



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201026747 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：098136511

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl. :

C08G65/48 (2006.01)

C08G65/46 (2006.01)

C07C217/42 (2006.01)

C07C213/02 (2006.01)

C07C213/10 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/23

美國

12/342,334

(71)申請人：杜邦股份有限公司(美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)

美國

(72)發明人：齊凱 QI, KAI (CN)；桑卡拉 哈瑞 巴布 SUNKARA, HARI BABU (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 37 頁

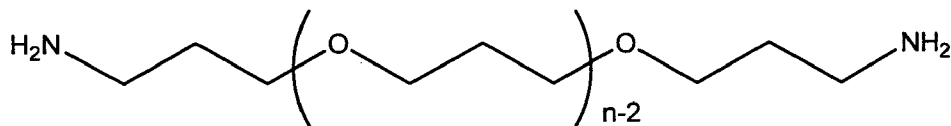
(54)名稱

線性胺官能化之聚(伸丙基醚)組合物

LINEAR AMINE FUNCTIONALIZED POLY(TRIMETHYLENE ETHER) COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明相關於線型胺功能化之聚(伸丙基醚)組合物，以及製備這些組合物的方法。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201026747 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：098136511

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl. :

C08G65/48 (2006.01)

C08G65/46 (2006.01)

C07C217/42 (2006.01)

C07C213/02 (2006.01)

C07C213/10 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/23

美國

12/342,334

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)

美國

(72)發明人：齊凱 QI, KAI (CN)；桑卡拉 哈瑞 巴布 SUNKARA, HARI BABU (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 37 頁

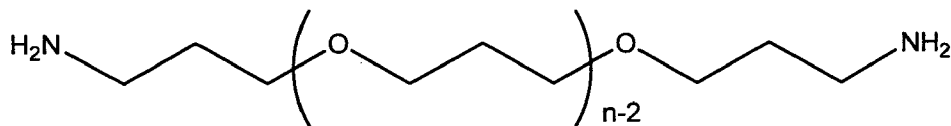
(54)名稱

線性胺官能化之聚(伸丙基醚)組合物

LINEAR AMINE FUNCTIONALIZED POLY(TRIMETHYLENE ETHER) COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明相關於線型胺功能化之聚(伸丙基醚)組合物，以及製備這些組合物的方法。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於經線性胺功能化之聚(伸丙基醚)組合物，以及製造該組合物之方法。

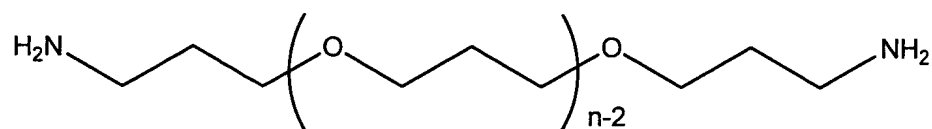
【先前技術】

聚(伸丙基醚)二醇在熱塑性彈性體中被廣泛使用作為中間體。美國專利第3,236,895號中揭露在雷尼鎳催化劑存在下，使用聚醚乙二醇與氨和氫製造聚醚多胺的方法。聚(乙二醇)衍生物也被J. Milton Harris報導(J. Macromolecular Science Reviews in Macromolecular Chemistry, 1985, vol C-25, No. 3, P325-373)。

聚(伸丙基醚)胺具有用於多種應用，例如聚氨酯脲聚合物之鏈伸長劑、環氧樹脂之固化劑、聚氨酯塗料、製造聚胺之組成、製備多元醇之起始物或保健品添加劑。

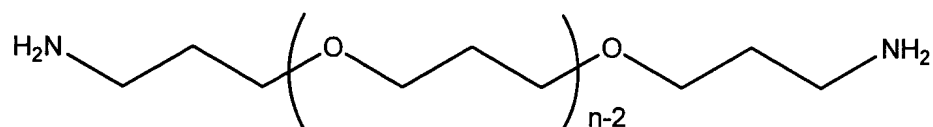
【發明內容】

本發明的一個面向是下式之聚(伸丙基醚)二胺化合物



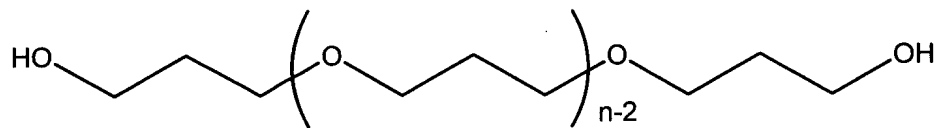
其中n為4到170，較佳為4到100。

本發明的另一面向是製造下式之聚(伸丙基醚)二胺之方法



其中n為4到170，較佳為4到100，包括：

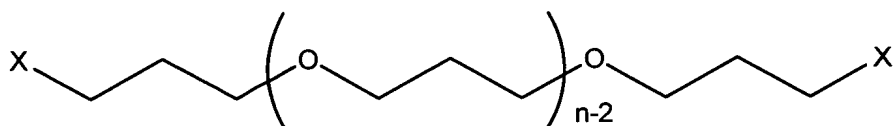
a)使下式之聚(伸丙基醚)二醇



與亞硫醯鹵及視需要的二甲基甲醯胺，視需要的溶劑存在中，在溫度低於約25°C，接觸以形成反應混合物；

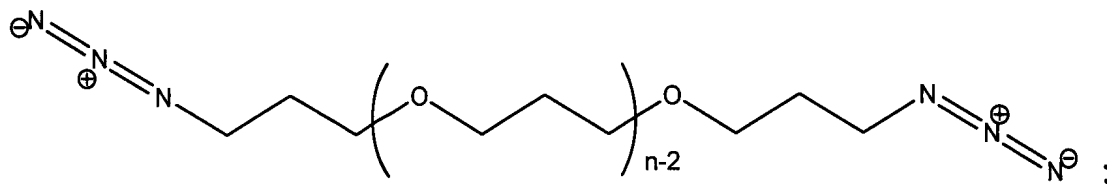
b)提高反應混合物的溫度至50到150°C，並且使此反應混合物於提高的溫度維持約2至24小時；

c)形成下式之聚(伸丙基醚)鹵化物



其中X為氯或溴；

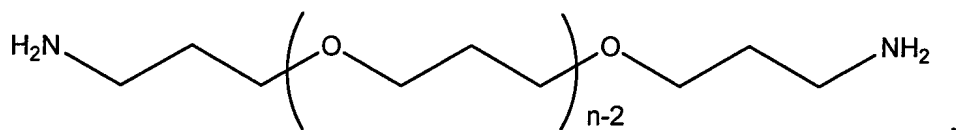
d)在溶劑存在中，溫度於25至200°C，合併聚(伸丙基醚)鹵化物與1到10莫耳當量的鹼金屬疊氮化物，以形成下式之聚(伸丙基醚)疊氮化物



以及

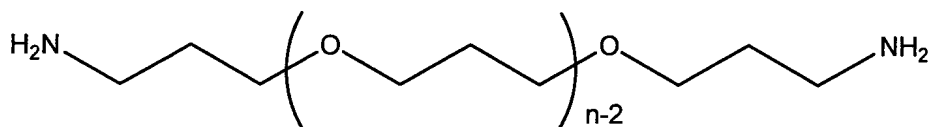
e)在溶劑或溶劑混合物中，壓力約15至500 psi，溫度於25至200°C，使聚(伸丙基醚)疊氮化物與還原劑接觸，或在氫

氣中與催化量的催化劑接觸，形成下述結構之聚(伸丙基醚)胺。



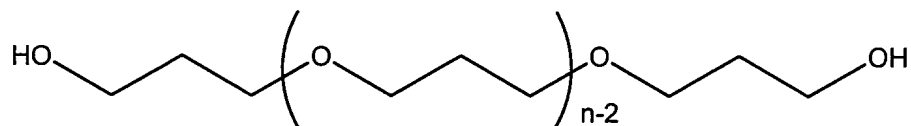
其中n為4到170，較佳為4到100。

本發明另一方面是製造下式之聚(伸丙基醚)二胺之方法

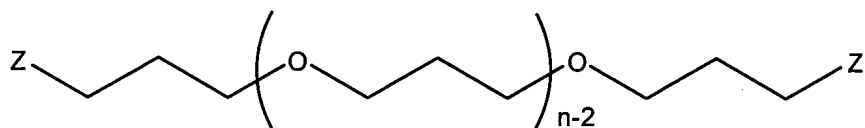


包括：

a)提供下式之具有鏈末端羥基之聚(伸丙基醚)二醇，



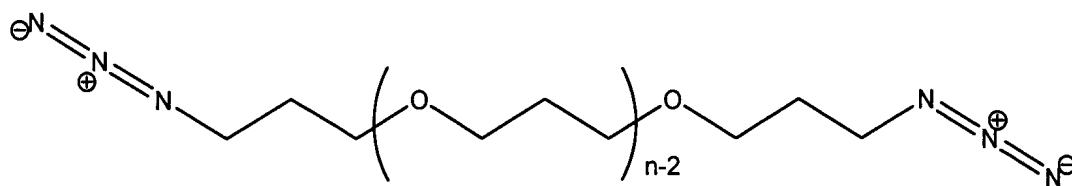
以及轉換此聚(伸丙基醚)二醇之鏈末端羥基以形成下式之化合物，



其中Z係選自由甲磺酸根(-OMs)、甲苯磺酸根(-OTs)、對硝基苯磺酸根(-ONs)、對溴苯磺酸根(-OBs)、三氟甲磺酸根(-OTf)、九氟丁基磺酸根、三氟乙基磺酸根、碘化物(-I)所成群組；

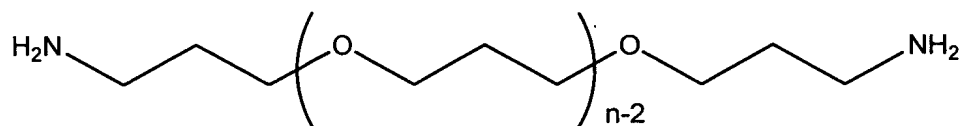
b)在溶劑存在中，溫度於25至200°C，合併步驟a)之化合物

與1到10莫耳當量的鹼金屬疊氮化物，以形成下式之聚(伸丙基醚)疊氮化物



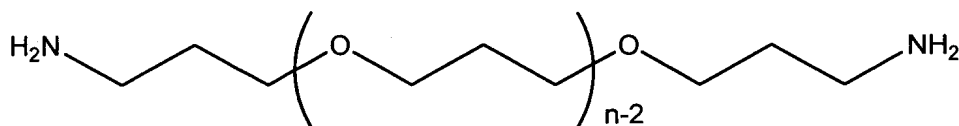
以及

c)在溶劑或混合溶劑中，壓力約15至500 psi，溫度於25至200°C，使此聚(伸丙基醚)疊氮化物與還原劑接觸，或在氫氣中與催化量的催化劑接觸，以形成下述結構之聚(伸丙基醚)胺。



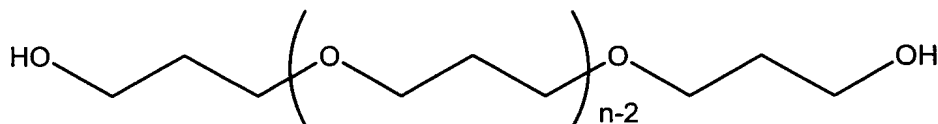
其中n為4到170，較佳為4到100。

本發明的另一面向是製造下式之聚(伸丙基醚)二胺之方法



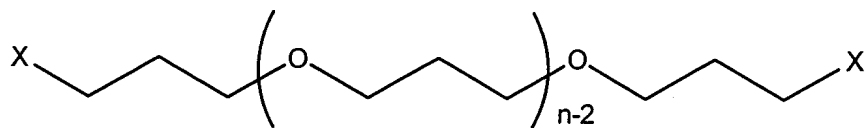
包括：

a)使下式之聚(伸丙基醚)二醇



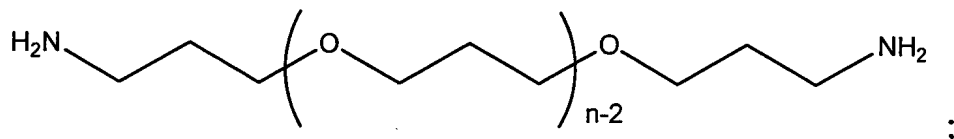
視需要之催化量的二甲基甲醯胺(DMF)，視需要的溶劑存在在中，在溫度低於約25°C，與亞硫醯鹵接觸以形成反應混合物；

b)提高反應混合物的溫度至50到150°C，並且使此反應混合物於提高的溫度中維持約2至24小時，以形成下式之聚(伸丙基醚)鹵化物：



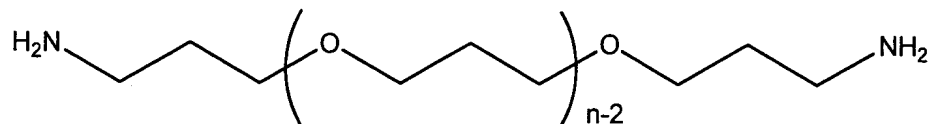
其中X為氯或溴；

c)在壓力為15至500 psi，溫度於25至150°C，使此聚(伸丙基醚)鹵化物與無水氨接觸，或與氨水和合適溶劑之混合物接觸，以形成下式之聚(伸丙基醚)二胺



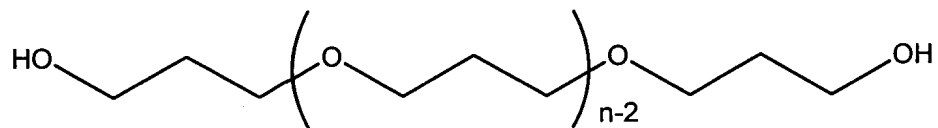
其中n為4到170，較佳為4到100。

本發明另一面向是製下式之造聚(伸丙基醚)二胺之方法

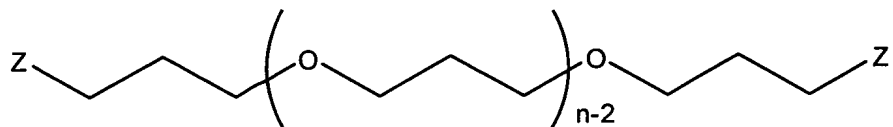


包括：

a)轉換下式之聚(伸丙基醚)二醇

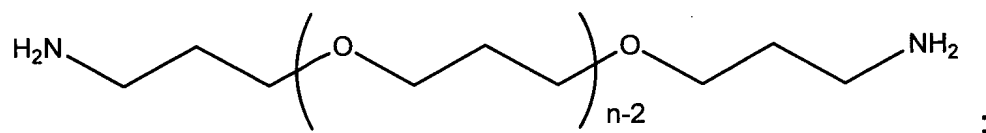


為下式之化合物



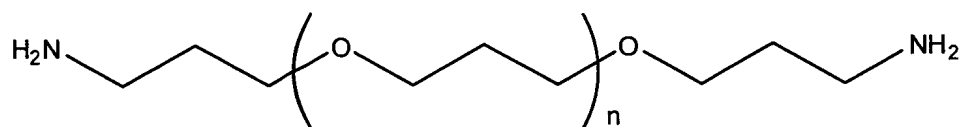
其中Z係選自甲磺酸根(-OMs)、甲苯磺酸根(-OTs)、對硝基苯磺酸根(-ONs)、對溴苯磺酸根(-OBs)、三氟甲磺酸根(-OTf)、九氟丁基磺酸根、三氟乙基磺酸根、碘化物(-I)所成群組；

b)在壓力約15至500 psi，溫度於25至150°C，合併步驟a)之化合物與無水氨或氨水和合適溶劑之混合物，以形成下式之聚(伸丙基醚)二胺



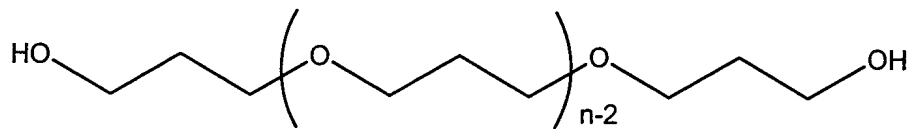
其中n為4到170，較佳為4到100。

本發明的另一面向是製造下式之聚(伸丙基醚)二胺之方法

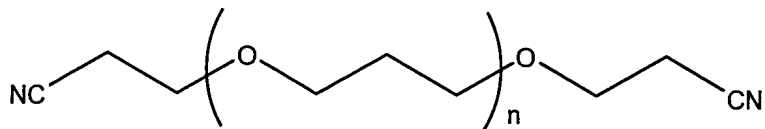


包括：

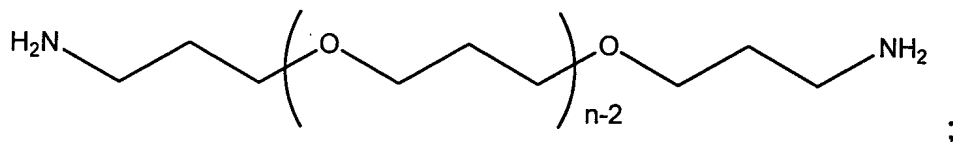
a)提供下式之聚(伸丙基醚)二醇



並且轉換其鏈端羥基以形成下式之腈終端聚(伸丙基醚)



b)在壓力為80至4000 psi，溫度於50至250°C，氫氣和催化劑的存在下，還原此腈終端聚(伸丙基醚)，以形成下式之聚(伸丙基醚)二胺。



其中n為4到170，較佳為4到100。

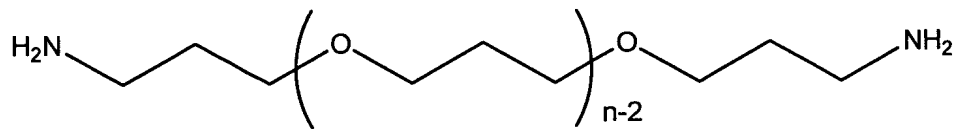
本發明所屬技術領域中具有通常知識者能由本發明之揭示及申請專利範圍而了解本發明之該等及其他面向。

【實施方式】

除非另行定義，本文所使用的所有技術和科學術語具有與本發明所屬技術領域中具有通常知識者通常理解的含義為相同的含義。當出現衝突，由本說明書，包括其定義來決定。

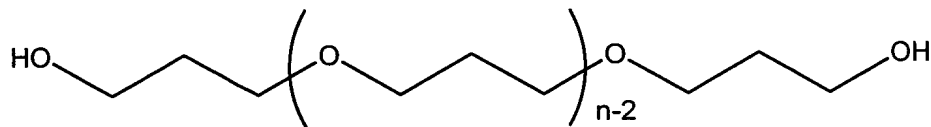
本發明係提供經線性胺功能化之聚(伸丙基醚)組合物，以及製造該等組合物之方法。

一般來說，根據本發明揭露之方法所製成之組合物已知被稱為聚(伸丙基醚)二胺，且具有下述結構



其中 n 為 4 到 170，較佳為 4 到 100。

本發明所揭露之製造聚(伸丙基醚)二胺之方法，一般由具有下述結構之聚(伸丙基醚)二醇

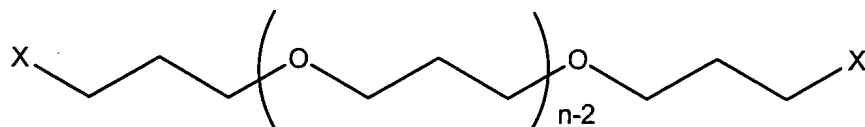


其中 n 為 4 到 170，較佳為 4 到 100，與能與二醇反應之化合物接觸開始。

除非另有說明，此處所示為重量百分比，特別是在反應物和化合物，包括與聚(伸丙基醚)二醇或由此衍生的化合物接觸之催化劑，為相對於聚(伸丙基醚)二醇化合物或衍生物之重量。

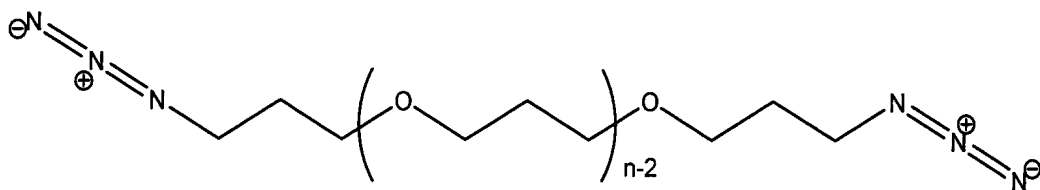
在一具體例中，純的或在可與聚(伸丙基醚)二醇相容之溶劑中，於經調控之溫度，一般為 -78°C 至室溫(例如，約 25°C) 的範圍，典型的為約 -20°C 至 10°C ，更典型為約 0°C)，聚(伸丙基醚)二醇與亞硫醯氯或亞磺醯溴反應，視需要地含有化學計算量(高達 80 重量%)，或者最好是催化量(0.01 重量%至 15 重量%，最好是 0.1 重量%至 10 重量%)之二甲基甲醯胺，以形成反應混合物。合適之相容溶劑包括甲苯、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙醚、乙醇、甲醇、丙酮、二噁烷、四氫呋喃己烷和環己烷。溶劑的選擇為一部分取決於聚(伸丙基醚)二醇之分子量。極性溶劑，如醇、酯和醚，一般適用於低分子量聚合物，而脂肪烴溶劑，如戊

烷、石油醚和己烷，一般適用於較高分子量聚合物。然後反應混合物之溫度升高至溫度50至150°C，一般為50至100°C，並維持此升高之溫度約2至約24小時並持續攪拌，從而形成二鹵化物化合物，具有結構



其中X為氯或溴，其係衍生自與聚(伸丙基醚)二醇所反應之亞硫醯基化合物。

所得之聚(伸丙基醚)鹵化物接著與適量的鹼金屬疊氮化物合併，如疊氮化鈉，在二甲基甲醯胺溶劑及高溫下，一般為25到200°C，更典型為50至150°C)，取決於溶劑選擇，溫度和催化劑，無論是在大氣壓力或15到150 psi的壓力，使鹵化物官能基轉換為疊氮官能基，形成下述結構之聚(伸丙基醚)疊氮化物

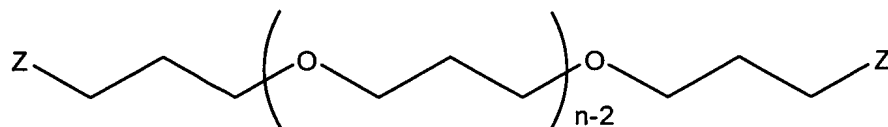


鹼金屬疊氮化物的較佳量為1至10莫耳當量的鹵化物官能基。可使用於這種反應之其他溶劑，較佳是極性溶劑，例如，水、丙酮、甲醇、異丙醇、N,N'-二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基亞砜(DMSO)、N,N'-二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)及其混合物。

然後在氫氣存在下，於環境溫度或升高的溫度，一般為25°C至200°C，更典型為50°C至150°C；且於環境壓力或高

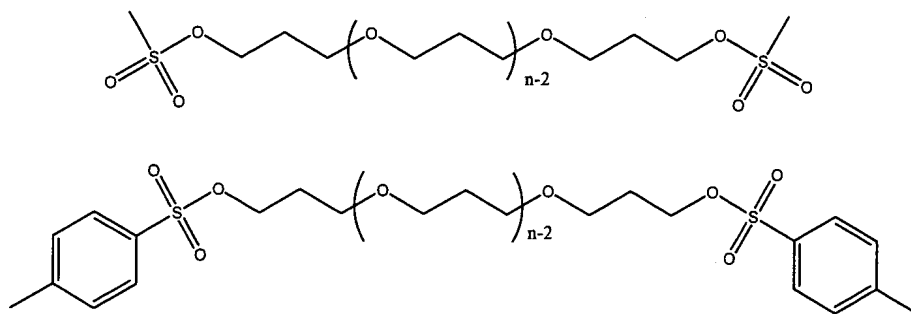
壓，典型為 15 至 500 psi，更佳為 20 至 100 psi，聚(伸丙基醚)疊氮化物曝露至催化劑(通常為 0.01 重量%至 15 重量%，較佳為 0.1 重量%至 10 重量%)，以形成聚(伸丙基醚)胺。一種適用之催化劑為鈦，10 重量%於活性碳，可由供應商取得，如：西格瑪奧瑞奇(Sigma-Aldrich)。然而，亦可使用各種催化劑，包括鈷-鎳、鈷錳、鈷硼、銅鈷、氧化鐵、鋅、雷氏鎳、在炭或氧化鋁上之銻、氫氧化銻、氧化鉑銻或在碳上之鉑等。反應條件可由熟知本領域技術之人所變化，如：溶劑、反應壓力與共催化劑的選擇。此外，亦可單獨使用其他還原劑，如：三苯膦、硼氫化鈉與鋁氫化鋰，以轉換疊氮化物為胺。

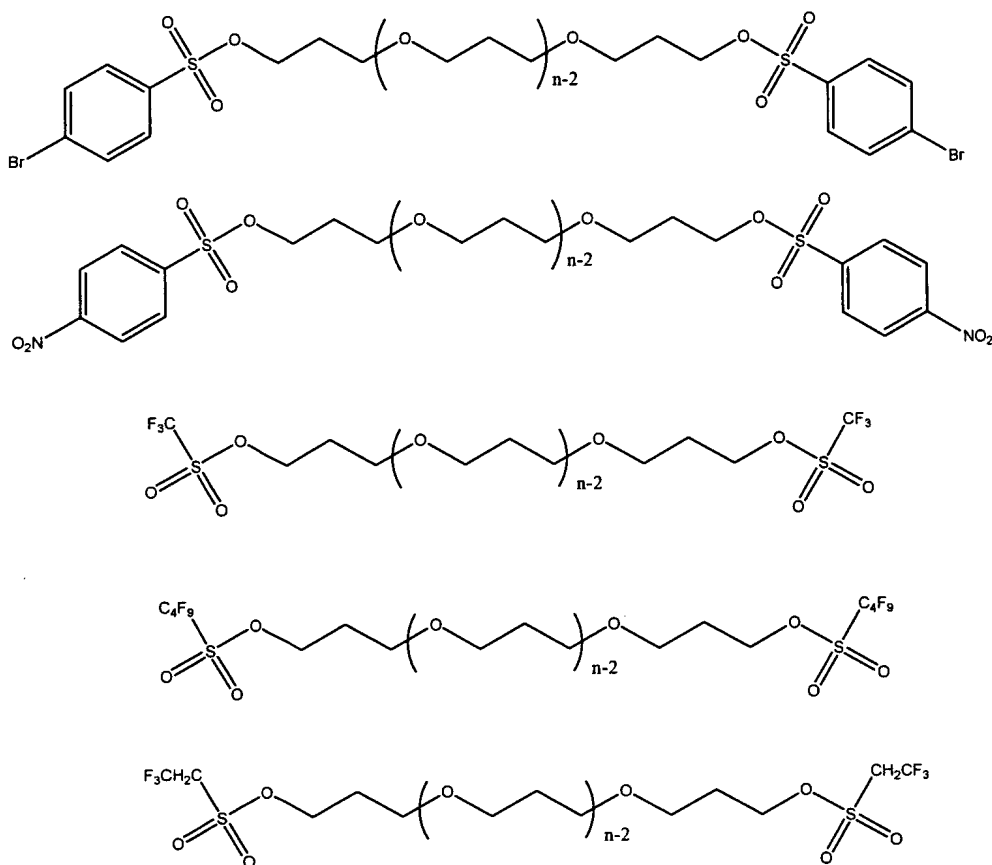
聚(伸丙基醚)二醇具有鏈末端羥基，其可反應並轉換為其他基。在某些具體例中，聚(伸丙基醚)二醇之鏈末端羥基轉換為較佳之脫離基，以用在親核取代反應。本發明中之較佳的脫離基係指相較於羥基而言為較佳之脫離基。脫離基與親核取代反應在 March's Advanced Organic Chemistry (4th Edition), by Michael B. Smith and Jerry March, John Wiley and Son's Inc.)，第 352-357 頁中已有論述。具有此較佳脫離基之化合物，包括下述式之反應酯、水合氫離子與經氟化之化合物；



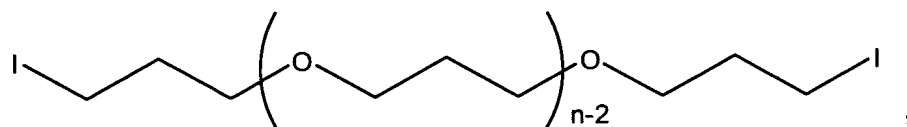
其中 Z 為例如：甲磺酸根(-OMs)、甲苯磺酸根(-OTs)、硝基苯磺酸根(-ONs)、對溴苯磺酸根(-OBs)、三氟甲磺酸根

(-OTf)、全氟丁基磺酸根、三氟乙基磺酸根、碘化物(-I)。特別地較佳脫離基包含選自以下群組：-OMs(其中Ms為甲磺醯基)、-OTs(其中Ts為甲苯磺醯基)、-ONs(其中Ns為對-硝基苯磺醯基)、-OBs(其中Bs為對-溴苯磺醯基)、-OTf(其中Tf為三氟甲磺醯基)、九氟丁基磺酸根(nonafluorobutanesulfonate)與三氟乙基磺酸根(2,2,2-trifluoroethanesulfonate)方法之一具體例中，包括在與聚(伸丙基醚)二醇相容的溶劑(如：二氯甲烷或甲苯)的存在下，溫度為0°C或更低(典型為-78°C到0°C，較佳為-20°C到0°C)，在惰性氛圍中，如氮或氬，將聚(伸丙基醚)二醇與酸之鹵化物或酐以及鹼接觸，其中之酸包含如前所述之較佳脫離基。適合之鹼包含例如無機鹼(如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸(氫)鈉與碳酸(氫)鉀)或有機鹼(如：三甲胺、三乙胺、二異丙基乙胺與吡啶)。在聚(伸丙基醚)二醇與酸鹵化物或酸酐的反應完成後，可視需要地將此反應混合物中和，例如利用稀釋的酸，如：鹽酸、醋酸、硫酸、硝酸或離子交換樹脂；接著可視需要地過濾與視需要地進一步利用溶劑萃取而純化，如：醚、二氯甲烷、氯仿或乙酸乙酯，以提供下述化學結構之聚(伸丙基醚)化合物：





具有較佳脫離基之其他化合物包含下式之碘化物(-I)



其可在極性溶劑，如：水、丙酮、甲醇、異丙醇、N,N'-二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基亞砜(DMSO)、N,N'-二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)與其混合物的存在下，由經鏈末端之氯或溴功能化之聚(伸丙基醚)化合物使用碘源，如碘化鈉或碘化鉀，進行進一步處理而製備。

上述經鏈末端碘化物官能基化之的聚(伸丙基醚)化合物亦可由聚(伸丙基醚)二醇直接碘化而製備，而將其鏈末端羥基轉換為碘基。可使用不同種類之試劑，如：BF₃-Et₂O/NaI、I₂、MgI₂、三苯膦/碘/咪唑，如哈吉波爾

84	台板
86	前方端部
88	後方端部

與胺基硼氫化鋰，其中之胺基係選自以下群組：二乙胺、二異丙胺、吡咯啉、六氫吡啶與嗎啉；選自以下群組之金屬與金屬鹽：鋅與二氯化錫，以及甲酸銨。較佳之反應溶劑為極性非質子溶劑，如：N,N'-二甲基甲醯胺或N,N'-二甲基乙醯胺，或醇溶劑，如：甲醇、乙醇與異丙醇。催化劑較佳為分散於炭或二氧化矽。在還原步驟完成後，再去除催化劑及/或其他殘留還原劑。

在另一具體例中，於溶劑的存在下，聚(伸丙基醚)二醇與亞硫醯鹵反應，視需要地含有催化劑劑量之二甲基甲醯胺，形成如前文所述之二鹵化物，接著將其溶於氨水與合適溶劑之混合物中，在高壓(15至500 psi)與高溫(25至150°C，較佳為40至100°C)，形成所欲之聚(伸丙基醚)二胺。適當溶劑較佳為一者不與氨反應之溶劑，以及能將聚(伸丙基醚)之中間產物溶解。適合之溶劑包含：醇類溶劑、極性非質子溶劑與甲苯。

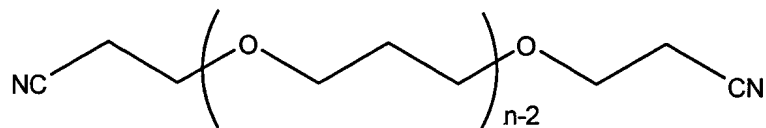
在另一具體例中，聚(伸丙基醚)二醇與亞硫醯鹵化物反應，視需要地包含化學計量，更佳為含催化劑量之二甲基甲醯胺，並如前文所述在溶劑存在下形成二鹵化物，此化合物接著曝露至無水氨，在高壓(15至500 psi)與高溫(25至150°C，較佳為40至100°C)，以形成聚(伸丙基醚)二胺。較佳之溶劑不與氨反應，且能將聚(伸丙基醚)之中間產物溶解。適合之溶劑包含：醇類溶劑、極性非質子溶劑與甲苯。

在另一具體例中，鏈末端羥基轉換為較佳之脫離基。特

別之最佳脫離基包含選自以下群組之脫離基：-OMs(其中Ms為甲磺醯基)、-OTs(其中Ts為甲苯磺醯基)、-OTf(其中Tf為三氟甲磺醯基)、三氟乙基磺酸根(2,2,2-trifluoroethanesulfonate)與-I。產物接著溶於氨水與合適溶劑之混合物中，在高壓(15至500 psi)與環境溫度或高溫(25至150°C，較佳為20至80°C)，形成所欲之聚(伸丙基醚)二胺。較佳之溶劑不會與氨反應，且能將聚(伸丙基醚)之中間產物溶解。適合之溶劑包含：醇類溶劑、極性非質子溶劑與甲苯。

在另一具體例中，聚(伸丙基醚)二醇與前文所述之較佳脫離基反應所形成之產物，在高壓(15至500 psi)與高溫(25至150°C，較佳為25至80°C)，曝露於無水氨，形成所欲之聚(伸丙基醚)二胺。較佳之溶劑不會與氨反應，且能將聚(伸丙基醚)之中間產物溶解。適合之溶劑包含：醇類溶劑、極性非質子溶劑與甲苯。

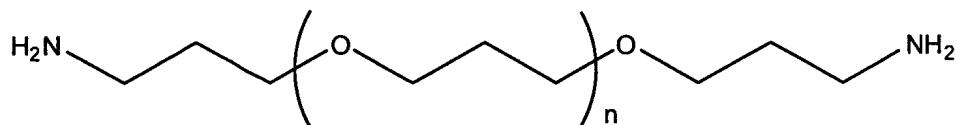
在另一具體例中，聚(伸丙基醚)二醇之鏈末端羥基可透過氰乙基化反應，將羥基轉換為腈基，形成下式之腈終端化聚(伸丙基醚)。



氰乙基化反應典型在催化劑量之鹼，如氫氧化鈉或氫氧化鉀，與百萬分之一程度之自由基抑制劑如對苯二酚單甲醚(MEHQ)與丁基化羥基甲苯(BHT)之存在下，以丙烯腈反應。哈柏(Harper)等人，以及他們所引用的參考文獻，

已揭露氰乙基化反應之方法(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed, 1979, volume 7, page 370-385)。

接著還原聚(伸丙基醚)腈基終端產物，以形成下式之聚(伸丙基醚)胺基終產物。



德貝勒豐 (de Bellefon) 等人(Catalysis Reviews, Science and Engineering, 1994, volume 36, issue 3, page 459-506) 與其引用之參考文獻中，對於將腈還原為胺之典型的反應條件已有敘述。適用此反應之溶劑包含：水、醇(如：甲醇、乙醇與異丙醇)、醚溶劑(如：四氫呋喃與二噁烷)、芳香族溶劑(如：苯與甲苯)、烴溶劑(如：己烷與辛烷)或其混合物。本反應可使用各種催化劑，包含：鈷-鎳、鈷錳、鈷硼、銅鈷、氧化鐵、雷氏鎳、在炭或氧化鋁上之銻、氫氧化銻、氧化鉑銻、鈮或在炭上之鉑等。催化劑之用量一般為0.01重量%到15重量%，較佳為0.1重量%到10重量%。反應溫度一般為從50到250°C，更典型為80到150°C。反應壓力一般為從80到4000 psi，更典型為150到1500 psi。此外，可依需要使用添加物，包含鹼、酸或酸酐，以減少二級與三級胺的形成。其例包括氫、氫氧化物、氯化氫與醋酸酐。反應條件可由熟知本領域技術之人所調整，如：溶劑、反應壓力與共催化劑的選擇。

用本文中所述方法產生的聚(伸丙基醚)二胺可由熟習該

領域之技藝人士所知之任何合宜的方法純化。具體可用的方法包括洗滌及用溶劑萃取，將該物質通過一個或多個離子交換柱，或者使用含分離膜的透析裝置將二胺以溶劑透析，或者以活性碳處理，或者為上述方法的組合。用於純化的合適溶劑為與聚(伸丙基醚)二胺相容的溶劑，例如己烷、庚烷、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯仿、異丙醇、乙醇、甲醇、乙二醇、丙二醇、水、醚、四氫呋喃、二噁烷、乙腈、丙酮、醋酸乙酯、N,N'-二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基亞砷(DMSO)、N,N'-二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)及其混合物。

本文中所述方法係使用聚(伸丙基醚)二醇(PO3G)作為起始成份以製造線性二胺部分。如本文中所使用的術語PO3G，其代表寡聚或多聚的醚二醇且其中至少50%的重複單位為伸丙基醚單位。較佳為重複單位的約75%到100%為伸丙基醚單位，更佳為約90%到100%，且最佳為約99%到100%。

較佳地製備PO3G係較佳在酸催化劑的存在下，藉由包含1,3-丙二醇的單體的聚縮作用而製備，以獲得含有-(CH₂CH₂CH₂O)-鍵聯(如伸丙基醚重複單位)的聚合物或共聚物。如上所述，至少50%的重複單位為伸丙基醚單位。1,3-丙二醇的較佳來源係透過使用可再生生物源的發酵方法。作為來自可再生能源之起始物質的說明例，對於1,3-丙二醇(PDO)的生化路徑已揭示利用產自可再生生物源(如玉米飼料)的原料。

除了伸丙基醚單位，可能存在數量較少的其他單位，如其他的聚烯烴醚重複單位。揭露的上下文中，術語『聚(伸丙基醚)二醇』包含PO3G，其產自實質上為純的1,3-丙二醇，以及那些含有多達約50重量%共聚單體的寡聚物和聚合物(包括後文所述者)。

PO3G可經由一些該領域中所熟知的方法製造，例如在專利美國專利第7161045號及美國專利第7164046號中所揭露的方法。

如上所述，除了伸丙基醚單位之外，PO3G可能包含數量較少的其他聚伸烷基醚重複單位。因此，除了1,3-丙二醇反應物之外，用以製備聚(伸丙基醚)二醇的單體能包含多達50重量%(較佳約20重量%或更少，更佳約10重量%或更少，且最佳約2重量%或更少)的共聚單體多元醇。適用於製造PO3G方法中的共聚單體多元醇包括脂肪族二醇，例如乙二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二碳二醇、3,3,4,4,5,5-六氟-1,5-戊二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇、及3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-十六氟-1,12-十二碳二醇；環脂族二醇，例如1,4-環己二醇、1,4-環己烷二甲醇及異山梨醇；以及多羥基化合物，例如甘油、三羥甲基丙烷及季戊四醇。較佳的共聚單體二醇群組係選自由乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-(羥甲基)-1,3-丙二醇、C₆-C₁₀二醇(如1,6-己二醇、1,8-辛二醇及1,10-癸二醇)及異山

梨醇以及其混合物所成群組。除了1,3-丙二醇以外，具體較佳的二醇為乙二醇，C₆-C₁₀二醇也是具體有用的。

其中一個含共聚單體的較佳PO3G為聚(伸丙基-伸乙基醚)二醇。較佳的聚(伸丙基-伸乙基醚)二醇係由50到約99莫耳%(較佳約60到約98莫耳%，更加約70到約98莫耳%)的1,3-丙二醇及多達50到約1莫耳%(較佳約40到約2莫耳%，更加約30到約2莫耳%)的乙二醇之酸催化的聚縮作用所製備。

PO3G較佳地具有Mn(數平均分子量)至少約250，更加地至少約500，最佳地至少約1000。Mn較佳地少於約10000，更佳地少於約5000，最佳地少於約2500。PO3G的摻合物也可以被使用。例如，PO3G可以包含較高及較低分子量的PO3G摻合物，其中較高分子量的PO3G較佳地具有約1000到約5000的數平均分子量，且較低分子量的PO3G較佳地具有約200到約950的數平均分子量。摻合的PO3G中的Mn較佳地將仍然在上述範圍。

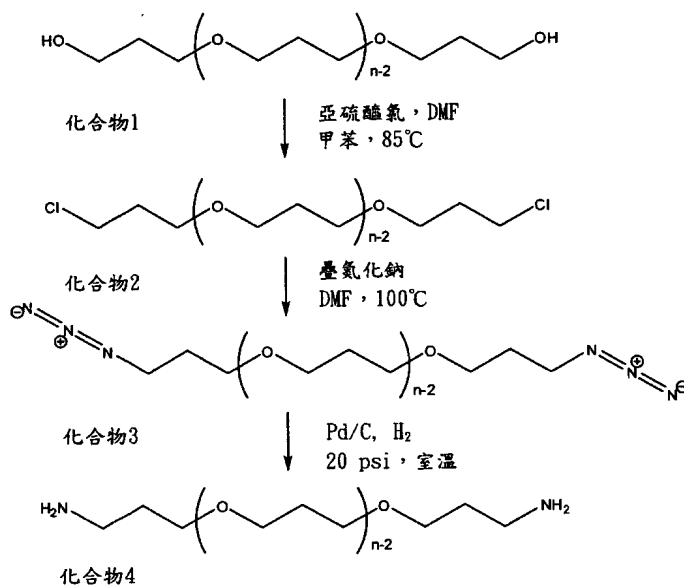
較佳的PO3G為多分散型，其具有較佳約1.0到約2.2的多分散性(即Mw/Mn)，更佳約1.2到約2.2，最佳約1.5到約2.1。使用PO3G的摻合物可調整多分散性。

本文中所揭露的經功能化之多胺適用於各種應用，包括作為聚胺甲酸酯尿素聚合物的鏈伸長劑、環氧樹脂的固化劑、聚胺甲酸酯塗料、製造聚醯胺的成份、製備多元醇的起始劑以及保健品添加劑。

實施例

在TA儀器Q2000上進行DSC的測量。樣品在氮氣下，經過加熱、冷卻及再加熱的循環，以每分鐘10°C的速率，從-90°C到100°C。在TA儀器Q500上進行TGA的測量。樣品在氮氣下，以每分鐘5°C的速率，從室溫被加熱到500°C。

實施例1：



將聚(伸丙基醚)二醇(化合物1) (50.0 g, $M_{n,NMR}=652$ g/mol, $M_{n,SEC}=699$ g/mol, PDI=1.44)溶解於甲苯(150 mL)及DMF(0.237 mL)中。將溶液混合物冷卻至0°C。在1.5小時內慢慢加入亞硫醯氯(73.1 g, 44.8 mL)的甲苯(50 mL)溶液至其中。混合物被允許在0°C攪拌1小時，在環境溫度(約25°C)攪拌30分鐘，並且在85°C攪拌3小時。真空移除過量的亞硫醯氯。將該粗製品重新懸浮於帶有中性氧化鋁的二氯甲烷(150 mL)中，過濾並濃縮以取得化合物2(49.0 g)：
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) d 3.63 (t, $J=6.5$ Hz, 4H), 3.54 (t, $J=6.1$ Hz, 4H), 3.48 (m, ~34H), 2.01 (quint, $J=6.2$ Hz, 4H), 1.82 (m, ~17H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) d 68.62,

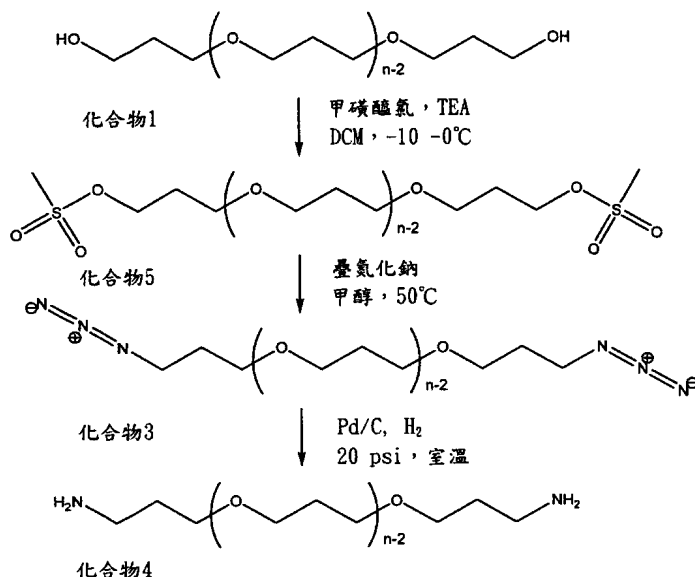
68.53, 68.37, 67.80, 42.60, 33.44, 30.78, 30.73; IR: 2804 - 2949, 1489, 1452, 1375, 1300, 1256, 1117, 927, 660 cm^{-1} ; SEC: $M_n=684$ g/mol, PDI=1.41; IV: 0.043 mL/g; T_g : -86°C ; T_c : -50°C ; T_m : $-7, 4^\circ\text{C}$; T_{50} : 204°C 。(基於TGA數據，重量損失50%的溫度)。在TA儀器Q2000上進行DSC的測量。樣品在氮氣下，經過加熱、冷卻及再加熱的循環，以每分鐘 10°C 的速率，從 -90°C 到 100°C 。在TA儀器Q500上進行TGA的測量。樣品在氮氣下，以每分鐘 5°C 的速率，從室溫加熱到 500°C 。

將化合物2 (40.0 g)溶解於DMF (200 mL)中，接著添加疊氮化鈉(30.2 g)。在氮氣下將反應混合物加熱至 100°C ，4小時。過濾反應混合物並將濾液濃縮以取得化合物3的定量產量： ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) d 3.39 (m, ~42H), 1.75 (quint, $J=6.5$ Hz, 4H), 1.69 (m, ~17H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) d 67.52, 67.43, 67.39, 67.27, 48.34, 30.34, 29.98, 28.97; IR: 3518 (DMF), 2803-2949, 2096, 2063 (DMF), 1665 (DMF), 1489, 1446, 1373, 1280, 1115, 941, 779 cm^{-1} ; SEC: $M_n=701$ g/mol, PDI=1.38。

化合物3(4.0 g)的乙醇(10 mL)溶液加入至壓力容器(100 mL)中，接著加入鈀(10重量%在活性碳，0.24 g)。將反應混合物放置在氮氣(20 psi)下環境溫度(約 25°C)中隔夜。過濾並濃縮反應混合物以提供化合物4： ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) d 3.38 (m, ~42H), 2.57 (t, $J=6.8$ Hz, 4H), 1.69 (m, ~20H), 1.55 (t, $J=6.7$ Hz, 4H); IR: 3580 (DMF), 3392,

3318, 2804 - 2947, 2056 (DMF), 1682 (DMF), 1627, 1489, 1445, 1371, 1328, 1256, 1115, 933, 771 cm^{-1} ; SEC: $M_n=701$ g/mol, PDI=1.38。

實施例 2：



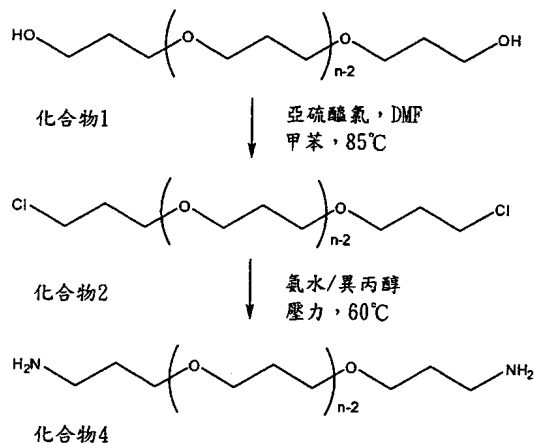
將聚(伸丙基醚)二醇(化合物1) (80.0 g)與三乙胺(50.8 mL)及二氯甲烷(DCM) (800 mL)合併。在氮氣下，將反應混合物邊攪拌邊冷卻至 -10°C 。將甲磺醯氯(23.7 mL)的DCM (400 mL)溶液慢慢地加至其中。40分鐘後，過濾反應混合物並將濾液以稀釋的HCl (0.5 M)洗滌。合併之有機層以碳酸氫鈉溶液(8 wt.%)、去離子水清洗，用 MgSO_4 乾燥，過濾並濃縮以提供化合物5 (90.9 g)： ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) d 4.33 (t, $J=6.3$ Hz, 4H), 3.52 (t, $J=5.9$ Hz, 4H), 3.48 (m, $\sim 36\text{H}$), 3.00 (s, 6H), 2.00 (quint, $J=6.1$ Hz, 4H), 1.82 (m, $\sim 18\text{H}$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz) d 68.60, 68.28, 68.24, 68.06, 66.46, 37.60, 30.52, 30.43, 29.94; IR: 2810 - 2957, 1487, 1445, 1358, 1265, 1177, 1115, 980, 951,

845, 530 cm^{-1} 。

將化合物 5 (10.0 g) 溶解在甲醇 (40 mL) 中，接著添加疊氮化鈉 (4.83 g)。在氮氣下，將反應混合物加熱至 50 到 55°C，36 小時。過濾反應混合物並將濾液濃縮以取得化合物 3 (9.2 g)： ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) d 3.48 (m, ~42H), 3.38 (t, $J=6.7$ Hz, 4H), 1.82 (m, ~23H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz) d 68.08, 68.00, 67.83, 67.47, 30.22, 30.16, 29.62; IR: 2804 - 2949, 2099, 1486, 1439, 1373, 1304, 1265, 1117, 943, 777 cm^{-1} ; SEC: $M_n=675$ g/mol, PDI=1.44; T_g : $<-100^\circ\text{C}$; T_c : -63°C ; T_m : $-9, 5^\circ\text{C}$; T_{50} : 354°C 。

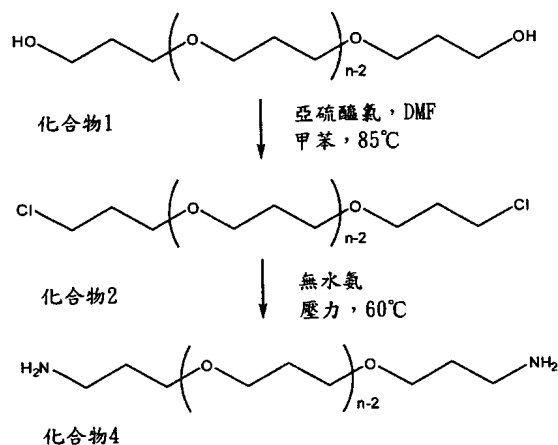
化合物 3 於實施例 1 的相似條件下轉換成化合物 4： ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) d 3.48 (m, ~42H), 2.79 (t, $J=6.8$ Hz, 4H), 1.82 (m, ~19H), 1.71 (quint, $J=1.71$ Hz, 4H), 1.19 (br s, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz) d 69.42, 68.29, 67.96, 39.82, 33.73, 30.36, 30.22; IR: 3397, 3337, 2806-2947, 1628, 1487, 1485, 1444, 1373, 1117, 934, 835 cm^{-1} ; T_g : -83°C ; T_c : -48°C ; T_m : $-5, 7, 10^\circ\text{C}$; T_{50} : 345°C 。

實施例 3



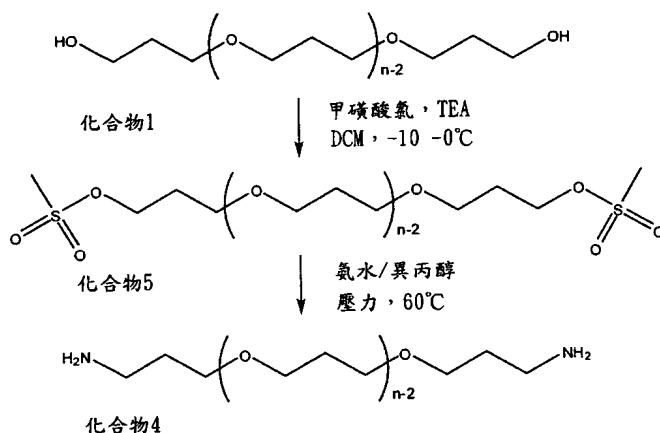
化合物2溶於氨水/異丙醇之混合物中。此反應混合物置於壓力容器中，並加熱至60°C。當反應完成後，溶劑與試劑於真空狀態下移除。在離子交換樹脂或透析處理後，製備成游離胺型式的化合物4。

實施例4



化合物2與無水氨合併於密封的壓力容器。反應混合物加熱到60°C。此原料溶解在水及異丙醇的混合物中，接著以離子交換樹脂或透析處理後，產生游離胺型式的化合物4。

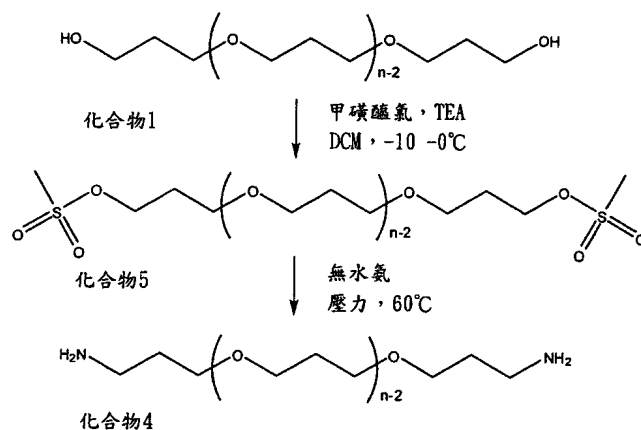
實施例5



化合物5溶解於氨水/異丙醇的混合物中。此反應混合物置於壓力容器中，並加熱至60°C。當反應完成後，溶劑與

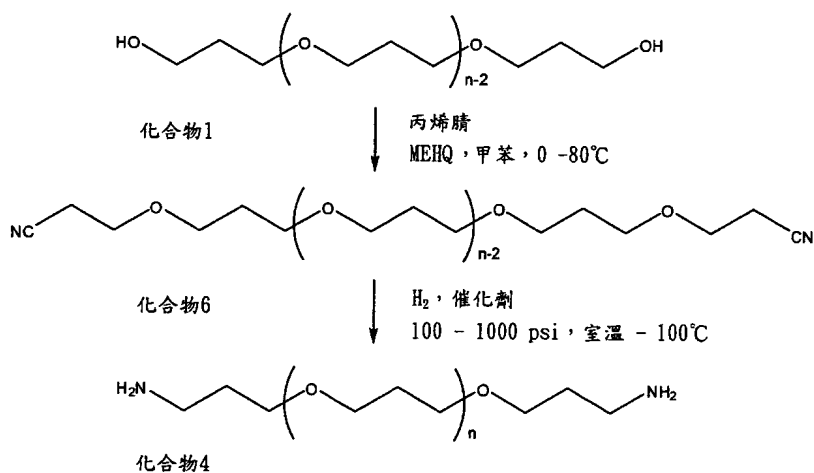
試劑於真空狀態下移除。在離子交換樹脂或透析處理後，製備成游離胺型式的化合物4。

實施例6



化合物5與無水氨合併於密封的壓力容器。反應混合物加熱到60°C。此原料溶解在水及異丙醇的混合物中，接著以離子交換樹脂或透析處理後，產生游離胺型式的化合物4。

實施例7



化合物1於適當的溶劑如甲苯、二噁烷或四氫呋喃中，合併催化劑量的氫氧化鈉以及自由基抑制劑對苯二酚單甲醚(MEHQ)，(10至100 ppm)。慢慢加入丙烯腈(化合物1之

OH基團2至10當量)於混合溶液中，並適當的冷卻至0至20°C，以避免由於此放熱反應的造成的過熱。此反應混合物加熱到30至80°C完成轉換。然後反應混合物冷卻至室溫並滴加乙酸猝滅。溶劑以及未反應的丙烯腈於真空蒸發，而反應混合物則在二氯甲烷和水中分層。有機層經過水清洗、烘乾以及濃縮後，獲得化合物6。化合物6原料可視需要的在還原步驟前進一步純化。

化合物6溶解於氫飽和的甲醇中，接下來加入催化量的雷尼鎳。此溶液混合物置於氫(150 psi)中於室溫過夜。過濾催化劑後，反應混合物經濃縮而得到化合物4。

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：98136511

※申請日：98.10.28

※IPC 分類：C07B 65/48 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

經線性胺功能化之聚(伸丙基醚)組合物

C07B 65/46 (2006.01)

C07C 217/42 (2006.01)

LINEAR AMINE FUNCTIONALIZED POLY(TRIMETHYLENE ETHER)

COMPOSITIONS

C07C 213/2 (2006.01)

C07C 213/10 (2006.01)

二、中文發明摘要：

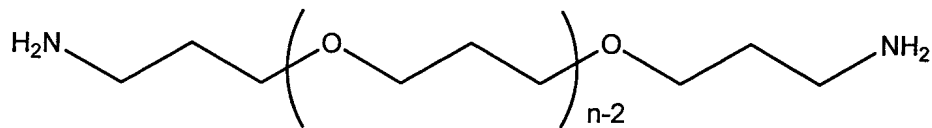
本發明相關於線型胺功能化之聚(伸丙基醚)組合物，以及製備這些組合物的方法。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to linear amine-functionalized poly(trimethylene ether) compositions, and processes to produce these compositions.

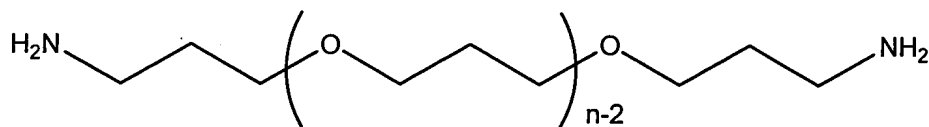
七、申請專利範圍：

1. 一種具有下式之聚(伸丙基醚)二胺



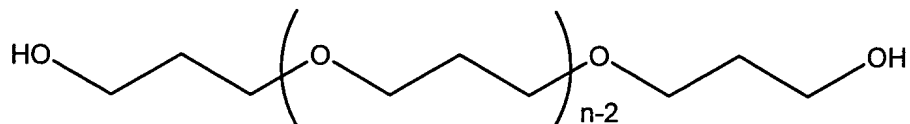
其中 n 為 4 至 170。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚(伸丙基醚)二胺，其中該聚(伸丙基醚)胺是由生物衍生之 1,3-丙烷二醇之聚縮合作用所產生的聚(伸丙基醚)二醇所形成的。
3. 一製備下式之聚(伸丙基醚)二胺的方法



包括：

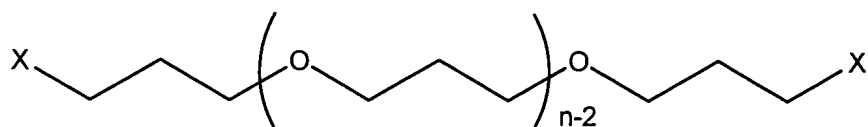
- a) 將下式的聚(伸丙基醚)二醇



視需要的利用二甲基甲醯胺，使需要的於溶劑中，於低於 25°C 的溫度，與亞硫醯鹵接觸，以形成反應混合物；

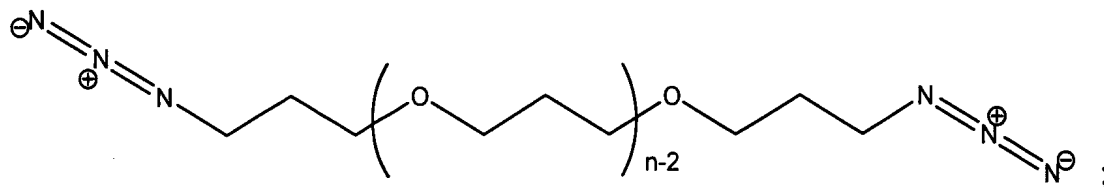
b) 將該反應混合物溫度升高為 50 至 150°C，並將該反應混合物保持於升高的溫度中約 2 至 24 小時；

c) 形成下式之聚(伸丙基醚)鹵化物



其中X為氯或溴；

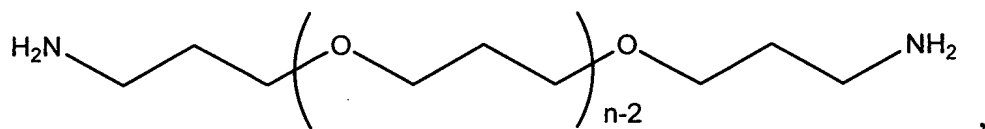
d)於溶劑存在下，於溫度25至200°C，將聚(伸丙基醚)與1至10莫耳當量的鹼金屬疊氮化物合併，形成下式之聚(伸丙基醚)疊氮化物



以及

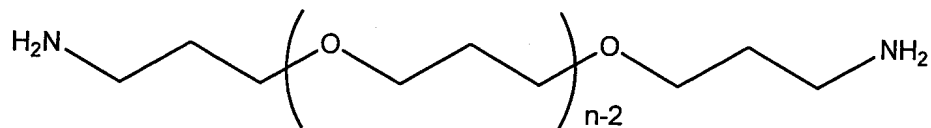
e)在溶劑或溶劑混合物中，壓力為約15至500 psi且溫度約25至200°C，將該聚(伸丙基醚)疊氮化物與還原劑接觸，

或於氫氣下與催化量的催化劑接觸，以形成下述結構之聚(伸丙基醚)胺



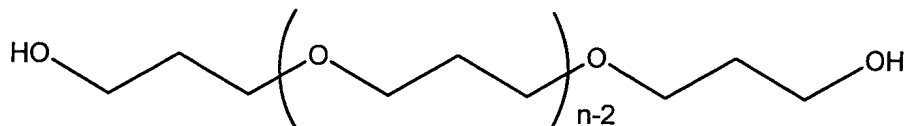
其中n為4至170。

4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中步驟(a)的溶劑為甲苯；其中步驟(d)的疊氮化物為疊氮化鈉，且步驟(d)的溶劑可選自二甲基甲醯胺、甲醇、乙醇或異丙醇。
5. 如申請專利範圍第3項之方法，其中步驟(e)之催化劑為鈮/碳。
6. 一種製備下式之聚(伸丙基醚)二胺的方法，

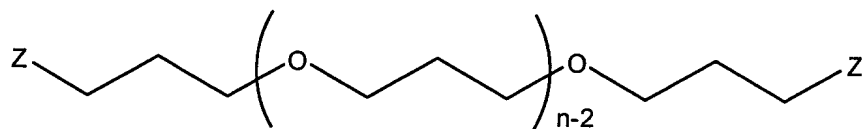


包括：

a) 將下式之聚(伸丙基醚)二醇的鏈末端羥基

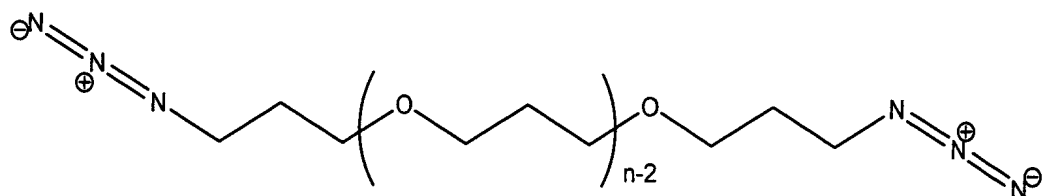


轉換為脫離基團以形成下式之化合物



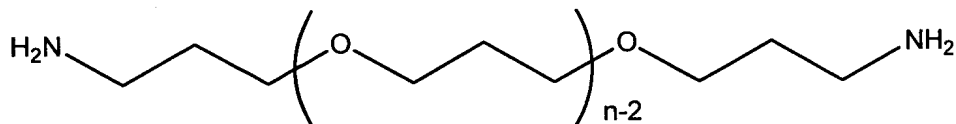
其中 Z 選自由甲磺酸根 (-OMs)、甲苯磺酸根 (-OTs)、對硝基苯磺酸根 (-ONs)、對溴苯磺酸根 (-OBs)、三氟甲磺酸根 (-OTf)、九氟丁基磺酸根、三氟乙基磺酸根、碘化物 (-I) 所成群組，

b) 於溶劑存在下，於溫度 25 至 200°C，將步驟 a) 的化合物與 1 之 10 莫耳當量的鹼金屬疊氮化物合併，以形成下式之聚(伸丙基醚)疊氮化物



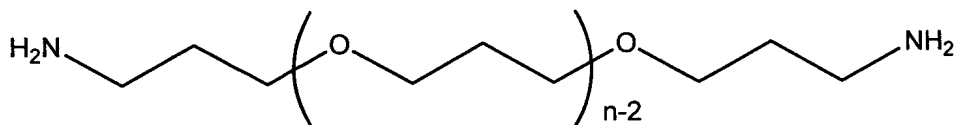
以及

c) 在溶劑或溶劑混合物中，壓力為約15至500 psi且溫度約20至200°C，將該聚(伸丙基醚)疊氮化物與還原劑，或於氫氣下與催化量的催化劑接觸，以形成下述結構之聚(伸丙基醚)胺，



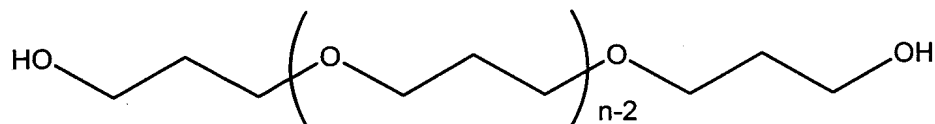
其中n為4至170。

7. 一種製備下式之聚(伸丙基醚)二胺的方法，



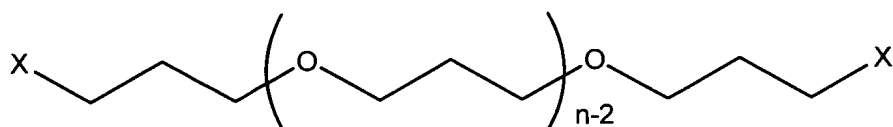
包括：

a) 將下式之聚(伸丙基醚)二醇



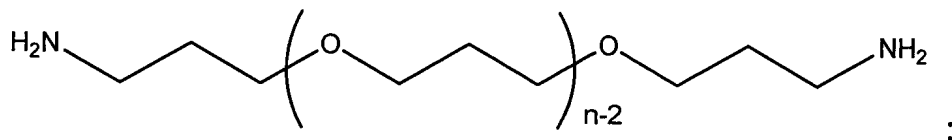
視需要之催化量的二甲基甲醯胺(DMF)，視需要的溶劑存在中，在溫度低於約25°C，與亞硫醯鹵接觸以形成反應混合物；

b) 提高反應混合物的溫度至50到150°C，並且使此反應混合物於提高的溫度中維持約2至24小時，以形成下式之聚(伸丙基醚)鹵化物：



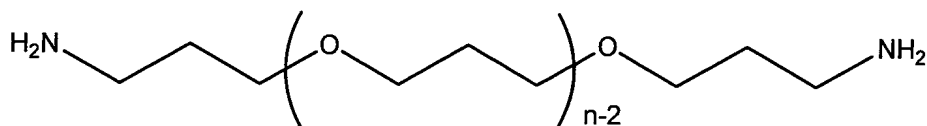
其中X為氯或溴；

c)在壓力為15至500 psi，溫度於25至150°C，使此聚(伸丙基醚)鹵化物與無水氨接觸，或與氨水和合適溶劑之混合物接觸，以形成下式之聚(伸丙基醚)二胺



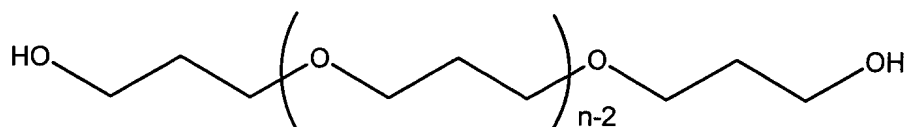
其中n為4到170。

8. 一種製備下式之聚(伸丙基醚)二胺的方法，

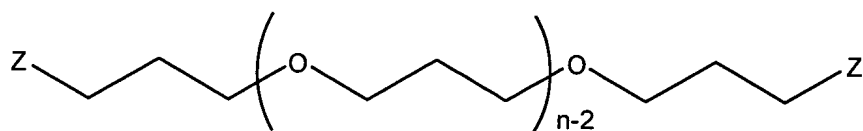


包括：

a)下式之聚(伸丙基醚)二醇的鏈末端羥基，

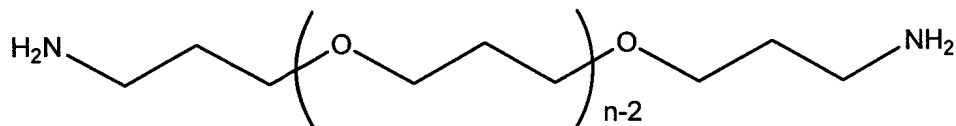


轉換為較佳脫離基團以形成下式之化合物，



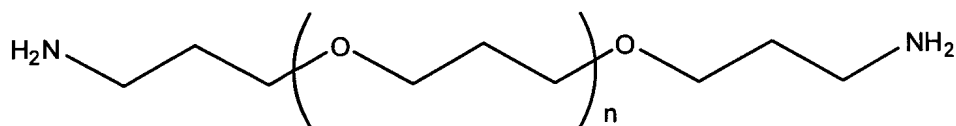
其中Z選自由甲磺酸根(-OMs)、甲苯磺酸根(-OTs)、對硝基苯磺酸根(-ONs)、對溴苯磺酸根(-OBs)、三氟甲磺酸根(-OTf)、九氟丁基磺酸根、三氟乙基磺酸根、碘化物(-I)所成群組，

b) 於壓力約 15 至 500 psi 且溫度約 25 至 150°C，步驟 (a) 的化合物與無水氨或氨水與溶劑之混合物合併，形成下述結構之聚(伸丙基醚)二胺



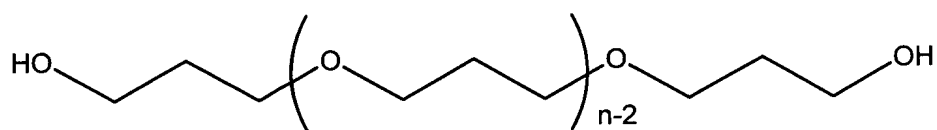
其中 n 為 4 至 170。

9. 一種製備下式之聚(伸丙基醚)二胺的方法，

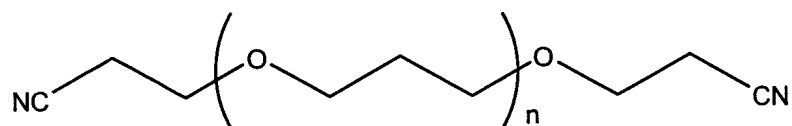


包含：

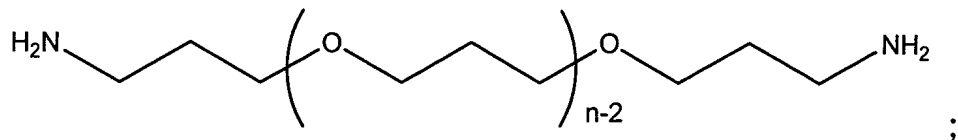
a) 下式之聚(伸丙基醚)二醇的鏈末端羥基



轉換為腈基以形成下式之腈終端化之聚(伸丙基醚)



b) 於氫氣及催化劑的存在下，壓力為 80 至 4000 psi，溫度於 50 至 250°C，還原經終端化之聚(伸丙基醚)，以形成如下式之聚(伸丙基醚)二胺



其中 n 為 4 至 170。

10. 如申請專利範圍 3 至第 9 項中任一項之方法，其中該聚(伸丙基醚)二醇為生物衍生的。
11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，更包括純化聚(伸丙基醚)二胺。
12. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中純化的方法包含選自下列所成群組的方法：
 - (a) 將聚(伸丙基醚)二胺以清洗及以溶劑萃取進行處理；
 - (b) 將聚(伸丙基醚)二胺通過一個或多個離子交換管柱進行處理；
 - (c) 將聚(伸丙基醚)二胺對溶劑藉由膜以透析進行處理；
 - (d) 將聚(伸丙基醚)二胺以活性碳進行處理；
 - (e) 將聚(伸丙基醚)二胺使用 (a) 至 (d) 的組合進行處理。

四、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：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

