

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： 97146511 C08G 64/02 (2006.01)
※ 申請日期： 97.11.28 ※IPC 分類： C08G 64/06 (2006.01)
一、發明名稱：(中文/英文) C08G 64/30 (2006.01)

製備聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇之組合物及方法
COMPOSITIONS OF AND PROCESSES FOR PRODUCING A
POLY(TRIMETHYLENE GLYCOL CARBONATE TRIMETHYLENE
GLYCOL ETHER) DIOL

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 3 人）

姓 名：（中文/英文）

1. 羅伯特 迪寇西莫
DICOSIMO, ROBERT
2. 奈維爾 艾佛頓 卓斯戴爾
DRYSDALE, NEVILLE EVERTON
3. 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.

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；60/991,694

2.

☐ 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】

本發明係關於製備聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇之新穎組合物及方法。該等方法使用酸性離子交換樹脂作為催化劑且包括溶劑。

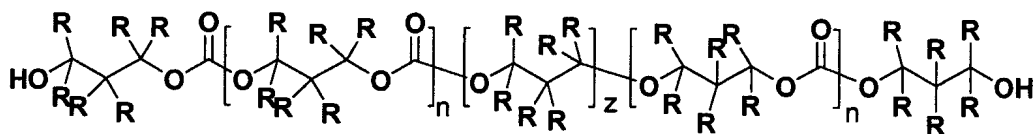
【先前技術】

對製備二羥基封端物質存在需要。本文所述之物質聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇可在許多應用中使用，該等應用包括(但不限於)：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)。

如 Ariga 等人，Macromolecules 1997, 30, 737-744 及 Kricheldorf 等人，J. Macromol. Sci. - Chem A26(4), 631-644 (1989)中所述，在TMC之陽離子聚合中，引發劑結果為併入聚合物末端中。

【發明內容】

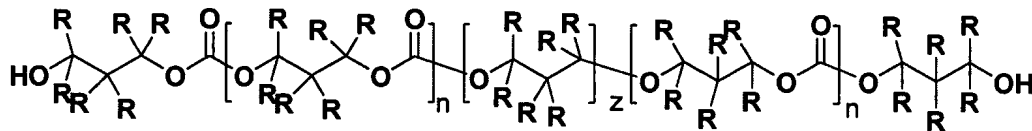
本發明之一態樣為一種具有以下結構之聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇寡聚物，



其中 z 為約 1 至 10、尤其 1 至 7、更尤其 1 至 5 之整數；且 n 為約 2 至 100、尤其 2 至 50 之整數；且各 R 取代基係獨立地選自由 H 、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 環烷基、 C_5 - C_{25} 芳基、 C_6 - C_{20} 烷芳基及 C_6 - C_{20} 芳基烷基組成之群；且其中各 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_3 - C_8 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。

本發明之另一態樣為一種製造具有以下結構之聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇寡聚物之方法



其中 z 為約 1 至 10、尤其 1 至 7、更尤其 1 至 5 之整數；

n 為約 2 至 100、尤其 2 至 50 之整數；且各 R 係獨立地選自由 H 、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 環烷基、 C_5 - C_{25} 芳基、 C_6 - C_{20} 烷芳基及 C_6 - C_{20} 芳基烷基組成之群；且其中各 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；該方法包含：在溶劑存在下於約 30°C 至 250°C 之溫度下使伸丙基碳酸酯或經 R 取代之伸丙基碳酸酯與酸性離子交換樹脂催化劑接觸以形成包含聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇寡聚物組合物之混合物。

【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)或經取代之伸丙基碳酸酯經由在溶劑存在下利用酸性離子交換樹脂作為催化劑進行高溫(一般約 30°C 至 250°C)聚合來製造聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇之方法。此反應可由以下平衡式表示：



伸丙基碳酸酯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-丙二醇將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) 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；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。

聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇寡聚物可使用已知方法加以分離。

本文所揭示之方法使用酸性離子交換樹脂作為催化劑。

此等物質可自許多來源獲得，且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。

本發明實施例中所使用之酸性離子交換樹脂之實例包括磺化四氟乙烯共聚物，例如NAFION® NR50(四氟乙烯/全氟(4-甲基-3,6-二氧雜-7-辛烯-1-磺酸)共聚物，其為一種離聚物且可購自DuPont, Wilmington, DE)及DOWEX® 50WX8-200(一種由與二乙烯基苯交聯之聚(苯乙烯磺酸)組成之離子交換樹脂，其可購自Acros Organics N.V., Fair Lawn, NJ)。

本文所揭示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(亦即，溶劑不與反應物反應形成不當之物質)即可。適用於本文所述方法之溶劑之實例包括(但不限於)甲苯及己烷。如以下實例中所示，較少量之溶劑一般提供較高轉化率。

本文所述之方法在高溫下，一般為在約30°C至250°C下且更尤其在約50°C至150°C下發生。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3至6小時後至少6%之TMC聚合以得到所要聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇，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%轉化率係容易地藉由適當選擇溶劑及催化劑以及其量來達成。

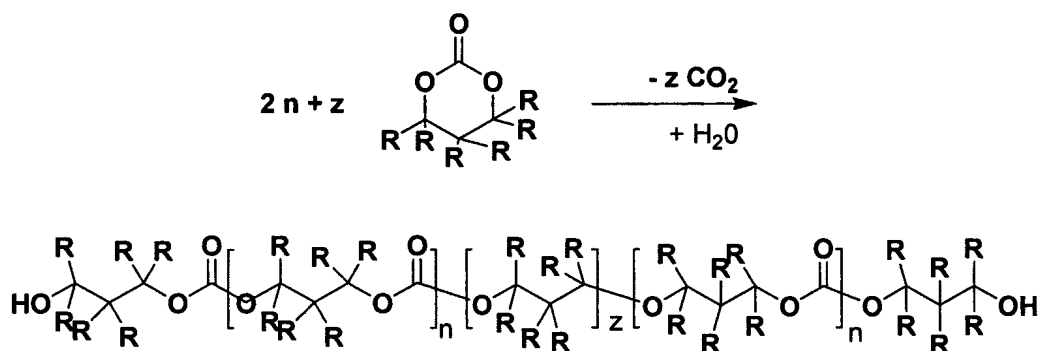
另外，所要聚合度 m 可藉由選擇溶劑及催化劑以及其量來達成。如以下實例中所示，甲苯及 NAFION® NR50 之使用得到 m 大於約 0.5 之二醇寡聚物。在本發明實施例中， n 為約 2 至 100 且更特定言之約 2 至 50 之整數；且 z 為約 1 至約 20、更特定言之約 1 至 10 之整數。

所得新穎聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇可藉由任何便利方法與未反應之起始物質及催化劑分離，該方法諸如有過濾，包括在濃縮後過濾。

本文所揭示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。所製備之新穎二醇(其中術語"寡聚物"係指 n 小於或等於 20 之物質)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

以下實例中所進行之方法可由以下平衡式表示：



在上述結構中，各R係獨立地選自由以下基團組成之群：H；C₁-C₂₀烷基，尤其C₁-C₆烷基；C₃-C₂₀環烷基、C₃-C₆環烷基；C₅-C₂₅芳基，尤其C₅-C₁₁芳基；C₆-C₂₀烷芳基，尤其C₆-C₁₁烷芳基；及C₆-C₂₀芳基烷基，尤其C₆-C₁₁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C₃-C₈環狀結構基團，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且更尤其約2至50之整數；且z為約1至約10、尤其約1至7、更尤其約1至5之整數。

實例 1-3

此等實例描述各種量之用作催化劑之Nafion® NR50離子交換樹脂對聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇製備的影響。將甲苯用作溶劑，且在100°C下進行反應。

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圓底燒瓶中。將0.5 g Nafion® NR50添加至第一燒瓶中，將1.0 g Nafion® NR50添加至第二燒瓶中且將2.00 g Nafion® NR50添加至第三燒瓶中。將燒瓶置放於維持於100°C下之油浴中且加以攪拌。在約6小時及約22小時後抽取等分試樣，於減壓下濃縮且經由Proton NMR加以分析。下表展示列表結果：

實例	Nafion® NR50(g)	轉化率 (6小時)(%)	轉化率 (22小時)(%)
1	0.50	96.03	100
2	1.00	100	-
3	2.00	100	-

在冷卻至室溫後，兩相為明顯的。使相分離，且接著於減壓下濃縮。頂層相僅含有少量物質，對於實例1為0.57 g，對於實例2為0.62 g，且對於實例3為0.58 g。多數聚合物(水清色)含於底層相中。

底層相之NMR分析得到以下者：

實例	Nafion® NR50(g)	分子量(Mw)
1	0.50	5826
2	1.00	3184
3	2.00	2090

催化劑量減少使所得聚合物之分子量增加，同時醚鍵之數目增加。

實例 4-6

此等實例說明各種量之Nafion® NR50催化劑對聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇製備的影響。將甲苯用作溶劑，且在50℃下進行反應。

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圓底燒瓶中。將0.5 g Nafion® NR50添加至第一燒瓶中，將1.0 g Nafion® NR50添加至第二燒瓶中且將2.00 g Nafion®

NR50添加至第三燒瓶中。將燒瓶置放於維持於50℃下之油浴中且加以攪拌。在約3.5小時及約22小時後抽取等分試樣，於減壓下濃縮且經由Proton NMR加以分析。下表展示列表結果：

實例	Nafion® NR50(g)	轉化率 (3.5小時)(%)	轉化率 (22小時)(%)
4	0.50	8.93	79.53
5	1.00	33.53	100
6	2.00	100	100

在冷卻至室溫後，兩相為明顯的。使相分離，且接著於減壓下濃縮。頂層相僅含有少量物質。經由Proton NMR分析底層相。結果列表於下：

實例	Nafion® NR50(g)	分子量，Mw
4	0.50	9794
5	1.00	5847
6	2.00	3735

實例 7-8

此等實例描述各種濃度之甲苯對聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇製備的影響。

將伸丙基碳酸酯(10.00 g, 0.098 mol)及Nafion® NR50 (2.0 g)置放於兩個配備有攪拌器、回流冷凝器且處於氮氣下之經烘箱乾燥的燒瓶中。將甲苯(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℃下之油浴中且加以攪拌。在約6小時及約22小時後抽取等分試樣，

於減壓下濃縮且經由Proton NMR加以分析。下表展示列表結果：

實例	甲苯(mL)	轉化率 (6小時)(%)	轉化率 (22小時)(%)
7	50	約100	-
8	100	98.3	-

底層相之NMR分析得到以下者：

實驗	甲苯(mL)	分子量，Mw
7	50	1875
8	100	1795

實例 9-11

此等實例描述各種量之Nafion® NR50催化劑對聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇製備的影響。將己烷用作溶劑，且在65°C下進行反應。

將伸丙基碳酸酯(10.00 g, 0.098 mol)及己烷(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圓底燒瓶中。將0.5 g Nafion添加至第一燒瓶中，將1.0 g Nafion添加至第二燒瓶中且將2.00 g Nafion添加至第三燒瓶中。將燒瓶置放於維持於65°C下之油浴中且加以攪拌。在約6小時及約21小時後抽取等分試樣，於減壓下濃縮且經由Proton NMR加以分析。下表展示列表結果：

實例	Nafion® NR50(g)	轉化率 (6小時)(%)	轉化率 (22小時)(%)
9	0.50	26.50	71.50
10	1.00	39.23	89.65
11	2.00	85.62	約100

在冷卻至室溫後，兩相為明顯的。使相分離，於減壓下濃縮。頂層相僅含有少量物質。多數聚合物(水清色)含於底層相中。將底層相於減壓下濃縮且經由Proton NMR分析，將其結果列表於下表中：

實例	Nafion® NR50(g)	分子量(計算值)
9	0.50	2799
10	1.00	3030
11	2.00	2422

實例 12：較大規模反應

將伸丙基碳酸酯(110.00 g, 1.078 mol)、甲苯(275.0 mL)及Nafion® NR50(22.0 g)置放於配備有回流冷凝器且處於氮氣下之經烘箱乾燥的圓底燒瓶中。將反應混合物置放於維持於100°C下之油浴中。在約22小時後，將反應物冷卻至室溫，其中產生兩相。傾析出頂層相甲苯且自Nafion®過濾所得物質。用二氯甲烷洗滌Nafion®。將經組合之濾液與二氯甲烷洗滌液組合且於減壓下濃縮且接著在約70°C下於真空下乾燥。所得水清色物質給出約2194之計算分子量， m 為約2.075。

用TA Instruments Q2000 DSC使用10°C/min加熱速率及

N₂淨化進行DSC操作。所使用之概況為加熱、冷卻及自-90℃再加熱至100℃。用TA Instruments Q5000 TGA再次使用10℃/min加熱速率及N₂淨化進行TGA操作。

此物質之DSC分析得到-33℃之T_g(第二次加熱)。又，經由Wickbold Torch燃燒法對此物質進行氟分析得到12 ppm。如下表中所示，10℃/min之加熱速率的熱分析TGA顯示物質相當熱穩定：

	重量損失(分解)溫度(℃)		
實例12	10%	50%	90%
於空氣下	299.54	343.97	366.49
於氮氣下	303.76	342.14	365.90

實例 13

製備含有伸丙基氯(136.0 g)且用甲苯稀釋至1公升之儲備溶液，其為1.33 M溶液。

實例 14A

Nafion®催化劑循環：1號

經由注射器將上述儲備溶液(實例13，75 mL)添加至配備有攪拌器、回流冷凝器且處於氮氣下、含有Nafion® NR50(2.0 g)之經烘箱乾燥的100 mL圓底燒瓶中。將反應混合物置放於維持於100℃下之油浴中。隨時間抽取等分試樣，於減壓下濃縮且經由NMR加以分析。在反應完成後，過濾反應混合物且用二氯甲烷(2×約50 mL)洗滌所回收之Nafion催化劑。

實例 14B

Nafion®催化劑循環：2號

將所回收之催化劑置放於配備有攪拌器且處於氮氣下之經烘箱乾燥的100 mL RB燒瓶中。經由注射器將上述儲備溶液(75 mL)添加至此物質中。將反應混合物置放於維持於100°C下之油浴中。隨時間抽取等分試樣，於減壓下濃縮且經由NMR加以分析。在反應完成後，過濾反應混合物且用二氯甲烷(2×約50 mL)洗滌所回收之Nafion®催化劑。

實例14C-L**Nafion®催化劑循環3-12**

對於連續循環號遵循上述2號程序且經由Proton NMR分析物質，將其結果列表於下表中：

實例	循環號	時間 (小時)	轉化率 (%)	計算分子量
14A	1	22	100	2147
14B	2	70.5	100	2455
14C	3	22	100	3255
14D	4	22	100	4026
14E	5	22	100	4732
14F	6	22	100	3383
14G	7	72	100	2840
14H	8	22	22	4232
14I	9	22	100	3467
14J	10	22	100	3259
14K	11	22	100	4840
14L	12	72	100	3409

五、中文發明摘要：

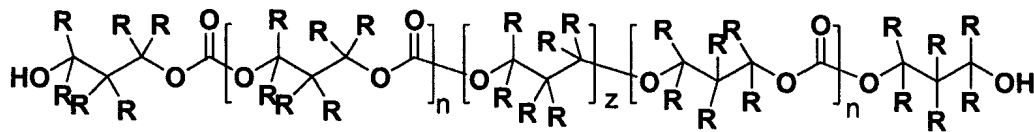
本發明係關於製備未經取代或經 R 取代之聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇之組合物及方法。該等方法使用酸性離子交換樹脂且包括溶劑。

六、英文發明摘要：

This invention relates to compositions of and processes for producing an unsubstituted or R-substituted poly(trimethylene glycol carbonate trimethylene glycol ether) diol. The processes use acidic ion exchange resins and include solvents.

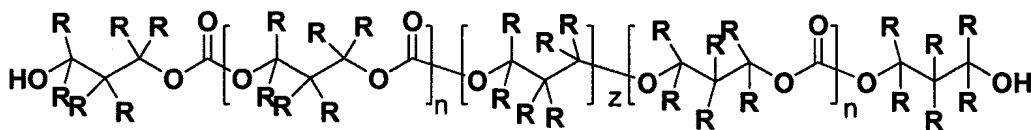
十、申請專利範圍：

1. 一種具有以下結構之聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇寡聚物：



其中 z 為約 1 至 10 之整數； n 為約 2 至 100 之整數；且各 R 取代基係獨立地選自由 H 、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 環烷基、 C_5 - C_{25} 芳基、 C_6 - C_{20} 烷芳基及 C_6 - C_{20} 芳基烷基組成之群；且其中各 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。

2. 如請求項 1 之聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇寡聚物，其中各 R 取代基為 H 。
3. 如請求項 1 之聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇寡聚物，其中 z 為約 1 至 7 且 n 為約 2 至 50。
4. 一種製造具有以下結構之聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇寡聚物之方法：



其中 z 為約 1 至 10 之整數； n 為約 2 至 100 之整數；且各 R 取代基係獨立地選自由 H 、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 環烷基、 C_5 - C_{25} 芳基、 C_6 - C_{20} 烷芳基及 C_6 - C_{20} 芳基烷基組成之群；且其中各 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；

該方法包含：在溶劑存在下於約 30°C 至 250°C 之溫度下

使伸丙基碳酸酯或經R取代之伸丙基碳酸酯與酸性離子交換樹脂催化劑接觸以形成包含聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇寡聚物組合物之混合物。

5. 如請求項4之方法，其中該溶劑與該伸丙基碳酸酯及該溶劑大體上不起反應。
6. 如請求項5之方法，其中該非反應性溶劑為甲苯或己烷。
7. 如請求項4之方法，其中該酸性離子交換樹脂催化劑為包含與二乙烯基苯交聯之聚(苯乙烯磺酸)之離子交換樹脂。
8. 如請求項4之方法，其中該酸性離子交換樹脂催化劑係選自由四氟乙烯/全氟(4-甲基-3,6-二氧雜-7-辛烯-1-磺酸)共聚物組成之群。
9. 如請求項4之方法，其中該固體酸催化劑為四氟乙烯/全氟(4-甲基-3,6-二氧雜-7-辛烯-1-磺酸)共聚物。
10. 如請求項4之方法，其進一步包含分離該聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇寡聚物組合物。
11. 一種聚(丙二醇碳酸酯丙二醇醚)二醇寡聚物，其係藉由如請求項4之方法製造。

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：

