist.

[0027] Für das PTMG der vorliegenden Erfindung werden die Definitionen des Zahlenmittels des Molekulargewichts (M_n), der Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) und des Gehalts der hochmolekularen PTMG-Moleküle, die Molekulargewichte von mindestens dem Sechsfachen als M_n haben, wie nachstehend angegeben.

[0028] (1) Mn wird durch folgende Formel dargestellt:

$$Mn = \sum(NiMi)/\sum Ni.$$

[0029] In der vorstehenden Formel bedeutet Ni die Anzahl der Moleküle i und Mi bedeutet das Molekulargewicht des Moleküls i.

[0030] (2) Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw), das in der Formel Mn/Mw angegeben ist, wird durch folgende Formel dargestellt:

$$Mw = \sum(NiMi^2)/\sum(NiMi).$$

[0031] In der vorstehenden Formel sind Ni und Mi wie oben definiert. Mn in der Formel Mn/Mw ist wie vorstehend in Punkt (1) definiert.

[0032] (3) Der Gehalt der PTMG-Moleküle, deren Molekulargewichte mindestens sechsmal so groß wie das Zahlenmittel des Molekulargewichts ist (hochmolekulare PTMG-Moleküle), bezogen auf das Gesamtgewicht aller PTMG-Moleküle, wird durch die Fläche eines Chromatogramms bestimmt, das durch GPC erhalten wird (siehe [Fig. 2](#)).

[0033] Gemäß der Erfindung ist eine Heteropolysäure eine Säure, die durch Kondensation eines Oxids mindestens einer Metallspezies, ausgewählt aus der aus Molybdän (Mo), Wolfram (W) und Vanadium (V) bestehenden Gruppe, und einer Oxysäure eines anderen Elements, wie Phosphor (P), Silicium (Si), Arsen (As), Germanium (Ge), Bor (B), Titan (Ti), Cer (Ce), Cobalt (Co) und Niob (Nb) erhalten wird. Das Atomverhältnis der Metallspezies (eines oder mehr der aus der Gruppe Mo, W und V ausgewählten Metalle), die in der Heteropolysäure enthalten ist, zu anderen Elementen in der Heteropolysäure beträgt 2,5 bis 12.

[0034] Die in dem PTMG enthaltene Heteropolysäure kann in Form eines Salzes sein. Spezifische Beispiele von Heteropolysäuren umfassen Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Phosphomolybdowolframsäure, Phosphomolybdovanadinsäure, Phosphomolybdowolframsäure, Phosphomolybdovanadinsäure, Phosphomolybdowolframovanadinsäure, Phosphowolframovanadinsäure, Phosphomolybdoniobsäure, Silicowolframsäure, Silicomolybdänsäure, Silicomolybdowolframsäure, Silicomolybdowolframovanadinsäure, Germanowolframsäure, Borowolframsäure, Boromolybdänsäure, Boromolybdowolframsäure, Boromolybdovanadinsäure, Boromolybdowolframovanadinsäure, Cobaltmolybdänsäure, Cobaltwolframsäure, Arsenomolybdänsäure, Arsenowolframsäure, Titanomolybdänsäure, und Ceromolybdänsäure, und deren Metallsalze. Eine bevorzugte Heteropolysäure ist eine Oxysäure, die durch Kondensation eines Oxids mindestens einer Metallspezies, die aus der aus Mo, W und V bestehenden Gruppe ausgewählt ist, und einer Oxysäure mindestens eines der Elemente P und Si erhalten wird.

[0035] Der Heteropolysäure-Gehalt von PTMG wird durch die Gesamtmenge (ppb) an Molybdän, Wolfram und Vanadium in der Heteropolysäure, bezogen auf das Gewicht von PTMG, ausgedrückt. Wenn die Menge der in dem PTMG enthaltenen Heteropolysäure 220 bis 900 ppb ist, wird die Wärmebeständigkeit des PTMG verbessert. Es wird bevorzugt, dass der Heteropolysäure-Gehalt 220 bis 800 Gew.-ppb beträgt.

[0036] Es wird angenommen, dass einzelne Heteropolysäure-Moleküle die endständige Hydroxylgruppe des PTMG-Moleküls, die hohe Beweglichkeit hat, beeinflussen. Im Allgemeinen haben die Hydroxyl-Endgruppen eines niedermolekularen PTMG-Moleküls hohe Beweglichkeit und es wird angenommen, dass solche Hydroxyl-Endgruppen leicht der Wärmezersetzung unterliegen. Da eine Heteropolysäure eine mehrwertige Säure ist, treten mehrere Säuregruppen in einem Heteropolysäure-Molekül mit den Hydroxylgruppen in einer Vielzahl von PTMG-Molekülen in Wechselwirkung, sodass Vernetzungsstellen gebildet werden. Als Ergebnis wird ein PTMG-Heteropolysäure-Komplex mit geringer Beweglichkeit gebildet und die Wärmebeständigkeit des PTMG wird verbessert.

[0037] Wenn der Heteropolysäure-Gehalt eines PTMG mehr als 900 ppb beträgt, wird nicht nur das Auftreten einer Verfärbung des PTMG durch die Heteropolysäure ausgeprägt, sondern auch ein Teil der Heteropolysäure wird kristallin und fördert dadurch die Depolymerisation des PTMG. Wenn andererseits der Heteropolysäure-Gehalt eines PTMG weniger als 10 ppb beträgt, wird fast kein PTMG-Heteropolysäure-Komplex gebildet und somit ist die Heteropolysäure nicht befähigt, die Wärmebeständigkeit zu verbessern.

[0038] Die Gehalte an Molybdän, Wolfram und Vanadium in dem PTMG werden hauptsächlich durch

ICP-Massenspektrometrie bestimmt.

[0039] Das PTMG gemäß der Erfindung, das hohe Wärmebeständigkeit und niedere Viskosität hat, kann auch andere Bestandteile als PTMG enthalten, solange die Bestandteile keine nachteiligen Wirkungen auf die Endprodukte, wie eine elastische Faser, haben. Beispiele für andere Bestandteile umfassen Tetrahydrofuran (nachstehend häufig als "THF" bezeichnet), das als Ausgangsmaterial verwendet wird, ein zyklisches PTMG, das während der Polymerisationsreaktion als Nebenprodukt gebildet wird, und gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und Aktivkohle, die beide in den nachstehend beschriebenen Verfahrensschritten zum Einstellen des Heteropolysäure-Gehalts eines PTMG verwendet werden. Wenn beispielsweise weniger als 1 Gew.-% THF, 3 Gew.-% oder weniger eines zyklischen PTMG, 1 Gew.-% oder weniger eines gesättigten Kohlenwasserstoffes mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und weniger als 100 ppm Aktivkohle (alle %-Angaben sind auf das Gewicht des PTMG bezogen) dem erfindungsgemäßen PTMG einverleibt werden, werden im Wesentlichen keine nachteiligen Wirkungen auf die Eigenschaften einer als Endprodukt erhaltenen elastischen Faser verursacht. Insbesondere wenn ein PTMG ein zyklisches PTMG in einer Menge von 0,003 bis 0,03 Gew.-% enthält, wird die Viskosität des PTMG in vorteilhafter Weise erniedrigt, ohne dass eine Erniedrigung der Wärmebeständigkeit verursacht wird.

[0040] Einzelheiten darüber, wie eine Verbesserung der Wärmebeständigkeit eines PTMG gemäß der Erfindung erreicht wird, sind noch unbekannt. Es wird jedoch angenommen, dass Folgendes eintritt. In dem erfindungsgemäßen PTMG ist die Molekulargewichtsverteilung 1,8 oder weniger. Aufgrund dessen können 2 bis 5 Gew.-% der hochmolekularen PTMG-Moleküle in dem PTMG stabil dispergiert werden, sodass die Wärmebeständigkeit des gesamten PTMG verbessert wird. Außerdem wird angenommen, dass die in dem PTMG enthaltene Heteropolysäure starke Wechselwirkungen mit den endständigen Hydroxylgruppen des PTMG verursacht und somit die Bewegung der PTMG-Moleküle unterdrückt, die durch die dem PTMG zugeführte Wärme verursacht wird, sodass die Wärmebeständigkeit des PTMG verbessert wird.

[0041] Gemäß einem anderen Aspekt wird durch die Erfindung ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung des vorstehend genannten Polyoxytetramethylenglykols (PTMG) bereitgestellt, das ausgezeichnete Eigenschaften sowohl im Hinblick auf hohe Wärmebeständigkeit, als auch niedere Viskosität hat.

[0042] Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Polymerisationsreaktion von Tetrahydrofuran in einem kontinuierlichen Polymerisationsreaktor mit einem Rührer in Gegenwart eines Heteropolysäure-Katalysators, während Tetrahydrofuran in den kontinuierlichen Polymerisationsreaktor eingespeist wird, wobei die Polymerisationsreaktion kontinuierlich in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird, wobei das Wasser in einer Menge vorliegt, die ausreicht, eine organische Tetrahydrofuran-Phase und eine wässrige Tetrahydrofuran/Katalysator-Phase zu bilden, die eine Lösung des Heteropolysäure-Katalysators in einem Tetrahydrofuran/Wasser-Gemisch umfasst und die eine spezifische Dichte von 1,8 bis 2,3 hat, während der V/F-Wert bei 0,5 bis 20 Stunden gehalten wird, wobei V das Volumen (m^3) der Flüssigkeit in dem Reaktor und F die Zuführungsrate (m^3/Stunde) von Tetrahydrofuran zu dem Reaktor ist, wobei der V/F-Wert die Verweilzeit (Stunde oder Stunden) von Tetrahydrofuran in dem Reaktor ist, und während ein Wert P/V von 1,3 kW oder mehr aufrechterhalten wird, worin P die Antriebskraft (kW), die auf die Flüssigkeit in dem Reaktor ausgeübt wird, ist und V wie vorstehend definiert ist, sodass der Wert P/V die auf die Flüssigkeit pro Volumeneinheit ausgeübte Antriebskraft (kW/m^3) darstellt, wodurch ein Polymerisationsgemisch erhalten wird, welches eine durch die Reaktion gebildete organische Tetrahydrofuran-Phase, die ein Polyoxytetramethylenglykol mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 bis 3000 enthält, und eine durch die Reaktion gebildete wässrige Tetrahydrofuran/Katalysator-Phase erhalten wird, Abtrennen der durch die Reaktion gebildeten organischen Tetrahydrofuran-Phase, die das Polyoxytetramethylenglykol enthält, von dem Polymerisationsgemisch, und Einstellen des Heteropolysäure-Gehalts des Polyoxytetramethylenglykols auf einen Wert von 220 bis 900 Gew.-ppb umfasst.

[0043] Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Reaktionssystem umfasst eine organische Tetrahydrofuran (THF)-Phase und eine wässrige THF/Katalysator-Phase, die eine Lösung des Heteropolysäure-Katalysators in einem THF/Wasser-Gemisch enthält und eine spezifische Dichte von 1,8 bis 2,3 hat. Eine Heteropolysäure ist in wasserfreiem THF wenig löslich, ist jedoch in einer durch Zugabe einer kleinen Wassermenge zu THF hergestellten Mischlösung gut löslich. Eine Heteropolysäure-Lösung mit einer spezifischen Dichte von 1,8 bis 2,3 kann hergestellt werden, indem eine Heteropolysäure in dem Mischlösungsmittel gelöst wird, in dem die Mengen von Wasser und THF so eingestellt sind, dass die spezifische Dichte der resultierenden Heteropolysäure-Lösung innerhalb des vorstehend erwähnten Bereiches liegt. Wenn die so hergestellte Heteropolysäure-Lösung zu THF gegeben wird trennt sich das resultierende Reaktionssystem in zwei Phasen, das heißt eine organische THF-Phase und eine wässrige THF/Katalysator-Phase (nachstehend häufig als "wässrige THF/Katalysator-Phase" oder einfach als "Katalysator-Phase" bezeichnet). Der Grund warum ein

solches Reaktionssystem erhalten wird, ist nicht völlig aufgeklärt, es wird jedoch angenommen, dass eine kleine Menge an Wasser an die Heteropolysäure koordiniert wird.

[0044] Nachstehend wird ein repräsentatives Beispiel eines Verfahrens zur Herstellung des erfindungsgemäßen PTMG erläutert.

[0045] Im Allgemeinen wird PTMG durch kationische Polymerisation von THF in Gegenwart eines Säurekatalysators hergestellt. Mit Hilfe der konventionellen Polymerisationsmethode ist es jedoch sehr schwierig, das PTMG gemäß der vorliegenden Erfindung herzustellen, welches eine spezifische Molekulargewichtsverteilung hat, das heißt, ein PTMG, das eine Molekulargewichtsverteilung von 1,8 oder weniger hat und das einen begrenzten Gehalt von 2 bis 5 Gew.-% an hochmolekularen PTMG-Molekülen hat, wobei die hochmolekularen PTMG-Moleküle Molekulargewichte haben, die mindestens sechsmal so groß wie das Zahlenmittel des Molekulargewichts aller PTMG-Moleküle sind. Insbesondere müssen die Reaktionsbedingungen zur Herstellung eines solchen PTMG genau geregelt werden.

[0046] Bei dem beschriebenen Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein kontinuierlicher Polymerisationsreaktor mit einem Rührer verwendet, wobei THF kontinuierlich in den Reaktor eingespeist werden kann und das gebildete PTMG kontinuierlich aus dem Reaktor abgezogen werden kann. Die vorher genannte Heteropolysäure wird als Polymerisationskatalysator verwendet und die Polymerisationsreaktion wird kontinuierlich in Gegenwart von Wasser in einer solchen Menge durchgeführt, die ausreicht, um eine organische THF-Phase (THF-Phase) und eine wässrige THF/Katalysator-Phase zu bilden, während die Verweilzeit (V/F) des THF in dem Reaktor geregelt wird {wobei V das Volumen (m^3) der Flüssigkeit in dem Reaktor darstellt und F die Zuführungsrate von THF in dem Reaktor (m^3/Stunde) darstellt} und während die Antriebskraft (P/V), die auf eine Volumeneinheit der Flüssigkeit ausgeübt wird {worin P die Antriebskraft (kW), die auf die Flüssigkeit in dem Reaktor ausgeübt wird und V das Volumen (m^3) der Flüssigkeit in dem Reaktor bedeuten} geregelt wird. Außerdem können, wie vorstehend erwähnt ist, während der kontinuierlichen Herstellung von PTMG die beiden Phasen (die organische THF-Phase und die wässrige THF/Katalysator-Phase), die wichtig zur Herstellung des erfindungsgemäßen PTMG sind, leicht gebildet werden, indem die spezifische Dichte der wässrigen THF/Katalysator-Phase gemessen und auf 1,8 bis 2,3 eingestellt wird, sodass die an die Heteropolysäure koordinativ angelagerte Wassermenge eingestellt wird. Die Molekulargewichtsverteilung des erhaltenen PTMG kann geregelt werden, indem die spezifische Dichte der Katalysator-Phase, die Verweilzeit (V/F) von THF in dem Reaktor und die Antriebskraft (P/V), die auf die Flüssigkeit pro Volumeneinheit des Reaktors einwirkt, eingestellt werden.

[0047] Es sei festgehalten, dass die offen gelegte nicht-geprüfte Japanische Patentanmeldung Nr. 63-30932 (entsprechend US-Patent Nr. 4,568,775) angibt, dass die an einen Heteropolysäure-Katalysator koordinierte Wassermenge die katalytische Aktivität des Katalysators beeinflusst und dass ein Zusammenhang zwischen der an einem Heteropolysäure-Katalysator koordinativ angelagerten Wassermenge und dem Zahlenmittel des Molekulargewichts eines PTMG besteht, das durch Polymerisation von THF in Gegenwart des Heteropolysäure-Katalysators erhalten wird. Wenn auch dieses Patentdokument beschreibt, dass die Molekulargewichtsverteilung des erhaltenen PTMG schmal ist, so enthält es jedoch keine Beschreibung über die Regelung der Molekulargewichtsverteilungen.

[0048] Im Lauf der Untersuchungen über die Reaktionsbedingungen zur stabilen Herstellung des erfindungsgemäßen PTMG, welches eine spezifische Molekulargewichtsverteilung hat, haben die Erfinder festgestellt, dass die Molekulargewichtsverteilung eines PTMG genau geregelt werden kann, ohne das Zahlenmittel des Molekulargewichts zu verändern, indem die Verweilzeit des Monomeren (THF), welches in der Katalysator-Phase reagiert, während THF in einer konstanten Menge, bezogen auf das Volumen der wässrigen THF/Katalysator-Phase in dem Reaktor, in den Reaktor eingespeist wird, kontrolliert wird. Es wird angenommen, dass die wesentliche Reaktionszeit konstant gehalten werden kann, indem sowohl die Menge, als auch die spezifische Dichte der wässrigen THF/Katalysator-Phase in dem Reaktor eingestellt wird. Als Ergebnis wird es möglich, die Molekulargewichtsverteilungseigenschaften des gebildeten PTMG zu regeln, während das Zahlenmittel des Molekulargewichts des PTMG bei einem konstanten Wert gehalten wird.

[0049] Bei dem vorstehend beschriebenen Polymerisationsverfahren wird ein Teil des Polymerisationsprodukts (PTMG) während der Polymerisationsreaktion als Probe entnommen, um seine Molekulargewichtsverteilung zu bestimmen. Aufgrund der Ergebnisse dieser Bestimmung wird die Molekulargewichtsverteilung in folgender Weise geregelt.

[0050] Ein Reaktionssystem zur Polymerisation von THF unter Verwendung einer Heteropolysäure als Kata-

lysator ist eine Emulsion, in der eine durch die Reaktion gebildete organische THF-Phase, die ein Polymer enthält, und eine durch die Reaktion gebildete wässrige THF/Katalysator-Phase gegenseitig ineinander in Form von Kügelchen dispergiert sind. Es wird angenommen, dass die Polymerisationsreaktion in der wässrigen THF/Katalysator-Phase stattfindet. Im Verlauf der Polymerisationsreaktion wird das in der wässrigen THF/Katalysator-Phase gelöste PTMG zwischen der wässrigen THF/Katalysator-Phase und der organischen THF-Phase verteilt und der Verteilungszustand erreicht unter spezifischen Reaktionsbedingungen ein Gleichgewicht und wird stationär.

[0051] Um ein PTMG mit einem spezifischen Zahlenmittel des Molekulargewichts zu erhalten, wird die Verweilzeit des Ausgangsmaterials THF in der wässrigen THF/Katalysator-Phase geregelt, sodass die Molekulargewichtsverteilung des so gebildeten PTMG eingestellt werden kann. Bezüglich des in der wässrigen THF/Katalysator-Phase gebildeten PTMG läuft die Polymerisationsreaktion als Gleichgewichtsreaktion ab, es wird jedoch angenommen, dass der Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der Verweilzeit von THF (Monomer) in der wässrigen THF/Katalysator-Phase variiert. Da das Polymer in der wässrigen THF/Katalysator-Phase in die organische THF-Phase übergeht, reflektieren die Molekulargewichtsverteilungseigenschaften des endgültigen PTMG die Molekulargewichtsverteilungseigenschaften des PTMG in der wässrigen THF/Katalysator-Phase.

[0052] Zum Verbreitern der Molekulargewichtsverteilung eines PTMG muss die Verteilung der Verweilzeit des Monomeren (THF) in der wässrigen THF/Katalysator-Phase verbreitert werden, während zur Verschmälerung der Molekulargewichtsverteilung eines PTMG die Verteilung der Verweilzeit des Monomeren in der wässrigen THF/Katalysator-Phase verschmälert werden muss. Die Verweilzeit des Monomeren in der wässrigen THF/Katalysator-Phase kann geregelt werden, indem beispielsweise die Fläche und die Zeit des Kontakts zwischen der wässrigen THF/Katalysator-Phase und der organischen THF-Phase geregelt werden.

[0053] Die folgenden Methoden (1) und (2) sind die bevorzugten Methoden zur Regelung der Verweilzeit-Verteilung des Monomeren in der Katalysator-Phase.

(1) Die Verteilung der Verweilzeit des Monomeren in der wässrigen THF/Katalysator-Phase wird eingestellt, indem die Verweilzeit (V/F) des Monomeren in dem Reaktor variiert wird. Speziell wird der Wert V/F erhöht, um die Molekulargewichtsverteilung des Polymeren zu verbreitern, während der V/F -Wert erniedrigt wird, um die Molekulargewichtsverteilung des Polymeren zu verschmälern.

(2) Unter Verwendung eines Polymerisationsreaktors mit einem Rührer wird die Verteilung der Verweilzeit des Monomeren in der wässrigen THF/Katalysator-Phase geregelt, indem die Antriebskraft (P/V), die auf die Flüssigkeit einwirkt (pro Volumeneinheit dieser) in dem Reaktor variiert wird. Speziell wird der P/V -Wert erniedrigt, um die Molekulargewichtsverteilung des Polymeren zu verbreitern, während der P/V -Wert erhöht wird, um die Molekulargewichtsverteilung des Polymeren schmaler zu machen.

[0054] Bei den vorstehenden Methoden (1) und (2) stellt V das Volumen (m^3) der Flüssigkeit in dem Reaktor dar, F stellt die Zuführungsrate von THF (m^3/h) in dem Reaktor dar und P stellt die Antriebskraft (kW) dar, die auf die Flüssigkeit in dem Reaktor einwirkt.

[0055] Der Mechanismus der Regelung der Molekulargewichtsverteilung eines PTMG gemäß Methode (1) durch Variieren des V/F -Werts wird nachstehend beschrieben.

[0056] Während der kontinuierlichen Polymerisationsreaktion führt die Änderung des V/F -Werts des Monomeren zu einer Veränderung der durchschnittlichen Verweilzeit des Monomeren in dem Reaktor. Wenn die durchschnittliche Verweilzeit lang ist, wird die Verteilung der Verweilzeit des Monomeren in der wässrigen THF/Katalysator-Phase breit. Wenn andererseits die durchschnittliche Verweilzeit des Monomeren kurz ist, wird die Verteilung der Verweilzeit des Monomeren in der wässrigen THF/Katalysator-Phase schmal. Das bedeutet, dass bei einer Erhöhung des V/F -Werts die Verteilung der Verweilzeit des Monomeren in der wässrigen THF/Katalysator-Phase groß wird und dass die Molekulargewichtsverteilung des gebildeten PTMG breiter wird.

[0057] Im Gegensatz dazu wird, wenn der V/F -Wert erniedrigt wird, die Verteilung der Verweilzeit des Monomeren in der wässrigen THF/Katalysator-Phase schmal und die Molekulargewichtsverteilung des gebildeten PTMG wird enger.

[0058] Nach dem vorstehend angegebenen Mechanismus kann die Molekulargewichtsverteilung des PTMG geregelt werden, indem der V/F -Wert des Monomeren, das in der kontinuierlichen Reaktion zur Herstellung von PTMG verwendet wird, variiert wird.

[0059] Die Molekulargewichtsverteilung eines PTMG kann auch gemäß der obigen Methode (2) geregelt werden, das heißt, durch Variieren des P/V-Werts. Wenn der auf die Flüssigkeit in dem Reaktor einwirkende P/V-Wert variiert wird, werden auch die durchschnittlichen Teilchendurchmesser der Kügelchen der wässrigen THF/Katalysator-Phase und der organischen THF-Phase variiert. Diese Variation der durchschnittlichen Teilchendurchmesser der Kügelchen führt zu einer Variation der Kontaktfläche zwischen der wässrigen THF/Katalysator-Phase und der organischen THF-Phase sowie zu einer Variation der Häufigkeit der Vereinigung und der erneuten Teilung der vorerwähnten Kügelchen (diese Häufigkeit wird nachstehend als "Vereinigungs-Teilungsfrequenz der Kügelchen" bezeichnet). Es ist vorstellbar, dass diese Variationen die Ursache von Variationen der Mengen an Substanzen ist, die sich aus einer der beiden Phasen in die andere Phase bewegen. Es ist ersichtlich, dass die Verteilung der Verweilzeit des Monomeren in der wässrigen THF/Katalysator-Phase geregelt werden kann, indem der Wert von P/V, der auf die Flüssigkeit in dem Reaktor wirkt, variiert wird und es ist daher auch möglich, die Molekulargewichtsverteilung eines PTMG durch Variieren des P/V-Werts zu regeln.

[0060] Speziell dann, wenn der P/V-Wert erhöht wird, werden die durchschnittlichen Teilchendurchmesser der Kügelchen der wässrigen THF/Katalysator-Phase und der Kügelchen der organischen THF-Phase klein, wodurch sowohl die Kontaktfläche zwischen den beiden Phasen, als auch die Häufigkeit der Vereinigung und der erneuten Teilung der Kügelchen erhöht werden. Infolgedessen erhöhen sich die Mengen der Substanzen, die sich zwischen der Katalysator-Phase und der organischen Phase bewegen und dieser Anstieg verursacht, dass die Verweilzeit der Monomermoleküle in der Katalysator-Phase gleichförmig wird und die Verteilung der Verweilzeit des Monomeren in der Katalysator-Phase schmal wird. Im Ergebnis wird ein PTMG mit einer schmalen Molekulargewichtsverteilung hergestellt. Im Gegensatz dazu, verursacht eine Erniedrigung des P/V-Werts eine Erniedrigung der Kontaktfläche zwischen den beiden Phasen und der Häufigkeit der Vereinigung-erneuten Teilung der Kügelchen und die Verteilung der Verweilzeit des Monomeren in der Katalysator-Phase wird breiter. Als Ergebnis wird ein PTMG mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung hergestellt.

[0061] Gemäß dem vorstehend angegebenen Mechanismus kann unter Verwendung eines Reaktors mit einem Rührer der auf die Flüssigkeit in dem Reaktor einwirkende Wert von P/V variiert werden, um die Molekulargewichtsverteilung eines PTMG zu regeln, ohne dass das Zahlenmittel des Molekulargewichts verändert wird.

[0062] Um speziell ein PTMG mit einer breiteren Molekulargewichtsverteilung herzustellen, das einen höheren Gehalt der hochmolekularen PTMG-Moleküle hat, deren Molekulargewichte mindestens das Sechsfache des Zahlenmittels des Molekulargewichts betragen, werden der Wert $1/(P/V)$ (d. h. der reziproke Wert der Antriebskraft, die auf die Flüssigkeit pro Volumeneinheit des Reaktors einwirkt) und der V/F-Wert (d. h. die Verweilzeit des Monomeren) gleichzeitig oder nacheinander erhöht. Um andererseits ein PTMG mit einer schmälere Molekulargewichtsverteilung herzustellen, das einen kleineren Gehalt der hochmolekularen PTMG-Moleküle hat, werden der Wert $1/(P/V)$ und der Wert V/F gleichzeitig oder nacheinander erniedrigt.

[0063] Durch Anwendung der vorstehend genannten Methoden (1) und (2) zur Regelung der Molekulargewichtsverteilungseigenschaften des PTMG wird es möglich, das erfindungsgemäße PTMG, das spezifische Eigenschaften im Hinblick auf die Molekulargewichtsverteilung hat, stabil herzustellen.

[0064] Nachstehend wird das bevorzugte Verfahren zur Polymerisation von THF ausführlich erläutert.

[0065] Zuerst werden durch Anwendung eines Testverfahrens die Verfahrensbedingungen zur Herstellung eines PTMG mit einem spezifischen Zahlenmittel des Molekulargewichts bestimmt. Speziell wird ein PTMG durch Ringöffnungspolymerisation von THF in einem kontinuierlichen Polymerisationsreaktor mit einem Rührer in Gegenwart eines Heteropolysäure-Katalysators hergestellt, wobei die Reaktion der Ringöffnungspolymerisation kontinuierlich in Gegenwart von Wasser vorgenommen wird, sodass das Wasser in einer Menge vorhanden ist, die ausreicht, um die folgenden zwei Phasen in dem Reaktor auszubilden: eine organische THF-Phase und eine wässrige THF/Katalysator-Phase, die eine Lösung des Heteropolysäure-Katalysators in einem THF/Wasser-Gemisch umfasst und eine spezifische Dichte von 1,8 bis 2,3 hat.

[0066] Das Testverfahren umfasst die folgenden Stufen (a) bis (d):

- (a): eine Stufe der Herstellung der folgenden zwei Eichkurven unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung eines PTMG mit dem gewünschten Zahlenmittel des Molekulargewichts:
 - einer Eichkurve, die den Zusammenhang zwischen der Antriebskraft (P/V), die auf die Flüssigkeit pro Volumeneinheit des Reaktors einwirkt, und der Molekulargewichtsverteilung des PTMG zeigt, und einer Eichkurve, welche den Zusammenhang zwischen der Verweilzeit (V/F) von THF und der Molekulargewichtsver-

teilung des PTMG zeigt;

(b): eine Stufe, die als Unterstufen die Probenahme eines Teils des Reaktionsgemisches, das in dem Polymerisationsreaktor gebildet wird, die Bestimmung des Zahlenmittels des Molekulargewichts des in der Reaktionsgemisch-Probe enthaltenen gebildeten PTMG und das Modifizieren der Reaktionsbedingungen, wenn das Zahlenmittel des Molekulargewichts des gebildeten PTMG von dem gewünschten Wert verschieden ist, umfasst, sodass ein PTMG mit dem gewünschten Zahlenmittel des Molekulargewichts hergestellt wird,

(c): eine Stufe, in der die Molekulargewichtsverteilung des gebildeten PTMG bestimmt wird, wenn das PTMG das gewünschte Zahlenmittel des Molekulargewichts hat, und

(d): eine Stufe, in der die Reaktionsbedingungen endgültig eingestellt werden, wenn die Molekulargewichtsverteilung des PTMG, die in der obigen Stufe (c) bestimmt wurde, verschieden von dem gewünschten Wert ist, welche darin besteht, dass die in Stufe (a) erhaltenen Eichkurven auf Basis der vorstehend bestimmten Molekulargewichtsverteilungs-Eigenschaften korrigiert werden und die Antriebskraft (P/V) und die Verweilzeit (V/F) entsprechend den korrigierten Eichkurven eingestellt werden, sodass ermöglicht wird ein PTMG mit der gewünschten Molekulargewichtsverteilung herzustellen.

[0067] Im Allgemeinen wird hochreines THF (das Verunreinigungen in einer Menge von weniger als 500 Gew.-ppm enthält) als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Eichkurven in Stufe (a) verwendet. In Stufe (b) wird dagegen THF während des stabilen Betriebs des Reaktors in das Reaktionssystem zurückgeführt und das zurückgeführte THF wird als Ausgangsmaterial verwendet. Da das zurückgeführte THF einige Verunreinigungen enthält, existiert ein kleiner Unterschied in einigen Reaktionsbedingungen (wie der Reaktionsrate) zwischen der Reaktion unter Verwendung von reinem THF und der Reaktion unter Verwendung von zurückgeführtem THF. Es ist daher schwierig, die Eichkurven, die für PTMG, das in einer kurzen Betriebszeit hergestellt wurde, auf die Herstellung eines PTMG, das mit Hilfe eines stationären stabilen Betriebs des Reaktors erhalten wurde, direkt anzuwenden, weil die Zusammensetzung des zurückgeführten THF in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen des Reaktors in gewissem Ausmaß variiert. Stufe (c) ist erforderlich, um diese Schwierigkeit zu überwinden. Die in Stufe (a) hergestellten Eichkurven können auf Basis der in Stufe (c) erhaltenen Ergebnisse korrigiert werden, um somit die Eichkurven für die PTMG-Herstellung im industriellen Maßstab zu erhalten. In Stufe (d) werden die Reaktionsbedingungen zur Herstellung von PTMG anhand der korrigierten Eichkurven bestimmt.

[0068] Nachstehend wird eine weitere Erläuterung im Hinblick auf die vorstehend genannten Stufen (a) bis (d) gegeben.

Stufe (a):

[0069] Die Zusammenhänge zwischen der Molekulargewichtsverteilung eines PTMG mit einem vorbestimmten Zahlenmittel des Molekulargewichts, dem P/V-Wert und dem V/F-Wert werden in Form einer empirischen Formel erhalten. Die Toleranz des Zahlenmittels des Molekulargewichts (d. h. die Differenz zwischen dem gewünschten Zahlenmittel des Molekulargewichts und dem tatsächlichen Zahlenmittel des gebildeten PTMG) variiert in Abhängigkeit von dem Anwendungszweck des PTMG. Wenn beispielsweise das PTMG als Ausgangsmaterial für elastische Fasern verwendet wird, wird bevorzugt, dass die Toleranz im Zahlenmittel des Molekulargewichts ± 100 , vorteilhafter ± 50 beträgt. Wenn das PTMG als Ausgangsmaterial für eine Reaktion eingesetzt wird, wird stärker bevorzugt, dass die Toleranz im Zahlenmittel des Molekulargewichts ± 30 ist.

[0070] Wenn beispielsweise PTMG mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1800 in Gegenwart einer Heteropolysäure als Katalysator hergestellt wird, können experimentell zwei Zusammenhänge erhalten werden, die jeweils durch die folgenden Formeln (2) und (3) dargestellt sind:

$$Mw/Mn = K(V/F)^{\alpha} \quad (2)$$

und

$$Mw/Mn = K'(P/V)^{\beta} \quad (3)$$

worin K, α , K' und β Konstanten sind, die experimentell bestimmt werden können.

Stufe (b):

[0071] Unter Bedingungen, die so festgelegt sind, dass ein PTMG mit einem gewünschten Zahlenmittel des

Molekulargewichts erhalten wird, wird eine Polymerisationsreaktion von THF in Gegenwart von Wasser durchgeführt, wobei das Wasser in einer Menge vorliegt, die ausreicht, um eine organische THF-Phase und eine wässrige THF/Katalysator-Phase mit einer spezifischen Dichte von 1,8 bis 2,3 auszubilden, während die spezifische Dichte der wässrigen THF/Katalysator-Phase aufrechterhalten wird. Danach wird das Zahlenmittel des Molekulargewichts des gebildeten PTMG bestimmt. Wenn der bestimmte Wert des Zahlenmittels des Molekulargewichts des gebildeten PTMG sich von dem gewünschten Wert unterscheidet werden die Reaktionsbedingungen der Polymerisationsreaktion (wie die mit der Heteropolysäure koordinierte Wassermenge, die Reaktionstemperatur und dergleichen) mit Hilfe von konventionellen Methoden geregelt, sodass ein PTMG mit einem gewünschten Zahlenmittel des Molekulargewichts erhalten wird.

Stufe (c):

[0072] Die Molekulargewichtsverteilung des PTMG mit dem gewünschten Zahlenmittel des Molekulargewichts wird durch GPC bestimmt.

Stufe (d):

[0073] Wenn die Molekulargewichtsverteilung des PTMG, die in der vorstehenden Stufe (c) bestimmt wurde, sich von dem gewünschten Wert unterscheidet, werden der Wert P/V und der Wert V/F entsprechend den Eichkurven (Formeln) eingestellt, die in der obigen Stufe (a) erhalten wurden, um die Molekulargewichtsverteilung des PTMG einzustellen.

[0074] Gewünschtenfalls werden die Stufen (b) bis (d) wiederholt, bis ein PTMG erhalten wird, das sowohl das gewünschte Zahlenmittel des Molekulargewichts, als auch die gewünschte Molekulargewichtsverteilung aufweist.

[0075] Um die Molekulargewichtsverteilungseigenschaften eines PTMG so zu regeln, dass der Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen auf 2 bis 5 Gew.-% eingestellt wird, muss die Verweilzeit (V/F) des THF im Bereich von 0,5 bis 20 Stunden, vorzugsweise von 2 bis 15 Stunden, liegen. Bei der Herstellung eines PTMG mit dem gewünschten Zahlenmittel des Molekulargewichts wird, wenn der Wert V/F klein ist, die Umwandlung und Wirksamkeit der Reaktion erniedrigt. Wenn andererseits der Wert V/F groß ist, wird die Reaktionszeit verlängert. Es wird daher bevorzugt, dass der V/F-Wert innerhalb des oben erwähnten Bereiches gewählt wird.

[0076] Um das erfindungsgemäße PTMG, das heißt ein PTMG mit einer Molekulargewichtsverteilung von 1,8 oder weniger und einem Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen von 2 bis 5 Gew.-%, herzustellen, sollten die nachstehenden drei Faktoren zur Bestimmung der Polymerisationsbedingungen berücksichtigt werden: die spezifische Dichte der wässrigen THF/Katalysator-Phase, der V/F-Wert und die Antriebskraft (P/V) des Reaktors. Aus diesem Grund ist es schwierig, den spezifischen numerischen Wertebereich der Antriebskraft eindeutig zu bestimmen. Im Allgemeinen ist, wenn der V/F-Wert und das Volumen der wässrigen THF/Katalysator-Phase festgelegt sind, das Zahlenmittel des Molekulargewichts des gebildeten PTMG umso höher, je höher die spezifische Dichte der wässrigen THF/Katalysator-Phase ist. Wenn die spezifische Dichte und das Volumen der wässrigen THF/Katalysator-Phase festgelegt sind, ist das Zahlenmittel des Molekulargewichts des gebildeten PTMG umso höher, je länger V/F ist. Wenn erfindungsgemäß die spezifische Dichte der wässrigen THF/Katalysator-Phase im Bereich von 1,8 bis 2,3 liegt und der Wert V/F 0,5 bis 20 Stunden ist, sollte der Wert P/V bei 1,3 kW/m³ oder mehr gehalten werden. Im Hinblick auf die Fluktuation der Betriebsbedingungen während der Herstellung des PTMG ist es möglich, wenn der Wert P/V bei 1,6 kW/m³ oder mehr gehalten wird, das erfindungsgemäße PTMG, das eine Molekulargewichtsverteilung von 1,8 oder weniger und einen Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen von 2 bis 5 Gew.-% hat, stabil zu produzieren.

[0077] Nachstehend wird eine Erläuterung bezüglich des kontinuierlichen Polymerisationsreaktors mit einem Rührer gegeben, der zur Herstellung des erfindungsgemäßen PTMG verwendet wird.

[0078] Der Polymerisationsreaktor kann aber muss nicht auf der Innenwand des Reaktors mit einem Prallblech ausgestattet sein. Es wird bevorzugt, dass der Polymerisationsreaktor mit einem Prallblech versehen ist.

[0079] Für den Flüssigkeitsgehalt in dem Polymerisationsreaktor ist der Wert L/D (worin L die Tiefe des Flüssigkeitsanteils in dem Polymerisationsreaktor darstellt und D den Durchmesser des Polymerisationsreaktors bedeutet) von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 3.

[0080] Der Aufbau des Rührers (Impellers) unterliegt keiner speziellen Beschränkung. So wird beispielsweise

der Rührer unter Anker-Impellern, Turbinen, Propellern, Puddeln mit ebenen Flügeln, Puddeln mit gebogenen Flügeln, Pfaudler-Impellern, und Bulmarzin-Impellern ausgewählt, vorzugsweise unter Anker-Impellern, Turbinen, Propellern und Puddeln. Die Impeller können abgewinkelte (gebogene) oder winkelig angestellte Rührflügel haben. Die Breite der Rührflügel schwankt weitgehend in Abhängigkeit von der Art (der Ausbildung) des Impellers und ist nicht speziell beschränkt. Die Zahl der an dem Impeller-Schaft angebrachten Flügel beträgt im Allgemeinen 1 bis 10, gewöhnlich 1 bis 3. Jedoch können ohne Schwierigkeiten ein Impeller mit mehr als 10 Schaufeln und ein Impeller mit nur einer einzigen Schaufel verwendet werden.

[0081] Was die Größe des Impellers betrifft wird bevorzugt, dass der Wert d/D (wobei d der Durchmesser der Schaufel des Impellers ist, der zweimal so lang wie die Länge der Schaufel des Impellers ist und D den Durchmesser des Polymerisationsreaktors darstellt) 0,1 bis 0,95, vorzugsweise 0,3 bis 0,8 beträgt.

[0082] Der bevorzugte Bereich der Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers schwankt weitgehend in Abhängigkeit von dem Aufbau des Rührers. Daher wird die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers in Abhängigkeit von dem Aufbau des Reaktors und des Rührers geregelt, sodass eine Antriebskraft (P) innerhalb des gewünschten Bereiches erzielt wird. Grundsätzlich wird bevorzugt, dass der Impeller eine solche Struktur hat, dass durch eine langsame Umdrehungsgeschwindigkeit eine große Antriebskraft erhalten wird.

[0083] Nachstehend wird eine kurze Erklärung im Hinblick auf den Einfluss der Antriebskraft (P) auf das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) eines PTMG und eine Methode zur Bestimmung der Größe der in einem Dokument des Standes der Technik angewendeten Antriebskraft auf Basis dieses Einflusses und dessen Wirkungen gegeben.

[0084] Die Antriebskraft (P) bestimmt nicht nur die Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) und den Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen (deren Molekulargewichte mindestens sechsmal so groß wie das Zahlenmittel des Molekulargewichts aller PTMG-Moleküle sind), sondern beeinflusst auch den Polymerisationsgrad (anders ausgedrückt, das Zahlenmittel des Molekulargewichts eines PTMG). Insbesondere dann, wenn die Antriebskraft weniger als $1,1 \text{ kW/m}^3$ beträgt, ist der Einfluss der Antriebskraft auf das Zahlenmittel des Molekulargewichts extrem groß.

[0085] Bisher wurde die Herstellung eines PTMG aus THF und Wasser in Gegenwart eines Heteropolysäure-Katalysators in vielen Patentdokumenten beschrieben. Jedoch beschreibt keines dieser Patentdokumente die Antriebskraft, die zur Herstellung des PTMG angewendet wird. Die Tatsache, dass die Veränderung der Antriebskraft, die auf die Flüssigkeit in dem Reaktor einwirkt, eine Änderung des Zahlenmittels des Molekulargewichts eines PTMG verursacht, wurde durch die Erfinder zum ersten Mal gefunden.

[0086] Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung haben die vorstehend erwähnte Veröffentlichung der geprüften Japanischen Patentanmeldung Nr. 63-30932 als typisches Beispiel eines Dokumentes des Standes der Technik auf diesem technischen Gebiet gewählt und haben Beispiel 1 dieses Dokumentes des Standes der Technik nachgearbeitet, bei dem eine Phosphomolybdänsäure (Zahl der koordinativ angelagerten Wassermoleküle = 6,0) als Katalysator verwendet wird. Speziell haben die Erfinder Beispiel 1 nachgearbeitet, wobei nur die Antriebskraft variiert wurde. Als Ergebnis wurde der Zusammenhang zwischen der Antriebskraft, dem Zahlenmittel des Molekulargewichts eines PTMG und dem Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen geklärt.

[0087] Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Antriebskraft (kW/m^3)	0,004	0,4	2,6	17,9
M_n	950	1050	1100	1150
Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen (Gew.-%)	5,6	5,4	4,9	4,5

[0088] Die obige Tabelle 1 zeigt deutlich, dass ein Anstieg der Antriebskraft eine Erhöhung des Zahlenmittels des Molekulargewichts eines PTMG verursacht. Es ist festzuhalten, dass Beispiel 1 der veröffentlichten geprüften Japanischen Patentanmeldung Nr. 63-30932 angibt, dass PTMG mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1000 mit Hilfe einer Polymerisationsreaktion erhalten wurde, die anteilweise (diskontinuierlich) durchgeführt wurde. (Bei einer anteilweisen Polymerisationsreaktion wird das im Reaktionssystem vorhandene

Wasser mit dem Fortschritt der Polymerisationsreaktion verbraucht und die spezifische Dichte der wässrigen THF/Katalysator-Phase wird allmählich erhöht). Aus der vorstehenden Tabelle 1 wird leicht abgeleitet, dass die in Beispiel 1 angewendete Antriebskraft kleiner als $0,4 \text{ kW/m}^3$ ist. Außerdem beträgt der geschätzte Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen mehr als 5,4 Gew.-%.

[0089] Die Ergebnisse der vorstehend angegebenen Nacharbeitung zeigen, dass die Antriebskraft, die bei der konventionellen anteilweisen Polymerisationsreaktion von THF angewendet wurde, ungefähr $0,4 \text{ kW/m}^3$ betrug, und dass daher die erfindungsgemäß erforderliche Antriebskraft (d. h. $1,3 \text{ kW/m}^3$ oder mehr) ein besonderer Wert auf diesem technischen Gebiet ist.

[0090] Die Menge der erfindungsgemäß zur Polymerisation von THF verwendeten Heteropolysäure unterliegt keiner speziellen Beschränkung. Wenn jedoch die Menge der Heteropolysäure in dem Reaktionssystem zu klein ist, wird die Polymerisationsrate verringert. Es wird daher bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis der Heteropolysäure zu dem Monomeren (THF) 0,05 bis 10, vorzugsweise 1 bis 3 beträgt. Es wird bevorzugt, dass das Verhältnis des Volumens der wässrigen THF/Katalysator-Phase zu dem Volumen der Flüssigkeit in dem Reaktor 0,19 bis 0,81 beträgt. Um ein PTMG mit einem gewünschten, vorbestimmten Wert des Zahlenmittels des Molekulargewichts herzustellen, wird außerdem die spezifische Dichte der wässrigen THF/Katalysator-Phase innerhalb des Bereiches von 1,8 bis 2,3 gehalten. Das Wasser in dem Reaktor wird während der kontinuierlichen Polymerisationsreaktion verbraucht, daher muss Wasser in das Reaktionssystem eingeleitet werden, um die spezifische Dichte der wässrigen THF/Katalysator-Phase in dem vorstehend erwähnten Bereich zu halten.

[0091] Wenn die Polymerisationstemperatur zu hoch ist, tritt leicht eine Depolymerisation des Polymeren auf, wodurch der Polymerisationsgrad des Polymeren erniedrigt wird. Erfindungsgemäß wird daher die Polymerisationstemperatur bei 0 bis 100°C , vorzugsweise 30 bis 80°C gehalten.

[0092] Die Polymerisationsreaktion findet durch das Vermischen des Monomeren (THF) mit der Heteropolysäure statt. Das heißt, dass kein Lösungsmittel für diese Polymerisationsreaktion benötigt wird. Gewünschtenfalls kann jedoch das Reaktionssystem ein inertes Lösungsmittel enthalten. So kann beispielsweise ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen (der in dem nachstehend genannten Vorgang zur Einstellung des Heteropolysäure-Gehalts des Polyoxytetramethylenglykols eingesetzt wird) in der Flüssigkeit des Ausgangsmaterials in einer Menge von 1 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise 0,3 Gew.-% oder weniger, enthalten sein.

[0093] Das gewünschte PTMG gemäß der Erfindung kann erhalten werden, indem ein Reaktionsgemisch aus einer Ringöffnungspolymerisation von THF erhalten wird und der Heteropolysäure-Gehalt des erhaltenen Reaktionsgemisches auf 10 bis 900 Gew.-ppb eingestellt wird. Der Heteropolysäure-Gehalt kann mit Hilfe von üblichen Methoden eingestellt werden, wie durch eine Methode, die in den offen gelegten ungeprüften japanischen Patentanmeldungen Nrn. 61-118420, 61-115934 und 61-123629 (jeweils entsprechend US-Patent Nr. 4,677,231) offenbart ist. Es wird jedoch bevorzugt, dass der Heteropolysäure-Gehalt mit Hilfe einer Methode eingestellt wird, welche die folgenden Stufen (i) bis (vi) umfasst:

- (i) Trennen des Polymerisationsgemisches in eine durch die Reaktion gebildete wässrige THF/Katalysator-Phase und eine bei der Reaktion gebildete organische THF-Phase, die ein PTMG enthält, und Gewinnen der PTMG-enthaltenden organischen THF-Phase;
- (ii) Abdestillieren eines Teils des THF der erhaltenen organischen THF-Phase, wobei ein PTMG-Konzentrat gewonnen wird;
- (iii) Zugabe mindestens eines gesättigten Kohlenwasserstoffes mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen (gesättigter C_5 - C_{10} -Kohlenwasserstoff) zu dem PTMG-Konzentrat, sodass eine Katalysator-Phase (die einen Teil der in dem PTMG-Konzentrat gelösten Heteropolysäure enthält) und eine organische Phase (die hauptsächlich aus dem erwähnten gesättigten Kohlenwasserstoff und PTMG besteht) gebildet werden und nachfolgendes Entfernen der Katalysator-Phase;
- (iv) nach dem Entfernen der Katalysator-Phase, Behandeln der organischen Phase mit Aktivkohle, sodass die in der organischen Phase gelöste Heteropolysäure an der Aktivkohle adsorbiert und aus der organischen Phase entfernt wird;
- (v) Abdestillieren des in der organischen Phase verbliebenen THF, sodass eine gesättigte Kohlenwasserstoff-Phase und eine PTMG-Phase gebildet werden und anschließendes Entfernen der gesättigten Kohlenwasserstoff-Phase; und
- (vi) nach dem Entfernen der gesättigten Kohlenwasserstoff-Phase, Abdestillieren der niedrigsiedenden Substanzen, die in der verbliebenen PTMG-Phase enthalten sind, unter vermindertem Druck, sodass ein PTMG erhalten wird, in welchem der Heteropolysäure-Gehalt auf 220 bis 900 Gew.-ppb eingestellt ist.

[0094] Nachstehend werden die vorstehend angegebenen Stufen (i) bis (vi) zur Einstellung des Heteropolysäure-Gehalts eines PTMG ausführlicher erläutert.

[0095] Stufe (i) Phasentrennung des Reaktionsgemisches aus der Polymerisation in eine organische THF-Phase und eine wässrige THF/Katalysator-Phase:

Das Polymerisationsgemisch wird in der gleichen Rate aus dem Reaktionssystem abgezogen, in der die Zuführung des Monomeren (THF) erfolgt, und in ein Gefäß zur Phasentrennung (wie einen Dekanter) eingeleitet, wobei das Reaktionsgemisch in eine durch die Reaktion gebildete organische THF-Phase (die hauptsächlich aus THF und dem PTMG besteht) und eine durch die Reaktion gebildete wässrige THF/Katalysator-Phase getrennt wird. Die organische THF-Phase wird aus dem Gefäß für die Phasentrennung abgezogen und der nächsten Behandlungsstufe unterworfen. Die abgetrennte wässrige THF/Katalysator-Phase wird in das Reaktionssystem zurückgeführt.

[0096] Die organische THF-Phase enthält 4 bis 30 Gew.-% des PTMG und je höher der Polymerisationsgrad des PTMG ist, umso höher ist der PTMG-Gehalt der organischen THF-Phase. Wenn beispielsweise ein PTMG mit einem Mn von etwa 1800 hergestellt wird, beträgt der PTMG-Gehalt der organischen THF-Phase ungefähr 23 bis 25 Gew.-%.

[0097] Stufe (ii) Entfernen eines Teils des THF aus der organischen THF-Phase durch Destillation:

Ein Teil des nicht-umgesetzten THF in der organischen THF-Phase wird abdestilliert, wobei ein PTMG-Konzentrat erhalten wird. Das Gewichtsverhältnis des in dem PTMG-Konzentrat verbliebenen THF zu dem PTMG ist 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 1,5. Wenn das Gewichtsverhältnis des verbleibenden THF weniger als 0,1 ist, wird die Wirksamkeit der Phasentrennung der nachstehend beschriebenen Katalysator-Phase (die in Stufe (iii) wie nachstehend beschrieben durch Zugabe eines gesättigten Kohlenwasserstoffes zu dem PTMG-Konzentrat erfolgt) erniedrigt. Anders ausgedrückt, wird der Anteil der Heteropolysäure (die in der organischen THF-Phase gelöst ist), der durch die Phasentrennung entfernt wird, erniedrigt. Diese Erniedrigung der Wirkung der Phasentrennung lässt sich wie folgt erklären. Da die Löslichkeit eines PTMG in einem gesättigten Kohlenwasserstoff niedrig ist, wenn das Gewichtsverhältnis von dem in dem PTMG-Konzentrat verbleibenden THF zu PTMG niedrig ist, trennt sich das Gemisch aus dem gesättigten Kohlenwasserstoff und dem PTMG-Konzentrat leicht in eine PTMG-Phase und eine Kohlenwasserstoff-Phase. Diese Phasentrennung führt zu einer Erniedrigung der Wirksamkeit der Phasentrennung des in dem PTMG gelösten Katalysators. Wenn andererseits der Gewichtsanteil des verbleibenden THF mehr als 3 ist, wirkt das verbliebene THF als gutes Lösungsmittel für die Heteropolysäure und erniedrigt die Wirksamkeit der Phasentrennung der Katalysator-Phase.

[0098] Stufe (iii) Zugabe eines gesättigten Kohlenwasserstoffes zu dem PTMG-Konzentrat und Phasentrennung des resultierenden Gemisches in eine Katalysator-Phase und eine organische Phase:

Beispiele für gesättigte Kohlenwasserstoffe, die dem PTMG-Konzentrat zugegeben werden, umfassen gesättigte C₅-C₁₀-Kohlenwasserstoffe, wie Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan, Cyclodecen, Methylcyclopentan, Methylcyclohexan, 2-Ethylhexan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, und Decan. Diese gesättigten Kohlenwasserstoffe können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

[0099] Die Menge des verwendeten gesättigten Kohlenwasserstoffes beträgt 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, stärker bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigen Gemisches, das durch Zusatz des gesättigten Kohlenwasserstoffes zu dem PTMG-Konzentrat erhalten wird.

[0100] In dieser Stufe (iii) werden zwei flüssige Phasen gebildet, das heißt eine Katalysator-Phase, die einen Teil der in dem PTMG-Konzentrat enthaltenen Heteropolysäure enthält, und eine organische Phase, die hauptsächlich aus dem gesättigten Kohlenwasserstoff und PTMG besteht. Die Katalysator-Phase wird von der organischen Phase abgetrennt und entfernt und die organische Phase wird in der nachfolgenden Stufe (iv) einer Behandlung mit Aktivkohle unterworfen.

[0101] Stufe (iv) Entfernen des Katalysators in der organischen Phase durch Behandlung mit einer Aktivkohle:

Im Allgemeinen beträgt der Heteropolysäure-Gehalt der organischen Phase (welche der Stufe (iv) unterworfen wird) 1 bis 100 ppm.

[0102] Wenn die organische Phase in einer Rate von 100 kg/h auf eine mit Aktivkohle gefüllte Kolonne aufgebracht wird, wird die Aktivkohle in einer solchen Menge verwendet, dass der Absolutwert von γ , das durch die folgende Formel (4) dargestellt wird, im Bereich von 5 bis 100 liegt:

$$\gamma = \alpha/\beta$$

(4)

worin α die Menge (kg) der Aktivkohle ist und β den Heteropolysäure-Gehalt (ppm) der organischen Phase darstellt.

[0103] Wenn die Temperatur der mit Aktivkohle gefüllten Kolonne im Bereich von 15 bis 60°C gehalten wird und die Kontaktzeit zwischen der Heteropolysäure und der Aktivkohle innerhalb des Bereiches von 5 bis 60 Minuten eingestellt wird, wird es in der Stufe zum Entfernen der Heteropolysäure unter Verwendung einer Aktivkohle ermöglicht, in einfacher Weise den Heteropolysäure-Gehalt des endgültigen PTMG auf 220 bis 900 ppb einzustellen, ohne dass der ursprüngliche Heteropolysäure-Gehalt der organischen Phase einen Einfluss ausübt.

[0104] Die Behandlung der organischen Phase mit einer Aktivkohle kann auch mit Hilfe eines Verfahrens durchgeführt werden, bei dem ein Adsorptionsgefäß anstelle einer Kolonne verwendet wird und die Aktivkohle, an welcher die Heteropolysäure adsorbiert ist, durch Filtration mit einem Filter aus der behandelten organischen Phase entfernt wird.

[0105] Durch die vorstehend beschriebene Behandlung mit Aktivkohle wird fast die gesamte in der organischen Phase enthaltene Heteropolysäure an der Aktivkohle adsorbiert. Jedoch bezüglich der Heteropolysäure-Moleküle, die in Wechselwirkung mit den endständigen Hydroxylgruppen der PTMG-Moleküle stehen, ist die Adsorption dieser Heteropolysäure-Moleküle an der Aktivkohle in einem spezifischen Gleichgewichtszustand. Es ist daher möglich, die Heteropolysäure-Moleküle, die in Wechselwirkung mit den endständigen Hydroxylgruppen der PTMG-Moleküle stehen, mit hoher Selektivität in der organischen Phase zurückzuhalten.

[0106] Für die Heteropolysäure-Moleküle, die in Wechselwirkung mit den endständigen Hydroxylgruppen der PTMG-Moleküle stehen, gilt, dass ihre Wirkung als Wärmestabilisator, die daraus resultiert, dass sie die Wärmebewegung der endständigen Hydroxylgruppen der PTMG-Moleküle unterdrücken, stärker zur Auswirkung kommt, als ihre depolymerisierende Wirkung, von der man auf diesem technischen Gebiet annimmt, dass sie ein störender Effekt des Heteropolysäure-Katalysatorrests ist. Daher wird die Wärmebeständigkeit des PTMG durch das Vorliegen der Heteropolysäure in einer spezifischen Menge erhöht.

[0107] Das heißt, dass durch die oben beschriebene Behandlung mit einer Aktivkohle die Menge der in dem gesättigten Kohlenwasserstoff enthaltenen Heteropolysäure extrem niedrig wird und die Variation der Menge der in dem PTMG zurückbleibenden Heteropolysäure bei einem Minimalwert gehalten wird, sodass die Menge der Heteropolysäure-Moleküle, die mit den endständigen Hydroxylgruppen der PTMG-Moleküle in Wechselwirkung stehen, in dem vorbestimmten Bereich eingestellt wird.

[0108] Stufe (v) Entfernen einer gesättigten Kohlenwasserstoff-Phase aus der organischen Phase durch Phasentrennung:

In dieser Stufe wird in der organischen Phase verbliebenes THF (nach der Aktivkohlebehandlung) abdestilliert, sodass der gesättigte Kohlenwasserstoff in der organischen Phase durch Phasentrennung entfernt werden kann, das heißt durch die Trennung in eine gesättigte Kohlenwasserstoff-Phase und eine PTMG-Phase. Die THF-Konzentration in dem Destillationsrückstand nach Entfernen von THF ist 0,1% oder weniger, vorzugsweise 100 ppm oder weniger, und stärker bevorzugt 50 ppm oder weniger. Durch möglichst starkes Erniedrigen der THF-Konzentration wird es möglich, in kurzer Zeit nicht nur die organische Phase in eine gesättigte Kohlenwasserstoff-Phase und eine PTMG-Phase zu trennen, sondern auch den Gehalt an gesättigtem Kohlenwasserstoff der PTMG-Phase und den PTMG-Gehalt der gesättigten Kohlenwasserstoff-Phase zu erniedrigen. Infolgedessen wird die Ausbeute des Polymerisationsprodukts durch Erniedrigen der Menge des in der gesättigten Kohlenwasserstoff-Phase gelösten PTMG verbessert. Außerdem wird die Belastung der Destillation, die in der nachfolgenden Stufe (vi) zum Entfernen des gesättigten Kohlenwasserstoffes durchgeführt wird, vermindert.

[0109] Stufe (vi) Entfernen von niedrigsiedenden Substanzen aus der PTMG-Phase:

Niedrigsiedende Substanzen, die in der PTMG-Phase (welche von der gesättigten Kohlenwasserstoff-Phase abgetrennt wurde) enthalten sind, werden durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt. Bei dieser Destillation beträgt das Vakuum im Allgemeinen 5 Torr oder weniger, vorzugsweise 0,5 Torr oder weniger, stärker bevorzugt 0,005 Torr oder weniger. Dadurch, dass die Destillation unter einem möglichst hohen Vakuum durchgeführt wird, kann nicht nur die Destillationstemperatur erniedrigt werden, sondern auch die Zeit verkürzt werden, während der das PTMG einer hohen Temperatur ausgesetzt ist. Infolgedessen wird die thermische Zersetzung des PTMG während der Destillation unterdrückt. Es wird daher bevorzugt, dass die Destillation unter

einem möglichst hohen Vakuum durchgeführt wird. Außerdem ist die Destillationstemperatur im Allgemeinen im Bereich von 60 bis 160°C, vorzugsweise im Bereich von 70 bis 130°C.

[0110] PTMG mit einem Heteropolysäure-Gehalt von 100 ppb bis 900 ppb wird erhalten, indem die vorstehend angegebenen Stufen (i) bis (vi) durchgeführt werden.

[0111] Wie oben beschrieben wurde, kann das erfindungsgemäße PTMG mit Hilfe eines Verfahrens hergestellt werden, welches folgende Stufen umfasst:

Ringöffnungspolymerisation von THF in einem kontinuierlichen Polymerisationsreaktor mit einem Rührer in Gegenwart eines Heteropolysäure-Katalysators, um ein PTMG mit einer spezifischen Molekulargewichtsverteilung zu erhalten, und

Einstellen des Heteropolysäure-Gehalts des PTMG durch Entfernen eines Teils des Katalysators (Heteropolysäure) aus dem Reaktionsgemisch der Polymerisation.

[0112] Nachstehend wird das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen PTMG unter Bezugnahme auf [Fig. 1](#) beschrieben, welche ein typisches Produktionssystem für PTMG zeigt.

[0113] In dem Produktionssystem gemäß [Fig. 1](#) werden THF (Monomer) und eine wässrige THF-Lösung einer Heteropolysäure (Katalysator) (nachstehend wird diese Lösung als "Katalysator-Lösung" (CS) bezeichnet) in einen mit einem Rührer **1** versehenen kontinuierlichen Polymerisationsreaktor **2** eingeleitet und das resultierende Reaktionssystem in Reaktor **2** wird kräftig gerührt. Die spezifische Dichte der Katalysator-Lösung (CS), die Verweilzeit (V/F) von THF und die auf die Flüssigkeit pro Volumeneinheit des Reaktors ausgeübte Antriebskraft (P/V) stehen in Beziehung miteinander. Um daher ein PTMG mit spezifischen Eigenschaften im Hinblick auf die Molekulargewichtsverteilung herzustellen wird die Polymerisation von THF unter Bedingungen durchgeführt, unter denen die spezifische Dichte der Katalysator-Lösung (CS), der V/F-Wert und der P/V-Wert etwa aus den vorstehend angegebenen Bereichen ausgewählt werden. Während der Polymerisationsreaktion wird THF kontinuierlich dem Reaktor **2** zugeleitet und Wasser aus dem Wasserbeschickungstank **3** in den Reaktor **2** geleitet, sodass die Menge an Wasser, das koordinativ an den Katalysator angelagert ist bei einem gewünschten, vorbestimmten Wert gehalten wird (anders ausgedrückt, dass die Wassermenge in Reaktor **2** aufrechterhalten wird). Das Reaktionsgemisch aus der Polymerisation wird kontinuierlich aus Reaktor **2** abgezogen und in ein erstes Phasentrennungsgefäß **4** übergeführt, wo es in eine durch die Reaktion gebildete THF-Phase (obere Phase) und eine durch die Reaktion gebildete wässrige THF/Katalysator-Phase (CP) (untere Phase) getrennt wird. Die wässrige THF/Katalysator-Phase (CP) wird in den Reaktor **2** zurückgeführt. Die THF-Phase (die das durch die Polymerisationsreaktion gebildete PTMG enthält) wird in der gleichen Rate wie die Zuführungsrate von THF aus dem Phasentrennungsgefäß **4** abgezogen.

[0114] Die aus dem Phasentrennungsgefäß **4** abgezogene THF-Phase wird in ein Destillationsgefäß **5** eingeleitet. Ein Teil des THF der THF-Phase wird abdestilliert, wobei ein PTMG-Konzentrat erhalten wird. Das PTMG-Konzentrat ist eine Lösung von PTMG, in der die PTMG-Konzentration in dem Destillationsgefäß **5** erhöht worden ist. Das PTMG-Konzentrat wird in ein zweites Phasentrennungsgefäß **6** übergeführt. Ein organisches Lösungsmittel (S) (wie ein gesättigter C₅-C₁₀-Kohlenwasserstoff) wird in dem zweiten Phasentrennungsgefäß **6** dem PTMG-Konzentrat zugesetzt und nach dem Vermischen des Lösungsmittels und des PTMG-Konzentrats durch Rühren wird das erhaltene Gemisch in zwei flüssige Phasen getrennt. Durch diese Phasentrennung werden eine Katalysator-Phase (CP), die einen Teil des in dem Polymerisationsgemisch gelösten Katalysators enthält (PTMG-Konzentrat) (untere Phase) und eine organische Phase, die hauptsächlich aus dem organischen Lösungsmittel (S) und PTMG besteht (obere Phase) gebildet. Anschließend wird die Katalysator-Phase (CP) entfernt. Die verbleibende organische Phase wird einer Adsorptionsbehandlung mit einer Aktivkohle (AC) unterworfen, indem beispielsweise die organische Phase in eine mit einer Aktivkohle gepackte Kolonne **7** eingeleitet wird. Durch diese Adsorptionsbehandlung wird fast der gesamte in der organischen Phase gelöste Katalysator an der Aktivkohle (AC) adsorbiert, jedoch ein Teil des Katalysators, von dem man annimmt, dass er in Wechselwirkung mit den endständigen Hydroxylgruppen der PTMG-Moleküle steht, verbleibt in der organischen Phase. Die organische Phase, welche die mit Aktivkohle gepackte Kolonne **7** passiert hat, wird in eine Destillationskolonne **8** eingeleitet, um das THF von der organischen Phase abzudestillieren. THF wird in einer solchen Menge von der organischen Phase abdestilliert, die ausreicht, um eine Phasentrennung der organischen Phase in eine organische Lösungsmittel-Phase (S) und eine PTMG-Phase zu verursachen. Das heißt, es ist nicht notwendig das gesamte THF in der organischen Phase zu entfernen.

[0115] Nach dem Entfernen von THF wird die resultierende organische Phase in ein drittes Trenngefäß **9** eingeleitet, um die organische Phase in zwei flüssige Phasen aufzutrennen, das heißt eine organische Lösungsmittel-Phase und eine PTMG-Phase. Danach wird die organische Lösungsmittel-Phase aus dem Trenngefäß

9 entfernt und die verbliebene PTMG-Phase wird in ein Vakuumdestillationsgefäß **10** (wie eine Dünnschicht-Des-tillationsvorrichtung) eingeleitet. In dem Destillationsgefäß **10** werden niedrigsiedende Substanzen (LBPS) (wie verbliebenes THF, das organische Lösungsmittel und THF-Oligomere) abdestilliert, wodurch das erfindungsgemäße PTMG erhalten wird.

[0116] Durch das vorstehend beschriebene Verfahren wird es möglich, stabil im industriellen Maßstab das PTMG gemäß der Erfindung herzustellen, welches einen eingestellten Gehalt an Heteropolysäure und spezifische Eigenschaften im Hinblick auf die Molekulargewichtsverteilung hat.

[0117] Das erfindungsgemäße PTMG kann in Form eines PTMG-Copolymeren verwendet werden, das heißt eines Copolymeren von THF mit den Monomeren eines anderen Polymeren des Ether-Typs. Zu Beispielen für das mit THF copolymerisierbare Comonomer gehören 3-Methyl-tetrahydrofuran, 1,2-Propylenoxid, 3-Methyloxetan und dergleichen. In einem solchen PTMG-Copolymer beträgt der Gehalt der Comonomereinheiten 20 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise 10 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gewicht des PTMG-Copolymeren.

[0118] Das erfindungsgemäße PTMG zeigt verbesserte Eigenschaften im Hinblick auf Wärmebeständigkeit und niedere Viskosität. Aufgrund dieser ausgezeichneten Eigenschaften kann nicht nur die Zersetzung des PTMG während der Lagerung unterdrückt werden, sondern kann auch die Menge eines Stabilisators vermindert werden. Außerdem wird die thermische Zersetzung des während des Polymerisationsverfahrens gebildeten PTMG unterdrückt. Daher kann das erfindungsgemäße PTMG vorteilhaft zur Herstellung von elastischen Hochleistungsfasern, wie elastischen Polyesterfasern und elastischen Polyurethanfasern, verwendet werden.

BESTE AUSFÜHRUNGSFORM DER ERFINDUNG

[0119] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung ausführlich unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele, Vergleichsbeispiele und Testbeispiele beschrieben, die jedoch nicht den Umfang der vorliegenden Erfindung beschränken sollen.

[0120] In den folgenden Beispielen wurden die verschiedenen Eigenschaften unter Verwendung der nachstehenden Vorrichtungen und durch die folgenden Methoden gemessen.

(1) GPC

i) Vorrichtungen

GPC-Vorrichtung: Shodex GPC System-11 (hergestellt und vertrieben von Showa Denko K. K., Japan)

Kolonnen: Shodex OH pak (hergestellt und vertrieben von Showa Denko K. K., Japan)

SB 806 M (2 Kolonnen)

SB 802.5 (1 Kolonne)

ii) Bedingungen der Analyse

Detektor: Differentialrefraktometer

Kolonnen temperatur: 60°C

Träger (Elutionsmittel): 0,02 mol/Liter LiBr-Lösung in Dimethylacetamid

Fließrate des Trägers: 1,0 ml/min

Menge der eingespritzten Probe: 100 µl

Herstellung einer Probe: 0,8%ige Lösung von PTMG in dem oben genannten Träger.

(2) Viskosität

i) Vorrichtungen

Apparaturen: Viskometer des E-Typs, Regler E2 und zirkulierendes Bad von Standardtemperatur VCH-4 (jeweils hergestellt und vertrieben von TOKIMEC, Japan)

ii) Messbedingungen für die Viskosität

Temperatur: 40°C (39 bis 41°C)

Rotorumdrehung: 20 UpM

(3) TGA (Thermogravimetrische Analyse)

i) Vorrichtung

Apparatur: TA 2950 (hergestellt und vertrieben von TA Instrument, USA)

ii) Analysebedingungen

Rate des Temperaturanstiegs: 10°C/min

Für die Analyse angewendeter Temperaturbereich:

Raumtemperatur bis 500°C

Für die Analyse angewendete Atmosphäre:

Stickstoffatmosphäre (Spüldauer: 1 Stunde)

(4) Methode zur Bestimmung des Heteropolysäure-Gehalts

Der Heteropolysäure-Gehalt von PTMG wird durch Messen der Konzentrationen von Wolfram, Molybdän und Vanadium, die in der Heteropolysäure enthalten sind, bestimmt. Die Gesamtkonzentrationen an Wolfram, Molybdän und Niob werden als Heteropolysäure-Gehalt des PTMG verwendet.

A. Apparatur:

PQQ-Typ ICP-MS (hergestellt und vertrieben von VG Elemental, England)

B. Methode der ICP-Massenspektrometrie:

- ① Etwa 5 g einer PTMG-Probe werden in einen Quarztiegel gegeben.
- ② Der die Probe enthaltende Quarztiegel wird zum Calcinieren der Probe erhitzt, wobei ein Zersetzungsprodukt erhalten wird.
- ③ Zu dem in der obigen Stufe ② erhaltenen Zersetzungsprodukt werden 2 ml einer 35%igen Lösung von Chlorwasserstoffsäure gegeben. Dann wird das erhaltene Gemisch auf einer Heizplatte erhitzt, um das Zersetzungsprodukt in der Chlorwasserstoffsäure-Lösung zu lösen, wobei eine Lösung gebildet wird.
- ④ Zu der Probelösung wird 0,1 ml einer wässrigen 1 ppm-Indium (In)-Lösung als innerer Standard zugefügt.
- ⑤ Wasser wird zu dem in der obigen Stufe ④ erhaltenen Gemisch gegeben, sodass das Endvolumen der Lösung 25 ml wird.
- ⑥ Die in Stufe ⑤ erhaltene Lösung wird der ICP-Massenspektrometrie unterworfen.

C. Herstellung einer Eichkurve:

- ① Ein Satz von Standardlösungen zur Herstellung einer Eichkurve wird einzeln für jedes der Elemente Wolfram, Molybdän und Vanadium hergestellt. Speziell wird eine Reihe von Lösungen hergestellt, die eine Metallspezies in verschiedenen Konzentrationen (5 bis 10 000 Gew.-ppb) enthalten.
- ② 0,1 ml einer wässrigen 1 ppm-Indium (In)-Lösung als innerer Standard wird zu 5 g jeder der in Stufe ① hergestellten Standardlösungen einzeln zugesetzt, wobei Mischlösungen erhalten werden.
- ③ Zu den so erhaltenen Lösungen wird Wasser zugefügt, sodass das Volumen jeder Lösung 25 ml wird.
- ④ Die resultierenden Lösungen werden der ICP-Massenspektrometrie unterworfen, um eine Eichkurve herzustellen.

D. Bestimmung des Heteropolysäure-Gehalts:

Die entsprechenden Konzentrationen von Wolfram, Molybdän und Vanadium einer PTMG-Probe werden bestimmt, indem die Eichkurven für Wolfram, Molybdän und Vanadium verwendet werden.

Beispiel 1

[0121] Polyoxytetramethylenglykol (PTMG) wurde unter Verwendung des in [Fig. 1](#) gezeigten Produktionssystems hergestellt.

[0122] Zuerst wurde eine Heteropolysäure-Katalysator-Lösung zur Verwendung als Polymerisationskatalysator in folgender Weise hergestellt. Ein 2-Liter-Reaktionsgefäß, das mit einem Dreiwegehahn mit drei jeweiligen Endteilen versehen war, wurde vorbereitet, wobei an jedem Endteil ein Kondensator und ein Kolben des Birnentyps zum Auffangen und Aufbewahren des durch den Kondensator erhaltenen Destillats angebracht war, sodass der Inhalt des Reaktionsgefäßes destilliert werden konnte. Das so vorbereitete Reaktionsgefäß wurde zur Herstellung einer Lösung eines Heteropolysäure-Katalysators verwendet. 1 Liter Tetrahydrofuran (THF) und 600 g Silicowolframsäure-Dodecahydrat wurden in dieser Reihenfolge in das Reaktionsgefäß eingebracht und bei 60°C gerührt, während Wasserdampf und THF azeotrop kontinuierlich aus dem Reaktionsgefäß entfernt wurden. Die spezifische Dichte der in dem Reaktionsgefäß gebildeten Lösung wurde periodisch bestimmt, während THF alle 10 Minuten in das Reaktionsgefäß geleitet wurde, um die aus dem Reaktionsgefäß entfernte Gesamtmenge an Wasser und THF zu ersetzen. Als die spezifische Dichte der Lösung 2,1 erreichte, wurde die Reaktion beendet, wobei eine Katalysator-Lösung erhalten wurde, das heißt eine Lösung eines Heteropolysäure-Katalysators in einem THF/Wasser-Gemisch.

[0123] Dann wurde Polyoxytetramethylenglykol in der folgenden Verfahrensweise hergestellt. Reaktor **2** mit einem Fassungsvermögen von 500 ml wurde mit einem Rührer **1** und einem Rückflusskühler versehen. 110 ml der vorstehend erhaltenen Katalysator-Lösung (CS) wurde in den Reaktor **2** gegeben und 310 ml THF (Monomer) wurden zugesetzt, sodass ein Reaktionssystem erhalten wurde, das aus einer organischen THF-Phase und einer wässrigen THF/Katalysator-Phase bestand. Das erhaltene Reaktionssystem wurde bei 60°C gerührt, während die Antriebskraft (P/V) die auf die Flüssigkeit pro Volumeneinheit des Reaktors einwirkte, bei 2,0 kW/m³ gehalten wurde und während THF in einer Rate von 28 ml/h in den Reaktor THF eingespeist wurde, wobei ein Polymerisationsgemisch erhalten wurde, welches eine durch die Reaktion gebildete organische THF-Phase, die ein Polyoxytetramethylenglykol enthielt, und eine durch die Reaktion gebildete wässrige THF/Katalysator-Phase erhalten wurde. Die Verweilzeit (V/F) von THF in Reaktor **2** betrug 15 Stunden. Während der Reaktion wurde Wasser aus dem Wasserbeschickungstank **3** in den Reaktor **2** eingeleitet, sodass die

spezifische Dichte der wässrigen THF/Katalysator-Phase bei 2,1 gehalten wurde. Ein Teil des Polymerisationsgemisches wurde in ein erstes Phasentrennungsgefäß **4** eingeführt, wodurch das Reaktionsgemisch in zwei Phasen getrennt wurde, das heißt eine obere durch die Reaktion gebildete organische THF-Phase, die ein Polyoxytetramethylenglykol enthielt, und eine untere durch die Reaktion gebildete wässrige THF/Katalysator-Phase. Die obere Phase wurde aus dem ersten Phasentrennungsgefäß **4** in einer Rate entnommen, die der Zuführungsrate von THF gleich war, während die untere durch die Reaktion gebildete wässrige THF/Katalysator-Phase (CP) in Reaktor **2** zurückgeführt wurde.

[0124] Die aus dem ersten Phasentrennungsgefäß **4** abgezogene obere Phase (d. h. die durch die Reaktion gebildete organische THF-Phase, die Polyoxytetramethylenglykol enthielt) wurde zum Entfernen von nicht-umgesetztem THF in ein Destillationsgefäß **5** eingeleitet. Die THF-Konzentration der organischen Phase wurde auf 45 bis 50 Gew.-% eingestellt, wobei ein Polyoxytetramethylenglykol-Konzentrat erhalten wurde.

[0125] Das vorstehend erwähnte Verfahren zur Herstellung eines Polyoxytetramethylenglykols wurde kontinuierlich 50 Stunden lang durchgeführt. Etwa 10 g des während des stabilen Betriebs des Reaktors erhaltenen Polyoxytetramethylenglykol-Konzentrats wurden als Probe aus dem Destillationsgefäß **5** für die GPC-Analyse entnommen. Speziell wurden niedrigsiedenden Substanzen aus dem als Probe entnommenen Polyoxytetramethylenglykol-Konzentrat bei 60°C unter 1 Torr abdestilliert, bevor die Probe der GPC-Analyse unterworfen wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt. Ferner wurden 100 g des während des stabilen Betriebs des Reaktors gebildeten Polyoxytetramethylenglykol-Konzentrats den folgenden Verfahrensschritten zum Einstellen des Heteropolysäure-Gehalts des Polyoxytetramethylenglykols unterworfen.

[0126] 100 g des Polyoxytetramethylenglykol-Konzentrats wurden in ein zweites Phasentrennungsgefäß **6** eingeleitet. 120 g n-Octan (Lösungsmittel, S) wurden in das zweite Phasentrennungsgefäß **6** gegeben und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Gemisch gebildet wurde. Das erhaltene Gemisch wurde etwa 5 Minuten lang ruhig stehen gelassen, sodass das Gemisch sich in eine untere wässrige THF/Heteropolysäure-Katalysator-Phase (CP) und eine obere organische Phase trennte. 200 g der oberen organischen Phase, die eine Polyoxytetramethylenglykol enthaltende Lösung ist, wurden in einen 500 ml-Birnenkolben gegeben, der in einem bei 50°C gehaltenen Wasserbad erwärmt wurde. Danach wurde die Lösung in einer Rate von 100 g/h mit Hilfe einer Pumpe in eine Adsorptionskolonne **7** eingebracht. Die Adsorptionskolonne **7** war eine mit 1 kg Aktivkohle (AC) gepackte Kolonne und hatte einen äußeren Mantel, in welchem auf 45°C erhitztes Wasser zirkulierte, sodass die Innentemperatur der Adsorptionskolonne **7** bei 40°C oder darüber gehalten wurde.

[0127] Ein aus der Adsorptionskolonne **7** erhaltenes Eluat (ungefähr 200 g) wurde in einen 300 ml-Birnenkolben gegeben, der in einem bei 100°C gehaltenen Ölbad erhitzt wurde. Der Kolben des Birnentyps war mit einer Oldershaw-Destillationskolonne (Zahl der theoretischen Böden: **10**) ausgestattet. Das Eluat in dem Birnenkolben wurde unter Atmosphärendruck unter Rühren destilliert, wobei das THF in dem Eluat entfernt wurde. Die verbliebene Lösung in dem Kolben wurde in einen 300 ml-Trenntrichter gegeben, der als drittes Phasentrennungsgefäß **9** verwendet wurde. In dem dritten Phasentrennungsgefäß **9** ließ man die Lösung sich in zwei Phasen trennen, das heißt eine Phase, die Polyoxytetramethylenglykol als Hauptkomponente enthielt, und eine Phase, die n-Octan (S) als Hauptkomponente enthielt. Die untere Phase (etwa 30 g), die Polyoxytetramethylenglykol enthielt, wurde aus dem dritten Phasentrennungsgefäß **9** entnommen und 20 Minuten lang bei 100°C unter einem verminderten Druck von nicht mehr als 0,1 Torr der Vakuumdestillation in dem Vakuumdestillationsgefäß **10** unterworfen. Niedrigsiedende Substanzen (LBPS), wie n-Octan, THF und Oligomere wurden abdestilliert, wobei PTMG erhalten wurde. Die Menge des erhaltenen PTMG betrug etwa 23 g.

[0128] Das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) und die Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) des erhaltenen PTMG wurden durch GPC unter den vorstehend in Punkt (1) angegebenen Bedingungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt. Der Gehalt an Heteropolysäure (Silicowolframsäure) des erhaltenen PTMG wurde mit Hilfe der vorstehend in Punkt (4) beschriebenen Methode bestimmt. Der Heteropolysäure-Gehalt des PTMG betrug 300 Gew.-ppb.

Beispiel 2

[0129] PTMG mit einer schmäleren Molekulargewichtsverteilung als die des in Beispiel 1 gebildeten PTMG wurde in folgender Weise hergestellt. Der Vorgang zur Herstellung von Polyoxytetramethylenglykol erfolgte in gleicher Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass die Menge der Silicowolframsäure-Lösung (Katalysator-Lösung), die in den Reaktor gegeben wurde, auf 50 ml erhöht wurde, ohne das Gesamtvolumen der Flüssigkeit in Reaktor **2** zu verändern (somit wurde die Menge des in den Reaktor eingespeisten THF auf 260 ml vermindert) und dass die Zuführungsrate von THF 42 ml/h betrug. Außerdem wurde der V/F-Wert von THF in

dem Reaktor von 15 Stunden auf 10 Stunden verändert. Der P/V-Wert des Reaktors war $2,0 \text{ kW/m}^3$, das heißt der gleiche wie in Beispiel 1.

[0130] Für das gebildete Polyoxytetramethylenglykol betrug das Zahlenmittel des Molekulargewichts 1940, die Molekulargewichtsverteilung war 1,65, und der Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen betrug 2,98 Gew.-%. Aus diesen Werten ist ersichtlich, dass die Molekulargewichtsverteilung eines Polyoxytetramethylenglykols verschmälert werden kann, ohne das Zahlenmittel des Molekulargewichts zu verändern, indem der V/F-Wert des THF in dem Reaktor erniedrigt wird.

[0131] Der Gehalt an Heteropolysäure (Silicowolframsäure) des hergestellten Polyoxytetramethylenglykols wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 eingestellt, wobei PTMG erhalten wurde. Der Heteropolysäure-Gehalt des PTMG betrug 230 Gew.-ppb. Außerdem wurde das PTMG, das durch Einstellen des Heteropolysäure-Gehalts des Polyoxytetramethylenglykols erhalten wurde, durch GPC analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Beispiel 3

[0132] Die Verfahrensweise zur Herstellung von Polyoxytetramethylenglykol wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass 80 ml Phosphomolybdänsäure-Lösung einer spezifischen Dichte von 1,8 als Katalysator-Lösung verwendet wurde, die in den Reaktor anfänglich eingespeiste Menge an THF 340 ml betrug, der V/F-Wert des THF in dem Reaktor 10 Stunden war und die Zuführungsrate von Wasser so geregelt wurde, dass die spezifische Dichte der wässrigen THF/Katalysator-Phase in dem Reaktor bei 1,8 gehalten wurde. Außerdem betrug der P/V-Wert $2,3 \text{ kW/m}^3$.

[0133] Das so hergestellte Polyoxytetramethylenglykol hatte ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1060, eine Molekulargewichtsverteilung von 1,70, und einen Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen von 4,35 Gew.-%.

[0134] Der Gehalt an Heteropolysäure (Phosphomolybdänsäure) des gebildeten Polyoxytetramethylenglykols wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 eingestellt, wobei PTMG erhalten wurde. Der Heteropolysäure-Gehalt des PTMG betrug 600 Gew.-ppb. Weiterhin wurde das PTMG, das durch Einstellen des Heteropolysäure-Gehalts des Polyoxytetramethylenglykols erhalten wurde, durch GPC analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Beispiel 4

[0135] PTMG mit einer breiteren Molekulargewichtsverteilung als die des in Beispiel 3 hergestellten PTMG wurde in folgender Weise hergestellt. Das Verfahren zur Herstellung von Polyoxytetramethylenglykol erfolgte im Wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 3, ausgenommen, dass das Volumen der Katalysator-Phase in dem Reaktor 60 ml betrug, das Volumen der organischen THF-Phase 360 ml war und der V/F-Wert des THF in dem Reaktor 13 Stunden betrug. Das gebildete Polyoxytetramethylenglykol hatte ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1055, eine Molekulargewichtsverteilung von 1,8, und einen Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen von 4,94 Gew.-%.

[0136] Der Heteropolysäure-Gehalt des gebildeten Polyoxytetramethylenglykols wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 eingestellt, wobei PTMG erhalten wurde. Der Heteropolysäure-Gehalt des PTMG betrug 690 Gew.-ppb. Außerdem wurde das durch Einstellen des Heteropolysäure-Gehalts des Polyoxytetramethylenglykols erhaltene PTMG durch GPC analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Beispiel 5

[0137] Das Verfahren zur Herstellung von Polyoxytetramethylenglykol erfolgte im Wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 3, ausgenommen, dass 200 ml einer Phosphomolybdänsäure-Lösung einer spezifischen Dichte von 1,8 als Katalysator-Lösung verwendet wurde, das Volumen der organischen THF-Phase in dem Reaktor 220 ml betrug, der V/F-Wert des THF in dem Reaktor 10 Stunden betrug und der P/V-Wert des Reaktors $2,2 \text{ kW/m}^3$ war. Das gebildete Polyoxytetramethylenglykol hatte ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1300, eine Molekulargewichtsverteilung von 1,7, und einen Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen von 3,98 Gew.-%.

[0138] Der Heteropolysäure-Gehalt des gebildeten Polyoxytetramethylenglykols wurde in gleicher Weise wie

in Beispiel 1 eingestellt, wobei PTMG erhalten wurde. Der Heteropolysäure-Gehalt des PTMG betrug 450 Gew.-ppb. Außerdem wurde das durch Einstellen des Heteropolysäure-Gehalts des Polyoxytetramethylenglykols erhaltene PTMG durch GPC analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 1

[0139] Ein Polyoxytetramethylenglykol mit einer breiteren Molekulargewichtsverteilung als die des in Beispiel 4 hergestellten PTMG wurde in folgender Weise hergestellt. Das Verfahren zur Herstellung eines Polyoxytetramethylenglykols erfolgte im Wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 4, ausgenommen, dass der P/V-Wert auf 1,2 kW/m³ vermindert wurde. Das gebildete Polyoxytetramethylenglykol hatte ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1295, eine Molekulargewichtsverteilung von 1,85, und der Gehalt an hochmolekularen Polyoxytetramethylenglykol-Molekülen war 4,8 Gew.-%.

[0140] Der Heteropolysäure-Gehalt des gebildeten Polyoxytetramethylenglykols wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 eingestellt. Der Heteropolysäure-Gehalt des resultierenden Polyoxytetramethylenglykols betrug 590 Gew.-ppb. Außerdem wurde das Polyoxytetramethylenglykol nach Einstellung des Heteropolysäure-Gehalts durch GPC analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Beispiele 6 bis 10 und Vergleichsbeispiel 2

[0141] THF wurde mit Hilfe einer Phosphowolframsäure-Lösung einer spezifischen Dichte von 2,07 als Katalysator-Lösung polymerisiert. Speziell wurde das Verfahren zur Herstellung von Polyoxytetramethylenglykol im Wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die in Tabellen 2 und 3 gezeigten Reaktionsbedingungen angewendet wurden. Außerdem wurde das Volumen (V) der Flüssigkeit in dem Reaktor bei 420 ml gehalten und die Zuführungsrate von Wasser wurde geregelt, sodass die spezifische Dichte der wässrigen THF/Katalysator-Phase bei 2,07 gehalten wurde.

[0142] Um den Zusammenhang zwischen der Molekulargewichtsverteilung und dem V/F-Wert des THF in dem Reaktor aufzuklären wurden in den Beispielen 6 bis 8 Polyoxytetramethylenglykole unter Reaktionsbedingungen hergestellt, in denen der P/V-Wert bei 1,95 kW/m³ gehalten wurde. Für die anderen Reaktionsbedingungen wurden die in Tabelle 2 gezeigten Bedingungen angewendet. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts und die Molekulargewichtsverteilung der gebildeten Polyoxytetramethylenglykole wurden durch GPC bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

[0143] Der Heteropolysäure (Phosphowolframsäure)-Gehalt der gebildeten Polyoxytetramethylenglykole wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 eingestellt, wobei verschiedene PTMG-Produkte erhalten wurden. Die Heteropolysäure-Gehalte der in den Beispielen 6 bis 8 erhaltenen PTMG betrugen 260 Gew.-ppb, 310 Gew.-ppb beziehungsweise 220 Gew.-ppb. Außerdem wurde jedes PTMG, das durch Einstellen des Heteropolysäure-Gehalts des Polyoxytetramethylenglykols erhalten wurde, durch GPC analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 2

Reaktionsbedingungen	Heteropolysäure	Volumen der Flüssigkeit im Reaktor: V (ml)	Zufuhr- rate von THF: F (ml/h)	V/F (h)	Volumen der Katalysator-Phase (ml)	Mn	Mw/Mn
Bsp. 6	Phosphowolframsäure	420	64	6,6	180	1810	1,60
Bsp. 7	dito	420	42	10	120	1800	1,69
Bsp. 8	dito	420	28	15	80	1805	1,79

[0144] [Fig. 2](#) ist ein Chromatogramm des in Beispiel 6 hergestellten PTMG (PTMG, das durch Einstellen des Heteropolysäure-Gehalts des Polyoxytetramethylenglykols erhalten wurde), welches die Molekulargewichts-

verteilung von PTMG zeigt.

[0145] In **Fig. 2** zeigt die Abszisse den Logarithmus (log) des Molekulargewichts, die Ordinate zeigt den Gewichtsanteil in % der als Komponente vorliegenden PTMG-Moleküle, bezogen auf das Gesamtgewicht aller PTMG-Moleküle und der Schnittpunkt der vertikalen gestrichelten Linie und der Abszisse zeigt den Logarithmus des Zahlenmittel des Molekulargewichts. Die Fläche des schraffierten Teils zeigt die Menge der PTMG-Moleküle mit Molekulargewichten von 10 860 oder mehr, $\log(\text{Molekulargewicht}) = 4,04$ oder mehr, die mindestens sechsmal so groß wie das Zahlenmittel des Molekulargewichts ($M_n = 1810$, $\log M_n = 3,26$) aller PTMG-Moleküle sind. Das Verhältnis der Fläche des schraffierten Teils zu der Gesamtfläche des Peaks ist 2,29.

[0146] Um den Zusammenhang zwischen der Molekulargewichtsverteilung und dem auf die Flüssigkeit in dem Reaktor ausgeübten Wert P/V festzustellen, wurden im Vergleichsbeispiel 2 und den Beispielen 9 und 10 Polyoxytetramethylenglykole unter Reaktionsbedingungen hergestellt, in denen der V/F-Wert und das Volumen der Katalysator-Phase zu 9 Stunden beziehungsweise 133,3 ml festgehalten wurden. Für die anderen Reaktionsbedingungen wurden die in Tabelle 3 gezeigten Bedingungen angewendet. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts und die Molekulargewichtsverteilung der gebildeten Polyoxytetramethylenglykole wurden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

[0147] Die Heteropolysäure-Gehalte der gebildeten Polyoxytetramethylenglykole wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Die Heteropolysäure-Gehalte der in Vergleichsbeispiel 2 und in Beispielen 9 bis 10 hergestellten resultierenden Polyoxytetramethylenglykole betrugen 330 Gew.-ppb, 280 Gew.-ppb beziehungsweise 270 Gew.-ppb. Außerdem wurden die Polyoxytetramethylenglykole, die nach Einstellen der Heteropolysäure-Gehalte erhalten wurden, durch GPC analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 3

Reaktionsbedingungen	Heteropolysäure	Volumen der Flüssigkeit im Reaktor: V (ml)	Auf die Flüssigkeit in dem Reaktor wirkende Antriebskraft: P (mW)	P/V (kW/m ³)	M _n	M _w /M _n
Vergl.-Bsp. 2	Phosphowolframsäure	420	462	1,1	1800	1,91
Bsp. 9	dito	420	756	1,8	1800	1,71
Bsp. 10	dito	420	1092	2,6	1805	1,62

[0148] Die folgenden Formeln (5) und (6), welche den Zusammenhang zwischen der Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) und der Verweilzeit (V/F) des THF und der auf die Flüssigkeit pro Volumeneinheit des Reaktors einwirkende Antriebskraft (P/V) zeigen, wurden aus den in Tabelle 5 gezeigten Ergebnissen erhalten.

$$M_w/M_n = 1,24 \times (V/F)^{0,134} \quad (5)$$

$$M_w/M_n = 1,95 \times (P/V)^{-0,210} \quad (6)$$

Beispiel 11

[0149] Das Verfahren zur Herstellung von Polyoxytetramethylenglykol erfolgte im Wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 2, ausgenommen, dass 180 ml einer Phosphowolframsäure-Lösung einer spezifischen Dichte von 1,8 als Katalysator-Lösung verwendet wurde, die Zuführungsrate von THF 100 ml/h betrug, der V/F-Wert des THF in dem Reaktor 4,2 Stunden betrug, der P/V-Wert des Reaktors 2,1 kW/m³ war, und das Volumen der organischen THF-Phase 240 ml betrug. Das gebildete Polyoxytetramethylenglykol hatte ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 852, eine Molekulargewichtsverteilung von 1,68, und einen Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen von 4,35 Gew.-%.

[0150] Der Heteropolysäure-Gehalt des gebildeten Polyoxytetramethylenglykols wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 eingestellt, wobei PTMG erhalten wurde. Der Heteropolysäure-Gehalt des PTMG betrug 590 Gew.-ppb. Außerdem wurde das durch Einstellen des Heteropolysäure-Gehalts des Polyoxytetramethylenglykols erhaltene PTMG durch GPC analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

[0151] Die Viskosität des in jedem der Beispiele 1 bis 11 und den Vergleichsbeispielen 1 und 2 gebildeten PTMG wurde mit Hilfe eines Viskometers des E-Typs unter den vorstehend in Punkt (2) angegebenen Bedingungen bestimmt. Die Viskositäten der PTMG's sind in Tabellen 4 und 5 zusammen mit anderen Eigenschaften gezeigt.

Tabelle 4

		Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Vgl.- Bsp. 1
Katalysator		Siloco- wolfram- säure		Phosphomolybdänsäure			
Spezifische Dichte der Katalysator-Lösung		2,1	2,1	1,8	1,8	1,8	1,8
Volumen der Flüssigkeit im Reaktor: V (ml)		420	420	420	420	420	420
Volumen der Katalysator-Phase (ml)		110	160	80	60	200	200
Volumen der organischen THF-Phase (ml)		310	260	340	360	220	220
Reaktionstemperatur (°C)		60	60	60	60	60	60
Zufuhrtrate von THF: F (ml/h)		28	42	42	32,3	42	42
V/F (h)		15	10	10	13	10	10
P/V (kW/m ³)		2	2	2,3	2,3	2,2	1,2
Vor Einstellen des Heteropolysäure-Gehalts	Mn	1940	1940	1060	1055	1300	1295
	Mw/Mn	1,8	1,65	1,7	1,8	1,7	1,85
	Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen* ¹⁾ (Gew.-%)	4,1	2,98	4,35	4,94	3,98	4,8
	Heteropolysäure-Gehalt (Gew.-ppb)	300	230	600	690	450	590
Nach Einstellen des Heteropolysäure-Gehalts	Viskosität (cP)	836	725	332	356	451	510
	Mn	1960	1950	1070	1060	1310	1300
	Mw/Mn	1,79	1,65	1,7	1,8	1,68	1,85
	Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen* ¹⁾ (Gew.-%)	4,0	2,90	4,36	4,95	3,80	4,85

* Hochmolekulare PTMG-Moleküle sind definiert als PTMG-Moleküle, deren Molekulargewichte mindestens sechsmal so groß wie das Zahlenmittel des Molekulargewichts aller PTMG-Moleküle sind.

Tabelle 5

		Bsp. 6	Bsp. 7	Bsp. 8	Vgl.- Bsp. 2	Bsp. 9	Bsp. 10	Bsp. 11
Katalysator		Phosphowolframsäure						
Spezifische Dichte der Katalysator-Lösung		2,07	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07	1,80
Volumen der Flüssigkeit im Reaktor: V (ml)		420	420	420	420	420	420	420
Volumen der Katalysator-Phase (ml)		180	120	80	133,3	133,3	133,3	180
Volumen der organischen THF-Phase (ml)		240	300	340	286,7	286,7	286,7	240
Reaktionstemperatur (°C)		60	60	60	60	60	60	60
Zufuhr rate von THF: F (ml/h)		64	42	28	28	46,7	46,7	100
V/F (h)		6,5625	10	15	9	9	9	4,2
P/V (kW/m ³)		1,95	1,95	1,95	1,1	1,8	2,6	2,1
Vor Einstellen des Heteropolysäure-Gehalts	Mn	1810	1800	1805	1800	1800	1805	852
	Mw/Mn	1,6	1,69	1,79	1,91	1,71	1,62	1,68
	Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen* ¹⁾ (Gew.-%)	2,29	3,05	3,89	4,73	3,24	2,89	4,35
	Heteropolysäure-Gehalt (Gew.-ppb)	270	310	220	330	280	270	590
Nach Einstellen des Heteropolysäure-Gehalts	Viskosität (cP)	638	698	761	838	695	638	242
	Mn	1800	1810	1820	1800	1795	1820	856
	Mw/Mn	1,6	1,68	1,78	1,90	1,7	1,60	1,66
	Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen* ¹⁾ (Gew.-%)	2,28	3,00	3,80	4,81	3,19	2,70	4,45

* Hochmolekulare PTMG-Moleküle sind definiert als PTMG-Moleküle, deren Molekulargewichte mindestens sechsmal so groß wie das Zahlenmittel des Molekulargewichts aller PTMG-Moleküle sind.

Beispiel 12

[0152] Unter Anwendung der Reaktionsbedingungen des Beispiels 6 wurde ein Polymerisationsvorgang kontinuierlich 50 Stunden lang durchgeführt, wobei 1,25 kg eines Polyoxytetramethylenglykol-Konzentrats erhalten wurden, in welchem die THF-Konzentration auf 45 bis 50 Gew.-% eingestellt war. Das Polyoxytetramethylenglykol-Konzentrat wurde der Vakuumdestillation in einer Vakuumdestillations-Vorrichtung bei 60°C unter vermindertem Druck von nicht mehr als 1 Torr unterworfen, um niedrigsiedende Substanzen (wie THF) abzu-destillieren, wobei Polyoxytetramethylenglykol erhalten wurde. Das erhaltene Polyoxytetramethylenglykol hatte ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1810, eine Molekulargewichtsverteilung von 1,6 und einen Gehalt an hochmolekularen Polyoxytetramethylenglykol-Molekülen (Moleküle mit Molekulargewichten die mindestens sechsmal so groß wie das Zahlenmittel des Molekulargewichts aller Polyoxytetramethylenglykol-Moleküle sind) von 2,29 Gew.-%. Das Polyoxytetramethylenglykol wurde dem nachstehenden Verfahren zum Einstellen des Gehalts an zurückgebliebenem Heteropolysäure-Katalysator unterworfen.

[0153] Zu 550 g des Polyoxytetramethylenglykols wurden 400 g THF, 2 g Wasser und 1500 g n-Octan gege-

ben, und das resultierende Gemisch wurde 10 Minuten bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Anschließend wurde das Gemisch 1 Stunde ruhig stehen gelassen, wodurch sich das Gemisch in eine untere Katalysator-Phase, die Phosphorwolframsäure enthielt, und obere organische Phasen trennte. Nach Entfernen der untersten Katalysator-Phase wurden die organischen Phasen (die Polyoxytetramethylenglykol, THF, Wasser und n-Octan enthielten) in ein Gefäß übergeführt und 80 g Aktivkohle wurden zugesetzt, wonach 15 Minuten lang bei 40°C gerührt wurde. Die Aktivkohle wurde durch Filtration mit Hilfe eines Membranfilters entfernt, wobei 2420 g einer Lösung erhalten wurde, die 530 g Polyoxytetramethylenglykol, 390 g THF und 1500 g n-Octan enthielt.

[0154] Die halbe Menge (d. h. 1210 g) der erhaltenen Lösung wurde in einem bei 100°C gehaltenen Ölbad erhitzt, um einen Teil des in der Lösung enthaltenen THF abdestillieren. Dann wurde die Lösung stehen gelassen, wobei sie sich in zwei Phasen trennte, das heißt eine Polyoxytetramethylenglykol-Phase und eine n-Octan-Phase, und die obere n-Octan-Phase wurde entfernt. Die verbliebene Polyoxytetramethylenglykol-Phase wurde unter 1 Torr bei 60°C destilliert. Die niedrigsiedenden Substanzen (wie THF und n-Octan) wurden abdestilliert, wobei 256 g PTMG erhalten wurden.

[0155] Das erhaltene PTMG hatte ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1800, eine Molekulargewichtsverteilung von 1,6 und einen Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen (Moleküle, deren Molekulargewichte mindestens sechsmal so hoch wie das Zahlenmittel des Molekulargewichts aller PTMG-Moleküle sind) betrug 2,28 Gew.-%. Der Heteropolysäure-Gehalt des PTMG von 270 ppb.

Beispiel 13

[0156] Unter Anwendung der Reaktionsbedingungen des Beispiels 11 wurde ein Polymerisationsvorgang kontinuierlich während 150 Stunden durchgeführt, wobei 1,2 kg Polyoxytetramethylenglykol-Konzentrat erhalten wurden, in welchem die THF-Konzentration auf 45 bis 50% eingestellt war. Das Polyoxytetramethylenglykol-Konzentrat wurde der Vakuumdestillation in einem Vakuumdestillationsgefäß bei 60°C unter vermindertem Druck von nicht mehr als 1 Torr unterworfen, um niedrigsiedende Substanzen (wie THF) abdestillieren, wobei Polyoxytetramethylenglykol erhalten wurde. Das erhaltene Polyoxytetramethylenglykol hatte ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 852, eine Molekulargewichtsverteilung von 1,68 und einen Gehalt an hochmolekularen Polyoxytetramethylenglykol-Molekülen (Moleküle mit Molekulargewichten, die mindestens sechsmal so groß wie das Zahlenmittel des Molekulargewichts aller Polyoxytetramethylenglykol-Moleküle sind) von 4,35 Gew.-%.

[0157] Der Heteropolysäure-Gehalt des Polyoxytetramethylenglykols wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 12 eingestellt, wobei PTMG erhalten wurde.

[0158] Das erhaltene PTMG hatte ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 856, eine Molekulargewichtsverteilung von 1,66 und einen Gehalt an hochmolekularem PTMG mit Molekulargewichten, die mindestens sechsmal so groß wie das Zahlenmittel des Molekulargewichts sind, von 4,45 Gew.-%. Der Heteropolysäure-Gehalt des PTMG war 590 ppb.

[0159] (Wärmebeständigkeitstest von PTMG)

Testbeispiele 1 bis 11

[0160] Verschiedene Proben von Polyoxytetramethylenglykolen mit unterschiedlichen Werten des Zahlenmittels des Molekulargewichts, Molekulargewichtsverteilungen, verschiedenen Gehalten an hochmolekularen PTMG-Molekülen (Moleküle mit Molekulargewichten, die mindestens sechsmal so groß wie das Zahlenmittel der Molekulargewichte aller PTMG-Moleküle sind) und verschiedenen Heteropolysäure-Gehalten, wurden unter einer Stickstoffatmosphäre der TGA-Analyse unterworfen, um die Temperatur zu bestimmen, bei der das Gewicht der Proben von Polyoxytetramethylenglykol um 5% vermindert wurde (d. h. 5 Gew.-%-Verminderungstemperatur). Die Ergebnisse der TGA-Analyse sind in Tabelle 6 zusammen mit der Viskosität der Polyoxytetramethylenglykol-Proben gezeigt.

[0161] Die in Testbeispiel 1 verwendete Polyoxytetramethylenglykol-Probe war in Beispiel 13 hergestelltes PTMG und die in Testbeispiel 2 verwendete Polyoxytetramethylenglykol-Probe war in Beispiel 12 hergestelltes PTMG. Die in den Testbeispielen 3 und 4 verwendeten Polyoxytetramethylenglykol-Proben wurden von BASF AG, Deutschland, hergestellt und vertrieben, die in Testbeispielen 5 und 6 verwendeten Polyoxytetramethylenglykol-Proben wurden von Du Pont, USA, hergestellt und vertrieben, die in Testbeispielen 7 bis 9 verwendeten Polyoxytetramethylenglykol-Proben waren Produkte, die von Hodogaya Chemical Co., Ltd., Japan, hergestellt

und vertrieben wurden, und die in Testbeispielen 10 und 11 verwendeten Polyoxytetramethylenglykol-Proben waren von Mitsubishi Chemical Corporation, Japan, hergestellt und vertrieben worden.

Tabelle 6
Wärmebeständigkeit und Viskosität von verschiedenen PTMG-Proben

	Test- bsp. 1	Test- bsp. 2	Test- bsp. 3	Test- bsp. 4	Test- bsp. 5	Test- bsp. 6	Test- bsp. 7	Test- bsp. 8	Test- bsp. 9	Test- bsp. 10	Test- bsp. 11
Mn (durch GPC bestimmt)	856	1800	891	1787	922	1826	596	898	1846	931	1744
Mw/Mn (durch GPC bestimmt)	1,66	1,60	1,87	2,44	1,89	2,47	1,45	1,78	2,51	2,07	2,53
Gehalt an hochmolekularen PTMG- Molekülen (Gew.-%)	4,45	2,28	5,21	10,85	5,81	11,62	1,47	3,78	13,39	7,01	13,39
Heteropolysäure-Gehalt (Gew.-ppb)	590	270	80	22	0	0	27	7	0	0	0
Wärmebeständigkeit (5 Gew.-%- Verminderungstemperatur) (°C)	281,5	289,9	255,7	275,8	273,4	244,0	244,9	267,2	275,2	251,7	268,0
Viskosität (E-Viskosimeter) (cP)	242	630	287	1175	292	1257	138	269	1345	327	1182

[0162] Wie aus der vorstehenden Tabelle 6 ersichtlich ist, besitzen die erfindungsgemäßen PTMG-Proben (Testbeispiele 1 und 2), die nicht nur eine Molekulargewichtsverteilung von 1,8 oder weniger und einen Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen (PTMG-Moleküle mit Molekulargewichten, die mindestens sechsmal so groß wie das Zahlenmittel der Molekulargewichte aller PTMG-Moleküle sind) von 2 bis 5 Gew.-% haben, sondern auch einen Heteropolysäure-Gehalt von 10 bis 900 Gew.-ppb besitzen, eine höhere Wärmebeständigkeit als die in den Testbeispielen 3 bis 11 verwendeten konventionellen Polyoxytetramethylenglykole, welche nicht allen der erfindungsgemäß geforderten Charakteristika genügen.

Testbeispiele 12 bis 14

[0163] Drei Proben von Polyoxytetramethylenglykolen mit unterschiedlichen Zahlenmitteln der Molekulargewichte, unterschiedlichen Molekulargewichtsverteilungen, unterschiedlichen Gehalten an hochmolekularen PTMG-Molekülen und unterschiedlichen Heteropolysäure-Gehalten wurden dem Wärmebeständigkeitstest bei 120°C unterworfen.

[0164] Jede der in Tabelle 7 gezeigten Polyoxytetramethylenglykol-Proben wurden in folgender Weise getestet. 60 g eines Polyoxytetramethylenglykols wurden in einen mit Manometer versehenen Autoklaven gelegt. Nach dem Verdrängen der Luft im Inneren des Autoklaven mit gasförmigem Stickstoff wurde der Autoklav 13 Stunden lang in einem auf 120°C erhitzten Ölbad gehalten. Dann wurde der Druck in dem Autoklaven durch Ablesen des Manometers bestimmt. Der Autoklav wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Abbau der Polyoxytetramethylenglykol-Probe nach dem Wärmebeständigkeitstest wurde durch Bewertung seiner Färbung, des Aussehens (d. h. Bewertung mit dem ungeschützten Auge) und das durch GPC gemessene Zahlenmittel des Molekulargewichts bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 7

	Testbeispiel 12	Testbeispiel 13	Testbeispiel 14
Mn	1800	1800	1930
Mw/Mn	1,60	1,60	1,74
Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen (Gew.-%)	2,28	2,28	8,32
Heteropolysäure-Gehalt (Gew.-ppb)	270	2880	200
Ergebnisse des Wärmebeständigkeitstests			
Innendruck (kg/cm ² ·G)	0,22	0,32	0,30
Farbton (APHA)	<10	30	20
Bewertung mit dem unbewaffneten Auge	Keine Änderung	In dem PTMG schwammen schwarze Substanzen	Keine Änderung
Mn nach dem Wärmebeständigkeits-test	1760	1700	1820

[0165] Aus Tabelle 7 wird verständlich, dass in Testbeispiel 12, in dem das in Beispiel 6 hergestellte PTMG verwendet wurde, sowohl der Anstieg im Innendruck, als auch die Veränderung des Zahlenmittels des Molekulargewichts des PTMG nach dem Wärmebeständigkeitstest klein waren, weil nur eine geringe Menge niedrigsiedender Substanzen durch Zersetzung des PTMG erzeugt wurde. Die Ergebnisse von Testbeispiel 12 sind ausgezeichnet gegenüber den Ergebnissen von Testbeispiel 13 (Verwendung eines Polyoxytetramethylenglykols).

lenglykols mit einem Heteropolysäure-Gehalt von mehr als 900 Gew.-ppb) und Testbeispiel 14 (Verwendung eines Polyoxytetramethylenglykols mit einem Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen von mehr als 5 Gew.-%).

INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

[0166] Das erfindungsgemäße Polyoxytetramethylenglykol (PTMG), das ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 bis 3000, eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) von 1,8 oder weniger, einen Gehalt an hochmolekularen PTMG-Molekülen von 2 bis 5 Gew.-%, wobei die hochmolekularen PTMG-Moleküle als PTMG-Moleküle definiert sind, deren Molekulargewichte mindestens sechsmal so groß wie das Zahlenmittel des Molekulargewichts aller PTMG-Moleküle sind, und einen Heteropolysäure-Gehalt von 10 bis 900 Gew.-ppb aufweist, zeigt verbesserte Eigenschaften im Hinblick auf Wärmebeständigkeit und niedere Viskosität. Dank dieser verbesserten Eigenschaften kann nicht nur die Zersetzung des PTMG während der Lagerung unterdrückt werden, sondern es kann auch das Auftreten einer thermischen Zersetzung während der Polymerisation zur Herstellung des PTMG vermieden werden. Deshalb kann das erfindungsgemäße PTMG vorteilhaft zur Herstellung von elastischen Hochleistungsfasern, wie elastischen Polyurethan-Harnstoff-Fasern mit ausgezeichneten physikalischen und chemischen Eigenschaften, elastischen Polyurethanfasern und elastischen Polyesterfasern, verwendet werden.

Patentansprüche

1. Polyoxytetramethylenglycol (PTMG) mit den folgenden Eigenschaften:

- (1) einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 bis 3000;
- (2) einer Molekulargewichtsverteilung von 1,8 oder weniger, ausgedrückt als M_w/M_n -Verhältnis, wobei M_w das Gewichtsmittel des Molekulargewichts von PTMG und M_n das Zahlenmittel des Molekulargewichts von PTMG darstellt;
- (3) einem Anteil der hochmolekularen PTMG-Moleküle von 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller PTMG-Moleküle, wobei die hochmolekularen PTMG-Moleküle als PTMG-Moleküle mit Molekulargewichten definiert sind, die mindestens sechsmal so hoch wie das Zahlenmittel des Molekulargewichts aller PTMG-Moleküle; und
- (4) einem Heteropolysäuregehalt von 220 bis 900 Gew.-ppb.

2. Polyoxytetramethylenglycol nach Anspruch 1 mit einer Molekulargewichtsverteilung von 1,7 oder niedriger.

3. Polyoxytetramethylenglycol nach Anspruch 1 mit einem Anteil der hochmolekularen PTMG-Moleküle von 2,0 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller PTMG-Moleküle.

4. Polyoxytetramethylenglycol nach Anspruch 1 mit einem Heteropolysäuregehalt von 220 bis 800 Gew.-ppb.

5. Verfahren zur Herstellung des Polyoxytetramethylenglykols (PTMG) nach Anspruch 1, welches die Polymerisationsreaktion von Tetrahydrofuran in einem kontinuierlichen Polymerisationsreaktor mit einem Rührer in Anwesenheit eines Heteropolysäurekatalysators, während Tetrahydrofuran in den kontinuierlichen Polymerisationsreaktor gespeist wird, wobei die Polymerisationsreaktion in Anwesenheit von Wasser kontinuierlich durchgeführt wird, wobei das Wasser in einer Menge vorhanden ist, die ausreicht, um eine organische Tetrahydrofuranphase und eine wässrige Tetrahydrofuran/Katalysator-Phase zu bilden, die eine Lösung des Heteropolysäurekatalysators in einem Tetrahydrofuran/Wasser-Gemisch enthält und ein spezifisches Gewicht von 1,8 bis 2,3 hat, während der V/F-Wert bei 0,5 bis 20 Stunden gehalten wird, wobei V das Volumen (m^3) der Flüssigkeit in dem Reaktor und F die Rate (m^3 /Stunde) der Einspeisung von Tetrahydrofuran in den Reaktor ist, so dass der V/F-Wert die Verweilzeit (Stunde oder Stunden) von Tetrahydrofuran in dem Reaktor darstellt, und während der P/V-Wert bei 1,3 kW oder höher gehalten wird, wobei P die Antriebskraft (kW) ist, die auf die Flüssigkeit in dem Reaktor ausgeübt wird, und V wie vorstehend definiert ist, so dass der P/V-Wert die Antriebskraft (kW/m^3) darstellt, die auf die Flüssigkeit pro Volumeneinheit ausgeübt wird, wodurch ein Polymerisationsreaktionsgemisch erhalten wird, das eine durch die Reaktion gebildete organische Tetrahydrofuranphase, welche ein Polyoxytetramethylenglycol mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 bis 3000 enthält, und eine durch die Reaktion gebildete wässrige Tetrahydrofuran/Katalysator-Phase umfasst, das Abtrennen der durch die Reaktion gebildeten organischen Tetrahydrofuranphase, welche das Polyoxytet-

ramethylenglycol enthält, aus dem Polymerisationsreaktionsgemisch und das Einstellen des Heteropolysäuregehalts des Polyoxytetramethylenglycols auf einen Wert von 220 bis 900 Gew.-ppb umfasst.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

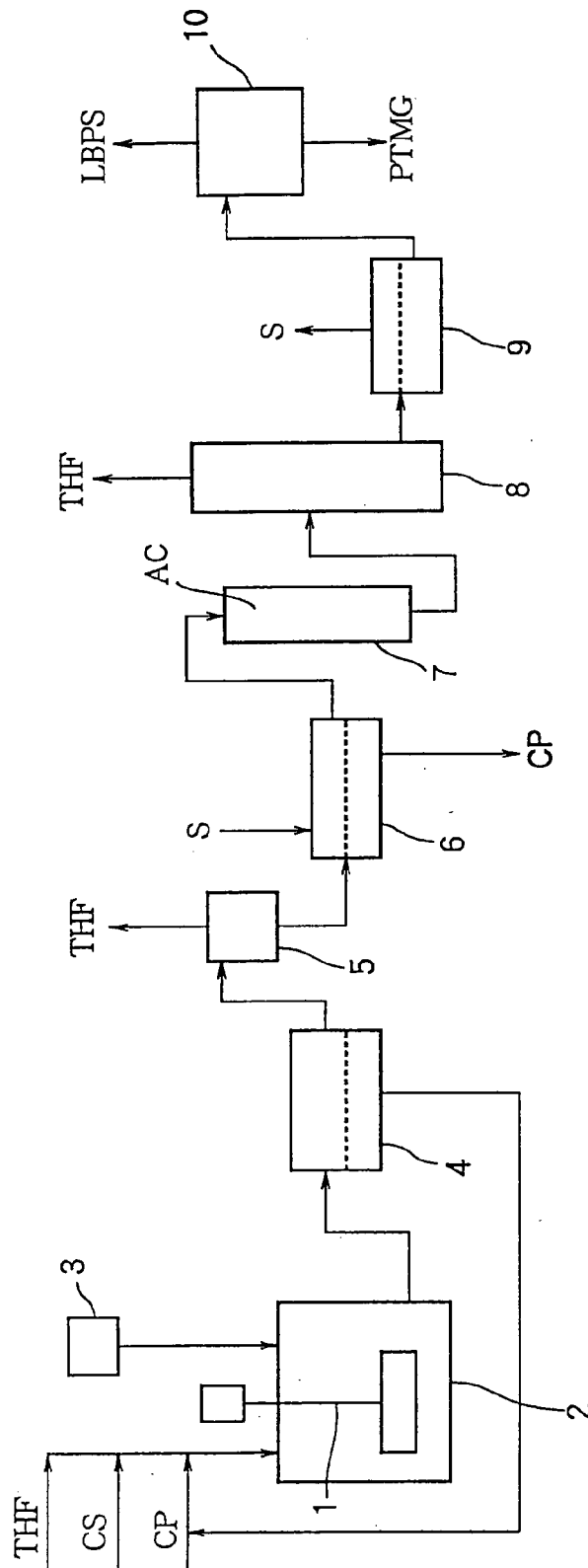


Fig.2

