

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：**97146513**

**C08G 64/30 (2006.01)**

※ 申請日期：**97.11.28**

※IPC 分類：

**C08G 64/02 (2006.01)**

一、發明名稱：(中文/英文)

**C08G 64/16 (2006.01)**

伸丙基碳酸酯之經水滑石催化之聚合作用

HYDROTALCITE CATALYZED POLYMERIZATION OF A  
TRIMETHYLENE CARBONATE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 大衛 李察 柯賓

CORBIN, DAVID RICHARD

2. 羅伯特 迪寇西莫

DICOSIMO, ROBERT

3. 奈維爾 艾佛頓 卓斯戴爾

DRYSDALE, NEVILLE EVERTON

4. 哈瑞 巴布 桑卡拉

SUNKARA, HARI BABU

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.

2. 美國 U.S.A.

3. 美國 U.S.A.

4. 美國 U.S.A.

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年11月30日；60/991,698

2. 美國；2008年11月25日；12/277,667

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於水滑石作為用於未經取代或經取代伸丙基碳酸酯聚合之催化劑的用途。

### 【先前技術】

聚(伸丙基碳酸酯)乙二醇在各種材料中得到使用。如 Hyun, H. 等人, J. Polym. Sci. 部分 A: Polym. Chem.: 第 44 卷(2006)中所述, 此等二醇已藉由一般使用含有諸如鋅、錫及鹼金屬化合物之有機金屬化合物的催化劑使伸丙基碳酸酯(TMC, 1,3-二噁烷-2-酮)聚合來製備。又, 如 Shibasaki, Y. 等人, Macromol. Rapid Commun. 20, 532 (1999)及 Macromolecules 2000, 33, 4316 中所述, 已報導 TMC 可經由各種醇及 HCl 引發劑系統而聚合。此等方法需要移除所使用之催化劑, 特別當所得二醇有待用於生物醫學應用時尤然。水滑石可充當聚合反應之非均相催化劑(參見, 例如 F. Cavani 等人, Catalysis today, 11 (1991) 173-301)。

對經由伸丙基碳酸酯(TMC, 1,3-二噁烷-2-酮)聚合製備無催化劑聚(1,3-丙二醇碳酸酯)二醇寡聚物存在需要。

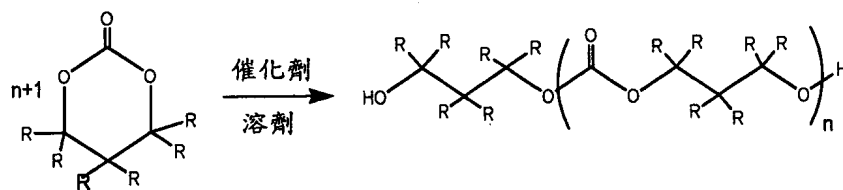
### 【發明內容】

本發明之一態樣為一種製備未經取代或經 R 取代之聚(伸丙基碳酸酯)乙二醇之方法, 其包含在一或多種溶劑存在下於約 40°C 至約 120°C 之溫度下使未經取代或經 R 取代之伸丙基碳酸酯與水滑石催化劑接觸以形成反應混合物, 該反

應混合物包含未經取代或經R取代之聚(1,3-丙二醇碳酸酯)二醇寡聚物。

### 【實施方式】

本發明係關於一種自伸丙基碳酸酯(TMC,1,3-二噁烷-2-酮)於高溫(一般介於約40°C與120°C之間)下在溶劑存在下利用水滑石作為催化劑製造未經取代或經R取代之聚(伸丙基碳酸酯)乙二醇之方法。此反應可由以下平衡式表示：



未經取代之伸丙基碳酸酯可衍生自1,3-丙二醇，其亦稱為PO3G且可購自DuPont, Wilmington, DE。

在上述結構中，各R取代基係獨立地選自由以下基團組成之群：H；C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基，尤其C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>環烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>環烷基；C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub>芳基，尤其C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>芳基；C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>烷芳基，尤其C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>烷芳基；及C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳基烷基，尤其C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>芳基烷基，且各R取代基可視情況與相鄰R取代基一起形成環狀結構基團。通常，該等環狀結構基團為C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>環狀基團，例如環丙烷、環丁烷、環戊烷、環己烷、環庚烷及環辛烷。在上述結構中，n為約2至100且尤其約2至50之整數；且z為約1至約20、尤其約1至7、更尤其約1至5之整數。

未經取代或經取代之聚(伸丙基碳酸酯)乙二醇可使用已知方法加以分離。

伸丙基碳酸酯(TMC)係藉由熟習此項技術者已知之各種化學或生物化學方法中之任一種方法來製備。製備TMC之化學方法包括(但不限於)：a)在鋅粉、氧化鋅、錫粉、鹵化錫或有機錫化合物存在下於高溫下使1,3-丙二醇與碳酸二乙酯反應；b)使1,3-丙二醇與碳醯氯或雙氯甲酸酯反應以製備聚碳酸酯中間物，隨後使用熱且視情況使用催化劑使該聚碳酸酯中間物解聚；c)在刮膜式蒸發器中於真空下使聚(伸丙基碳酸酯)解聚；d)在金屬氧化物存在下使1,3-丙二醇與尿素反應；e)將三乙胺逐滴添加至1,3-丙二醇及氯甲酸乙酯於THF中之溶液中；及f)使1,3-丙二醇與碳醯氯或碳酸二乙酯反應。製備TMC之生物化學方法包括(但不限於)：a)使碳酸二乙酯或碳酸二甲酯與1,3-丙二醇在有機溶劑中發生脂肪酶催化縮合反應，及b)使聚(伸丙基碳酸酯)發生脂肪酶催化解聚反應以製備TMC。1,3-丙二醇及/或伸丙基碳酸酯(TMC)可以生物化學方法自可再生來源獲得("生物源性" 1,3-丙二醇)。

較佳地，用作反應物或用作反應物之組份的1,3-丙二醇具有如藉由氣相層析分析所測定大於約99重量%且更佳大於約99.9重量%之純度。

經純化之1,3-丙二醇較佳具有以下特徵：

(1)在220 nm下小於約0.200且在250 nm下小於約0.075且在275 nm下小於約0.075之紫外線吸收；及/或

(2)具有小於約0.15之CIELAB "b\*"色值(ASTM D6290)及在270 nm下小於約0.075之吸光度的組成；及/或

(3)小於約10 ppm之過氧化物組成；及/或

(4)如藉由氣相層析術所量測小於約400 ppm、更佳小於約300 ppm且更佳小於約150 ppm之總有機雜質(除1,3-丙二醇以外之有機化合物)濃度。

該方法使用一或多種水滑石作為催化劑。此等物質可自許多來源獲得。此等催化劑一般被添加至反應物中以形成反應混合物。如以下實例中所示，適宜地為，少量此等催化劑在約25小時內提供高轉化率(接近100%)。

合適水滑石之實例包括Pural® MG物質，可購自Sasol, Lake Charles, LA。一般而言，此等水滑石具有式 $Mg_{2x}Al_2(OH)_{4x+4}CO_3 \cdot nH_2O$ ，其中n表示與鎂鋁化合物締合之水分子之數目，且通常為1至4之整數。在如本文實例中所購買及使用之化合物中，n為4。

本發明之方法使用一或多種溶劑。一般而言，可使用任何溶劑，只要其與反應物及/或催化劑大體上不起反應使得不會形成不合需要之物質即可。適用於本文所述方法之溶劑之實例包括(但不限於)二氯甲烷、甲苯及二噁烷。如以下實例中所示，較少量之溶劑一般提供較高轉化率。

本文所述之方法係於高溫下，一般為在約40°C至120°C下進行。一旦反應物被一起添加後，其可藉由任何便利方法混合。本發明方法可以分批、半分批或連續模式完成，且一般在惰性氣氛中(亦即，於氮氣下)進行。

一旦已在一或多種溶劑存在下使反應物與催化劑接觸後，使反應持續進行所要時間。一般而言，在約6小時後

至少6%之TMC聚合以得到所要聚(1,3-丙二醇碳酸酯)二醇寡聚物，在約25小時內達成大於約75%之轉化率。如以下實例中所示，100%轉化率可藉由適當選擇溶劑及催化劑以及其量來達成。

另外，所要聚合度 $n$ 可藉由選擇溶劑及催化劑以及其量來達成。如以下實例中所示，甲苯及水滑石之使用提供 $n$ 為約6至約20之二醇寡聚物。

所得聚(1,3-丙二醇碳酸酯)二醇寡聚物可藉由任何便利方式與未反應之起始物質及催化劑分離，該等方式諸如有過濾，包括在濃縮後過濾。

本發明所呈現之方法允許基於所選溶劑及/或催化劑以及所使用之彼等物質的量來選擇聚合度。由於由該方法產生之物質可能在特性(包括黏度)方面有所不同，因此此為有利的。二醇寡聚物、尤其聚(1,3-丙二醇碳酸酯) $n'$ 二醇寡聚物(其中 $n'$ 小於或等於20)可在諸如生物材料、工程聚合物、個人護理材料、塗料、潤滑劑及聚碳酸酯/聚胺基甲酸酯(TPU)之產品中得到廣泛使用。

## 實例

### 實例 1

將伸丙基碳酸酯(10.00 g, 0.098 mol)及甲苯(25 mL)置放於四個配備有攪拌器、回流冷凝器且處於氮氣下之圓底燒瓶中。將1.00 g水滑石Pural® MG30、Pural® MG50、Pural® MG70及Pural® MG61 HT添加至各個別燒瓶中。將燒瓶置放於維持於100°C下之油浴中且加以攪拌。週期性

地抽取等分試樣，於減壓下濃縮且經由Proton NMR加以分析。下表列出結果：

實例	水滑石 (1.0 g)	轉化率 (5小時)(%)	轉化率 (22小時)(%)	n (22小時)
1A	Pural® MG30	84.63	97.97	14.20
1B	Pural® MG50	60.64	95.43	13.39
1C	Pural® MG70	97.72	98.72	12.37
1D	Pural® MG61HT	50.10	96.42	19.46

### 實例 2

#### 濃度影響

將伸丙基碳酸酯 (10.00 g, 0.098 mol) 及水滑石 Pural® MG70 (1.0 g) 置放於三個配備有攪拌器、回流冷凝器且處於氮氣下之經烘箱乾燥的燒瓶中。將甲苯 (25 mL、50 mL 及 100 mL) 分別添加至各燒瓶中。將燒瓶置放於維持於約 100°C 下之油浴中且加以攪拌。週期性地抽取等分試樣，於減壓下濃縮且經由Proton NMR加以分析。下表列出結果：

實例	甲苯 (mL)	轉化率 (3小時)(%)	轉化率 (5小時)(%)	轉化率 (22小時)(%)
2A	25	88.01	97.65	97.69
2B	50	73.17	95.96	97.80
2C	100	46.24	49.11	96.77

### 實例 3

#### 較低溫度

將伸丙基碳酸酯 (10.00 g, 0.098 mol) 及甲苯 (25 mL) 置

放於三個配備有攪拌器、回流冷凝器且處於氮氣下之RB燒瓶中。將水滑石 Pural® MG70(2.00 g、3.00 g及4.00 g)添加至各個別燒瓶中。將燒瓶置放於維持於50°C下之油浴中且加以攪拌。週期性地抽取等分試樣，於減壓下濃縮且經由 Proton NMR加以分析。下表列出結果：

實例	水滑石 Pural® MG70 (g)	轉化率 (3小時)(%)	n (3小時)	轉化率 (22小時)(%)	n (22小時)
3A	2.00	98.99	9.44	98.69	7.02
3B	3.00	96.29	7.84	98.40	6.88
3C	4.00	197.44	7.03	98.93	6.32

**五、中文發明摘要：**

本發明係關於水滑石作為用於未經取代或經取代伸丙基碳酸酯聚合之催化劑的用途。

**六、英文發明摘要：**

The present invention relates to the use of hydrotalcites as catalysts for the polymerization of unsubstituted or substituted trimethylene carbonate.

## 十、申請專利範圍：

1. 一種製備未經取代或經R取代之聚(伸丙基碳酸酯)乙二醇之方法，其包含在一或多種溶劑存在下於約40°C至約120°C之溫度下使未經取代或經R取代之伸丙基碳酸酯與水滑石催化劑接觸以形成反應混合物，該反應混合物包含未經取代或經R取代之聚(1,3-丙二醇碳酸酯)二醇寡聚物。
2. 如請求項1之方法，其中該水滑石催化劑具有式 $Mg_{2x}Al_2(OH)_{4x+4}CO_3 \cdot nH_2O$ ，其中n表示與鎂鋁化合物締合之水分子之數目，其為1至4之整數。
3. 如請求項1之方法，其中該溶劑為大體上不具反應性的。
4. 如請求項3之方法，其中該大體上不具反應性之溶劑為甲苯。
5. 如請求項1之方法，其進一步包含分離該等未經取代或經R取代之聚(伸丙基碳酸酯)乙二醇。

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**