

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 971175 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 971175

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
**C08G 65/20**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 21.09.1995

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 20.03.1997

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 20.03.1997

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 21.09.1995 PCT/EP1995/003651  
Internationell ansökan - International  
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

21.09.1994 DE 4433606

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • BASF Aktiengesellschaft**, 67056 Ludwigshafen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Becker, Rainer**, Bad Dürkheim, SAKSA, (DE)

**2 • Sigwart, Christoph**, Germany, SAKSA, (DE)

**3 • Hesse, Michael**, Germany, SAKSA, (DE)

**4 • Fischer, Rolf**, Heidelberg, SAKSA, (DE)

**5 • Eller, Karsten**, Germany, SAKSA, (DE)

**6 • Heilen, Gerd**, Germany, SAKSA, (DE)

**7 • Plitzko, Klaus-Dieter**, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Kolster Oy Ab**, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Menetelmä polytetrahydrofuraanin valmistamiseksi**

**Förfarande för framställning av polytetrahydrofuran**

## Menetelmä polytetrahydrofuraanin valmistamiseksi

Käsiteltävänä oleva keksintö koskee menetelmää polytetrahydrofuraanin tai  $C_{1-10}$ -monokarboksyylihappojen polytetrahydrofuraanimonoesterien valmistamiseksi polymeroimalla tetrahydrofuraani heterogeenisen katalyytin avulla yhden telogeeneistä vesi, 1,4-butaanidioli, polytetrahydrofuraani, jonka moolimassa on 200 - 700 daltonia,  $C_{1-20}$ -monokarboksyylihapon tai näiden telogeenien seosten läsnä ollessa.

Polytetrahydrofuraani (PTHF), jota myös kutsutaan polyoksibutyleeniglykoliksi, toimii välituotteena valmistettaessa polyuretaani-, polyesteri- ja polyamidielastomeerejä, joiden valmistuksessa sitä käytetään diolikomponenttina. PTHF:n liittäminen näihin polymeereihin tekee niistä pehmeitä ja joustavia ja tästä syystä PTHF:ää kutsutaan myös näiden polymeerien pehmeälohkokomponentiksi. Monokarboksyylihappojen polytetrahydrofuraanimonostereilla on käyttöä esim. pehmitteinä (US-A 4 482 411), kyllästysaineina (DE-A 2 932 216), monomeereinä (EP-A 286 454), emulgointiaineina ja dispergointiapuaineina (JP-A 138 452/1987) ja niitä käytetään lisäksi siistausaineina valmistettaessa uusiomassaa keräyspaperista (JP-A 303 190/1988).

Tetrahydrofuraanin (THF) kationisen polymeroinnin katalyyttien avulla ovat selittäneet Meerwein ja muut (Angew. Chem. 72, 927 (1960)). Tällöin katalyytteinä käytetään joko esimuodostettuja katalyyttejä tai katalyytit synnytetään in situ reaktioseoksessa. Tällöin reaktioväliaineessa synnytetään THF:n polymeroinnin käynnistäviä oksoniumioneja vahvojen Lewisin happojen kuten booritrikloridin, alumiinikloridin, tinatetrakloridin, antimonipentakloridin, rauta(III)kloridin tai fosforipentafluoridin avulla tai vahvoilla Brönstedin hapoilla kuten perkloorihapolla, tetrafluoriboorihapolla, fluorisulfonihapolla, kloorisulfonihapolla, heksaklooritina(IV)hapolla, jodihapolla, heksaklooriantimoni(V)hapolla tai tetrakloorirauta(III)hapolla ja kiihdytteiksi kutsuttujen yhdisteiden kuten alkyleenioksidien, esim. etyleenioksidin, propyleenioksidin, epikloorihydriinin tai butyleenioksidin, oksetaanien, ortoesterien, asetaalien,  $\alpha$ -halogeenieetterien, bentsyylihalogenidien, triaryylimetyylihalogenidien, happokloridien,  $\beta$ -laktonien, karboksylihappoanhydridien, tionyylikloridin, fosforioksidikloridin tai sulfonihappohalogenidien avulla. Näistä lukuisista katalyyttisysteemeistä vain harvat ovat osoittautuneet teknisesti merkittäviksi, koska ne ovat osittain voimakkaasti korrodoivia ja/tai johtavat PTHF:n valmistuksessa värjäytyneisiin PTHF-tuotteisiin, joilla on vain rajoitettu käyttö. Lisäksi monet näistä katalyyttisysteemeistä eivät toimi varsinaisesti katalyyttisesti vaan niitä

on käytettävä valmistetusta makromolekyylistä laskettuna stoikiometrisinä määrinä ja ne käytetään loppuun polymeroinnissa. Valmistettaessa esim. PTHF-fluorisulfonihappo katalyyttinä julkaisun US-A 3 358 042 mukaan on käytettävä kaksi molekyyliä fluorisulfonihappokatalyyttiä PTHF-molekyyliä  
 5 kohti. Halogeenipitoisten katalyyttien käytön erityisenä varjopuolena on se, että ne PTHF-valmistuksen aikana johtavat halogenoitujen sivutuotteiden muodostumiseen, joiden erottaminen puhtaasta PTHF:stä on aina erittäin hankalaa ja jotka vaikuttavat haitallisesti puhtaan PTHF:n ominaisuuksiin.

Valmistettaessa PTHF:ää mainittujen kiihdytteiden läsnä ollessa  
 10 nämä kiihdytteet liittyvät telogeeneinä PHTP-molekyyliin siten, että THF-polymeroinnissa ei synny PTHF:ää ensiötuotteena, vaan PTHF-johdannainen, esim. PTHF-diesteri tai -sulfonaatti, josta PHTP on vapautettava jatkoreaktion avulla, esim. saippuomalla tai vaihtoesteröimällä (vrt. US-A 2 499 725 ja DE-A 2 760 272). Käytettäessä kiihdytteinä alkyleenioksideja nämä toimivat myös  
 15 komonomeereinä ja muuttuvat polymeerin osaksi, jolloin muodostuu THF-alkyleenioksidikopolymeerejä, joiden ominaisuudet, erityisesti muut käyttöominaisuudet poikkeavat PTHF:n ominaisuuksista.

Julkaisun US-A 5 149 862 mukaisesti käytetään sulfaatilla seostettua zirkoniumdioksidia happamana, heterogeenisenä, reaktioväliaineeseen  
 20 liukenemattomana polymerointikatalyyttinä. Polymeroinnin nopeuttamiseksi reaktioväliaineeseen lisätään etikkahaposta ja asetanhydridistä muodostuva seos, koska polymeroituminen tapahtuu ilman näitä kiihdytteitä erittäin hitaasti ja polymeroitaessa 19 tuntia saanto oli vain 6 %. Tässä menetelmässä muodostuu PTHF-diasetaatteja, jotka on muutettava PTHF:ksi saippuomalla tai  
 25 vaihtoesteröimällä.

Julkaisu US-A 5 344 964 opettaa PTHF-diesterien valmistuksen antamalla THF:n reagoida monokarboksyylihapon ja karboksyylihappoanhydridin seoksen kanssa. Reaktio tapahtuu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmien III ja IV metallien happamien metallioksidien avulla.

30 PTHF-diesteriä syntyy myös polymeroitaessa THF valkaisumaa-katalyyteillä julkaisun EP-A 3 112 mukaan .

Julkaisussa US-A 4 303 782 käytetään zeoliitteja PTHF:n valmistamiseksi. Tämän menetelmän avulla saatujen THF-polymeerien keskimääräiset moolimassat ovat äärimmäisen suuria eli  $M_n$  250 000 - 500 000 D ja niitä ei  
 35 voitu käytellä mainittuihin käyttötarkoituksiin. Tämäkään menetelmä ei ole siten saavuttanut teollista merkitystä. Tämän menetelmän toisena painavana var-

jopuolena on vähäinen tilavuus-aikasaanto (noin 4 % PTHF:ää 24 tunnissa), joka saavutetaan menetelmässä käytettyjen zeoliittien avulla.

Julkaisun US-A 4 120 903 mukaan voidaan PTHF valmistaa THF:stä superhappamien Nafion®-ioninvaihtohartsien avulla. Nämä erikoisionin-  
 5 vaihtimet ovat hankalan valmistuksen vuoksi erittäin kalliita ja nostavat siten niiden avulla valmistetun PTHF:n hintaa. Näiden ioninvaihtohartsien lisävarjo-  
 puolia ovat riittämätön varastoinninkestävyys ja reaktiokyvyn puute, mikä puolestaan vaikuttaa negatiivisesti tämän menetelmän taloudellisuuteen.

Julkaisu JP-A 83 028/1983 opettaa THF:n polymeroinnin karbok-  
 10 syylihappohalogenidin ja karboksyylihappoanhydridin läsnä ollessa, jolloin katalyyttinä käytetään heteropolyhappoa. Tällöinkin syntyy PTHF-diestereitä, jotka on hydrolysoitava PTHF:ksi.

Julkaisu JP-A 91 171/94 koskee katalyyttiä, joka käsittää heteropolyhapposuolan sisältävän oksidikantajamateriaalin ja joka valmistetaan levit-  
 15 tämällä heteropolyhapposuola kantajamateriaalille ja kuivaamalla 300 °C:ssa. Heteropolyhapon kemiallinen rakenne säilyy tässä kuivauslämpötilassa. Ehdotetaan näiden katalyyttien käyttöä tetrahydrofuraanin polymeroimiseksi. Näiden katalyyttien varjopuolena on tosin lyhyt käyttöikä, koska kantajalle adsorboitunut heteropolyhappo erottuu kantajasta menetelmän toteutuksen aikana.

Julkaisuissa US-A 4 568 775 ja US-A 4 658 065 selitetään mene-  
 20 telmä PTHF:n valmistamiseksi, jossa katalyyttinä käytetään heteropolyhappoja. Heteropolyhapot liukenevat jossain määrin polymerointiseokseen ja polymeeriin ja koska ne värjäävät PTHF-tuotteen, niihin on teknisesti hankalalla tavalla lisättävä hiilivetyä heteropolyhapon saostamiseksi, erotettava saostu-  
 25 nut heteropolyhappo ja erotettava lisätty hiilivety heteropolyhaposta. Julkaisu EP-A 503 394 koskee menetelmää polytetrahydrofuraanimonoesterien valmistamiseksi monokarboksyylihapoista heteropolyhappokatalyyttien avulla.

Kaikkien yllä mainittujen PTHF:n tai PTHF-diesterien valmistusme-  
 30 netelmien varjopuolena ovat vähäiset tai keskinkertaiset tilavuus-aikasaannot. Käsiteltävänä olevan keksinnön tehtävänä onkin ollut menetelmän keksiminen, joka mahdollistaa PTHF:n ja myös PTHF-monoesterien saaminen suurin tilavuus-aikasaannoin eli siten, että selektiivisyys on hyvä ja THF:n konversioaste on suuri.

Tämän mukaisesti on keksitty menetelmä polytetrahydrofuraanin tai  
 35 polytetrahydrofuraanimonoesterien valmistamiseksi C<sub>1-10</sub>-monokarboksyylihapoista polymeroimalla tetrahydrofuraani heterogeenisen katalyytin avulla yh-

den telogeeneistä vesi, 1,4-butaanidioli, polytetrahydrofuraani, jonka moolimassa on 200 - 700 daltonia,  $C_{1-10}$ -monokarboksyylihapon tai näiden telogeeneiden seosten läsnä ollessa, tunnettu siitä, että katalyyttinä käytetään kantajakatalyyttiä, joka sisältää katalyyttisesti aktiivisen määrän happipitoista volframitai molybdeeniyhdistettä tai näiden yhdisteiden seoksia oksidikantajamateriaalilla ja joka happipitoisten molybdeeni- ja/ta volframiyhdisteiden esiasteyhdisteiden levittämisen jälkeen esiastekantajamateriaalille kalsinoidaan lämpötilassa 500 - 1 000 °C.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään polymerointikatalyytteinä kantajakatalyyttejä, jotka koostuvat oksidikantajamateriaalista ja jotka sisältävät katalyyttisesti aktiivisina yhdisteinä happipitoisia molybdeeni- tai volframiyhdisteitä tai tällaisten yhdisteiden seoksia ja jotka lisäksi voidaan seostaa sulfaatti- tai fosfaattiryhmillä. Kantajakatalyyttien muuttamiseksi katalyyttisesti aktiiviseen muotoonsa ne kalsinoidaan lämpötilassa 500 - 1 000 °C katalyyttisesti aktiivisten, happipitoisten molybdeeni- ja/ta volframiyhdisteiden esiasteyhdisteiden kantajamateriaalille levittämisen jälkeen, jolloin kantajamateriaali ja esiasteyhdiste muuttuvat keksinnön mukaisesti käytettäviksi katalyyteiksi.

Sopivia oksidikantajia ovat esim. zirkoniumdioksidi, titaanidioksidi, hafniumoksidi, yttriumoksidi, rauta(III)oksidi, alumiinioksidi, tina(IV)oksidi, piidioksidi, sinkkioksidi ja näiden oksidien seokset. Erityisen edullisia ovat zirkoniumdioksidi ja/ta titaanidioksidi.

Keksinnön mukaisesti käytettävät katalyytit sisältävät yleensä 0,1 - 50 paino-%, edullisesti 1 - 30 paino-% ja erityisen edullisesti 5 - 20 paino-% molybdeenin tai volframin katalyyttisesti aktiivisia, happipitoisia yhdisteitä tai näiden metallien katalyyttisesti aktiivisten, happipitoisten yhdisteiden seoksia laskettuna kulloinkin katalyytin kokonaispainosta ja koska molybdeenin ja/ta volframin katalyyttisesti aktiivisten, happipitoisten yhdisteiden kemiallista rakennetta ei toistaiseksi tunneta tarkoin, vaan rakenne voidaan olettaa vain keksinnön mukaisesti käytettäville katalyyteille saaduista arvoista kuten IR-spektri-arvoista, kulloinkin laskettuna  $MoO_3$ :ksi tai  $WO_3$ :ksi.

Katalyyttisesti aktiivisten, happipitoisten molybdeeni- ja/ta volframiyhdisteiden lisäksi voidaan keksinnön mukaisesti katalyytteihin lisäksi seostaa 0,05 - 10 paino-%, edullisesti 0,1 - 5 paino-%, erityisesti 0,25 - 3 paino-% happipitoisia, rikki- tai fosfori- tai rikki- ja fosforipitoisia yhdisteitä laskettuna kulloinkin katalyytin kokonaispainosta. Koska ei myöskään tiedetä, missä ke-

miallisessa muodossa nämä rikki- tai fosforipitoiset yhdisteet ovat valmiissa katalyytissä, lasketaan näiden ryhmien pitoisuudet katalyytissä summittaisesti  $\text{SO}_4$ :ksi tai  $\text{PO}_4$ :ksi.

Keksinnön mukaisten katalyyttien valmistamiseksi lähdetään yleensä ko. kantajakomponenttien hydroksideista. Mikäli nämä hydroksidit ovat kaupan, voidaan kaupan olevia hydroksideja käyttää lähtöaineina oksidikantajien valmistamiseksi, mutta edullisesti käytetään vastasaostettuja hydroksideja oksidikantajien valmistamiseksi, jotka kuivataan saostamisensa jälkeen yleensä normaalipaineessa tai alennetussa paineessa lämpötilassa 20 - 350 °C, edullisesti 50 - 150 °C, erityisesti 100 - 120 °C.

Näitä hydroksideja valmistettaessa lähtöyhdisteinä käytetään yleensä kantajamateriaalin muodostavien alkuaineiden vesiliukoisia tai hydrolysoituvia suoloja, esim. niiden halogenideja, edullisesti niiden nitraatteja tai karboksylaatteja, erityisesti niiden asetaatteja. Sopivia lähtöyhdisteitä näiden hydroksidien saostamiseksi ovat esim. zirkonyylikloridi, zirkonyylinitraatti, titanyylikloridi, titanyylinitraatti, yttriumnitraatti, yttriumasettaatti, alumiininitraatti, alumiiniasetaatti, rauta(III)nitraatti, tina(IV)halogenidit, erityisesti tina(IV)kloridi, sinkkinitraatti tai sinkkiasetaatti. Vastaavat hydroksidit saostetaan näiden suolojen liuoksista edullisesti ammoniakkivesiliuoksella. Hydroksidit voidaan vaihtoehtoisesti saada lisäämällä ko. metallien vesiliukoisiin hydroksokomplekseihin laimeita tai heikkoja happoja kuten etikkahappoa ko. hydroksidin saostumiseen saakka. Samoin on mahdollista saada hydroksidit hydrolysoimalla organometalliyhdisteitä, esim. ko. metallien alkoholaatteja kuten zirkoniumtetraetanolaattia, zirkoniumtetraisopropylaattia, titaanitetrametanolaattia, titaanitetraisopropylaattia jne.

Näitä hydroksideja saostettaessa muodostuu yleensä geelimäinen sakka, josta muodostuu kuivaamisen jälkeen röntgenamorfisen jauhe. On mahdollista, että nämä röntgenamorfiset sakat koostuvat ko. metallien hydroksidien lisäksi monista muistakin hydroksyyliyhdisteistä yhdisteistä kuten oksidihydraateista, polymeerisistä, veteen liukenemattomista hydroksikomplekseista jne. Koska näiden sakkojen tarkkaa kemiallista koostumusta ei voida määrittää, oletetaan tässä patenttihakemuksessa yksinkertaisuuden vuoksi, että kyse on tällöin mainittujen metallien hydroksideista. Tämän patenttihakemuksen mielessä sanonta "hydroksidit" on yhteinen nimitys yllä mainituilla saostusmenetelmillä saaduille hydroksiryhmäpitoisille sakoille.

Käytettäessä piidioksidia oksidikantajamateriaalina käytetään keksinnön mukaisesti käytettävien katalyyttien valmistuksessa edullisesti vastas-  
ostettua piihappoa, joka voidaan saada esim. hapottamalla vesilasiliuos ja joka  
ennen jatkotyöstöä kuivataan sopivasti kuten yllä on selitetty hydrok-  
5 sidisakkojen yhteydessä.

Kantajakomponenttien näin valmistetuille hydroksideille tai piihapol-  
le, joita kutsutaan tässä patenttihakemuksessa esiastekantajamateriaaleiksi,  
levitetään katalyyttisesti aktiivisten, happipitoisten molybdeen- ja/tai volframi-  
yhdisteiden esiasteyhdisteet edullisesti imeyttämällä niihin näiden esiasteyh-  
10 disteiden vesiliuos. Katalyyttisesti aktiivisten, happipitoisten volframi- tai moly-  
bdeeniyhdisteiden vesiliukoisina esiasteyhdisteinä voidaan käyttää esim.  
volframihapon ( $H_2WO_4$ ) vesiliukoisia suoloja, jotka muodostuvat esim. liuotet-  
taessa volframitrioksidia ammoniakkivesiliuokseen, siis monovolframaatteja ja  
niistä hapottamalla syntyviä isopolyvolframaatteja, esim. paravolframaatteja tai  
15 metavolframaatteja, molybdeenihapon ( $H_2MoO_4$ ) vesiliukoisia suoloja, jotka  
muodostuvat esim. liuotettaessa molybdeenitrioksidia ammoniakkivesiliuok-  
seen, ja liuoksesta hapottamalla muodostuvia isopolymolybdaatteja, erityisesti  
metamolybdaatteja ja paramolybdaatteja. Näiden volframi- ja molybdeenihap-  
pojen ammoniumsuoloja käytetään edullisesti esiaseteyhdisteinä imeytettyinä  
20 kantajakomponenttien hydroksideille tai piihapolle. Molybdaattien, isopolymo-  
lybdaattien, volframaattien tai isopolyvolframaattien nimistön, koostumuksen ja  
valmistuksen suhteen viitataan teoksiin Römpps Chemie-Lexikon, 8. painos,  
osa 4, s. 2659 - 2660, Francksche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1985;  
Römpps Chemie-Lexikon, 8. painos, osa 6, s. 4641 - 4644, Stuttgart 1988 ja  
25 Comprehensive Inorganic Chemistry, 1. painos, osa 3, s. 738 - 741 ja 766 -  
768, Pergamon Press, New York 1973. Yllä mainittujen katalyyttisesti aktiivis-  
ten molybdeen- tai volframiyhdisteiden molybdeen- tai volframi-  
esiasteyhdisteiden asemasta voidaan myös käyttää molybdeenin tai volframin  
heteropolyhappoja kuten 12-volframatopiihappoa ( $H_4[Si\{W_{12}O_{40}\}] \cdot 26H_2O$ ) tai  
30 12-molybdatopiihappoa tai näiden vesiliukoisia suoloja, edullisesti näiden am-  
moniumsuoloja, molybdeenin tai volframin levittämiseksi hydroksidiselle eli  
hydroksyyliiryhmiä sisältävälle esiastekantajamateriaalille. Kulloinkin käytettä-  
vien kantajakomponenttien tällä tavoin imeytetyt hydroksidit tai imeytetty pii-  
happo kuivataan yleensä normaalipaineessa tai alennetussa paineessa läm-  
35 pötilassa 80 - 350 °C, edullisesti 90 - 150 °C.

On myös mahdollista lisätä katalyyttisesti aktiivisten, happipitoisten molybdeeni- tai volframiyhdisteiden mainitut esiasteyhdisteet sekoittamalla perusteellisesti yhden tai useamman mainitun hydroksidin kanssa myöhemmin saatavaan katalyyttiin. Näin käsiteltyjen esiastekantajamateriaalien kalsinointi

5 keksinnön mukaisesti käytettäväksi katalyyteiksi tapahtuu samalla tavoin kuin esiastekantajamateriaalien yhteydessä, joihin on imeytetty näitä esiasteyhdisteitä. Edullisesti käytetään kuitenkin imeytysmenetelmiä keksinnön mukaisesti käytettävien katalyyttien valmistamiseksi.

Näin imeytetyt ja kuivatut esiastekatalyytit muutetaan valmiiksi katalyyteiksi kalsinoimalla ilmassa lämpötilassa 500 - 1 000 °C, edullisesti 550 - 900 °C ja aivan erityisen edullisesti lämpötilassa 600 - 800 °C. Kalsinoinnin aikana kantajakomponenttien hydroksidit tai piihappo muuttuvat oksidikantajamateriaaliksi ja niille kyllästetyt katalyyttisesti aktiivisten, happipitoisten molybdeeni- tai volframiyhdisteiden esiasteyhdisteet muuttuvat näiksi katalyyttisesti

15 aktiivisiksi komponenteiksi. Kalsinointi näissä korkeissa lämpötiloissa on kriittinen suuren konversion ja siten hyvän tilavuus-aikasaannon saavuttamiseksi THF-polymeroinnissa. Matalissa kalsinointilämpötiloissa syntyneet katalyytit aikaansaavat tosin THF:n polymeroitumisen, mutta saannot ovat pelkästään epätaloudellisen pieniä. Tällä tavoin valmistetuilla katalyyteillä suoritettujen IR-

20 tutkimusten perusteella Yninyan ja muut, Rare Metals 11, 185 (1992), päättelivät, että volframilla seostettujen zirkoniumoksidikantajakatalyyttien tapauksessa zirkoniumhydroksidille imeytetty katalyyttisesti aktiivisen, happipitoisen volframiyhdisteen esiasteyhdiste muodostaa käytetyissä korkeissa kalsinointilämpötiloissa kemiallisen sidoksen esiastekantajamateriaalin hydroksiryhmien

25 kanssa, jolloin muodostuu katalyyttisesti aktiivinen, happipitoinen volframiyhdiste, joka kemialliselta rakenteeltaan ja kemialliselta aktiivisuudeltaan, erityisesti katalyyttisiltä ominaisuuksiltaan, eroaa selvästi happipitoisista volframiyhdisteistä, jotka ovat pelkästään adsorboituneet kantajamateriaalina toimivaan zirkoniumdioksidiin. Tämän tosiseikan katsotaan koskevan myös keksinnön mukaisesti käytettäviä molybdeenipitoisia kantajakatalyyttejä.

Kuten jo mainittiin, voidaan keksinnönmukaisessa menetelmässä käyttää myös sellaisia kantajakatalyyttejä, joihin on seostettu molybdeenin ja/tai volframin lisäksi rikki- tai fosfori- tai rikki- ja fosforipitoisia yhdisteitä. Nä

35 mä katalyytit valmistetaan samalla tavalla ja tekniikalla kuin yllä on selitetty pelkästään molybdeeni- ja/tai volframiyhdisteitä sisältävien katalyyttien yhteydessä, mutta niissä imeytetään lisäksi rikki- ja/tai fosforipitoisia yhdisteitä kan-

tajakomponenttien samalla tavoin valmistetuille hydroksideille tai piihapolle. Rikki- ja/tai fosforiyhdisteiden levittäminen kantajamateriaalille voi tapahtua samanaikaisesti molybdeeni- ja/tai volframikomponenttien levittämisen kanssa tai sen jälkeen. Rikki- ja/tai fosforikomponentit valmistetaan sopivasti imeyttämällä kantajakomponenttien hydroksideihin tai piihapon sulfaatti- tai fosfaattiryhmiä sisältävän yhdisteen, esim. rikkihapon tai fosforihapon vesiliuosta. Imeytyksessä voidaan myös käyttää edullisesti vesiliukoisten sulfaattien tai fosfaattien liuoksia, jolloin ammoniumsulfaatit tai ammoniumfosfaatit ovat erityisen edullisia. Toinen menetelmä, jolla fosforipitoiset esiaस्थ्यhdisteet levitetään yhdessä molybdeeni- tai volframipitoisten esiaस्थ्यhdisteiden kanssa hydroksidisille esiaस्थ्यkantajamateriaaleille, on hydroksidisten esiaस्थ्यkantajamateriaalien käsittely yllä kuvatun menetelmän mukaisesti fosforipitoisilla heteropolyhapoilla. Tällaisten heteropolyhappojen esimerkkeinä mainittakoon 12-volframatofosforihappo ( $\text{H}_3[\text{P}\{\text{W}_{12}\text{O}_{40}\} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ ) ja 12-molybdatofosforihappo ( $\text{H}_7[\text{P}\{\text{Mo}_2\text{O}_6\}_6 \cdot 28\text{H}_2\text{O}]$ ). Tähän tarkoitukseen voidaan myös käyttää molybdeenin tai volframin heteropolyhappoja fosforin orgaanisten happojen kuten fosfonihappojen kera. Tähän tarkoitukseen voidaan myös käyttää mainittuja heteropolyhappoja suojajensa, edullisesti ammoniumsuojajensa muodossa.

Kalsinoinnissa yllä kuvatuissa olosuhteissa heteropolyhapot hajoavat katalyyttisesti aktiivisiksi, happipitoisiksi molybdeeni- tai volframiyhdisteiksi.

Osa keksinnön mukaisesti käytettävistä katalyyteistä ovat tunnettuja ja niiden valmistus on selitetty julkaisuissa JP-A 288 339/1989, JP-A 293 375/1993, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1259 (1988) ja Rare Metals 11, 185 (1992). Katalyyttejä on tähän saakka käytetty vain petrokemiallisissa menetelmissä esim. alkylointi-, isomerointi- ja hiilivetyjen krakkauskatalyytteinä eli menetelmissä, jotka eivät liity keksinnön mukaiseen menetelmään.

Keksinnön mukaisesti käytettäviä katalyyttejä voidaan käyttää jauheiden muodossa esim. toteutettaessa menetelmä suspensiomenetelmänä tai sopivasti muotokappaleina esim. lieriöiden, pallojen, renkaiden, spiraalien tai soran muodossa erityisesti katalyyttikiintokerroksissa, joita käytetään keksinnön mukaisessa menetelmässä edullisesti esim. silmukkareaktoreissa tai menetelmän jatkuvatoimisessa toteutuksessa.

Telogeeneinä PTHF-monoesterien valmistamiseksi monokarboksyylihapoista käytetään yleensä  $\text{C}_{1-10}$ -monokarboksyylihappoja, edullisesti  $\text{C}_{1-8}$ -monokarboksyylihappoja ja erityisen edullisesti muurahaishappoa, etikka-

happoa, propionihappoa, 2-etyyliheksaanihappoa, akryylihappoa ja metakryylihappoa.

Erityisen yllättävää ja erityisen edullista on, että käytettäessä telogeenejä vettä ja/tai 1,4-butaanidiolia saadaan PTHF keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti yksivaiheisesti suurin tilavuus-aikasaannoin. Haluttaessa voidaan myös pienimolekyylinen, avoketjuinen PTHF, jonka moolimassa on 200 - 700 daltonia, palauttaa telogeeninä polymerointireaktioon, jossa se muuttuu suurimolekyylliseksi PTHF:ksi. Koska 1,4-butaanidiolissa ja pienimolekyyllisessä PTHF:ssä on kaksi hydroksiryhmää, ne eivät liity vain telogeeninä PTHF-ketjun ketjunpäihin, vaan myös monomeerinä PTHF-ketjuun.

Telogeeni lisätään sopivasti polymerointireaktioon liuotettuna THF:ään. Koska telogeeni aiheuttaa polymerotumisen keskeytymisen, voidaan käytetyllä telogeenimäärällä säädellä PTHF:n tai PTHF-diesterin keskimääräistä moolimassaa. Mitä enemmän reaktioseos sisältää telogeeniä, sitä pienemmäksi muuttuu PTHF:n tai ko. PTHF-johdannaisen keskimääräinen moolimassa. Polymerointiseoksen telogeenipitoisuudesta riippuen voidaan säädelysti valmistaa PTHF tai ko. PTHF-johdannaisia, joiden keskimääräinen moolimassa on alueella 250 - 10 000. Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetaan edullisesti PTHF tai ko. PTHF-johdannaisia, joiden keskimääräinen moolimassa on alueella 500 - 10 000 daltonia, erityisen edullisesti 650 - 3 000 daltonia. Telogeenin käyttömäärä on tällöin käytetystä THF-määrästä laskettuna 0,04 - 17 mooli-%, edullisesti 0,2 - 8 mooli-% ja erityisen edullisesti 0,4 - 4 mooli-%.

Polymerointi suoritetaan yleensä lämpötilassa 0 - 80 °C, edullisesti 25 °C:sta THF:n kiehumislämpötilaan. Käytetty paine ei ole yleensä kriittinen polymeroinnin kannalta ja tästä syystä toimitaan yleensä normaalipaineessa tai polymerointisysteemin omassa paineessa.

Eetteriperoksidien muodostumisen välttämiseksi suoritetaan polymerointi edullisesti inerttikaasukehässä. Inerttikaasuina voidaan käyttää esim. typpeä, vetyä, hiilidioksidia tai jalokaasuja, edullisesti typpeä.

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa panoksittain tai jatkuvatoimisena, jolloin jatkuvatoiminen tapa on yleensä edullinen taloudellisista syistä.

Toimittaessa panoksittain annetaan reaktanttien THF:n, ko. telogeenin ja katalyytin reagoida yleensä sekoituskattilassa tai silmukkareaktorissa mainitussa lämpötilassa niin kauan, että saavutetaan THF:n haluttu konversioaste. Lisätystä katalyyttimäärästä riippuen voi reaktioaika olla 0,5 - 40,

edullisesti 1 - 30 tuntia. Katalyyttien lisäysmäärä polymerointireaktioon on yleensä 1 - 90 paino-%, edullisesti 4 - 70 paino-% ja erityisen edullisesti 8 - 60 paino-% käytetyn THF:n painosta laskettuna.

- 5 Toimittaessa panoksittain reaktorista poistettu tuote työstetään siihen suspendoituneen katalyytin poistamiseksi sopivasti suodattamalla, dekantamalla tai sentrifugoimalla.

- 10 Poistettu polymeerituote, josta katalyytti on poistettu, työstetään yleensä tislamalla, jolloin reagoimatta jäänyt THF poistetaan sopivasti tislamalla ensimmäisessä vaiheessa. Toisessa puhdistusvaiheessa voidaan sitten valinnaisesti erottaa pienimolekyylinen PTHF polymeeristä tislamalla vakuumissa ja palauttaa reaktioon. Vaihtoehtoisesti voidaan haihtuvat THF-oligomeerit depolymeroida esim. julkaisun DE-A 3 042 960 menetelmän mukaan ja palauttaa tällä tavoin reaktioon.

### Esimerkit

#### 15 Katalyyttien valmistus

- 20 Katalyytti A valmistettiin lisäämällä 2 600 g zirkoniumhydroksidia liuokseen, jossa oli 640 g volframihappoa ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) 3 470 g:ssa 25-prosenttista ammoniakkiliuosta. Tätä seosta vaivattiin 30 minuuttia ja kuivattiin sitten 2 tuntia 120 °C:ssa. Seulomisen jälkeen saatu jauhe tabletoitiin ja muodostuneet tabletit (3 x 3 mm) kalsinoitiin sitten 2 tuntia 450 °C:ssa. Katalyytin volframitrioksidiksi laskettu volframipitoisuus oli 20 paino-% katalyytin kokonaispainosta laskettuna.

#### Katalyytit B ja C

- 25 Katalyytin B ja C valmistettiin samalla tavoin kuin katalyytti A, mutta kalsinointi tapahtui 600 °C:ssa (katalyytti B) ja 700 °C:ssa (katalyytti C).

#### Katalyytti D

- 30 Katalyytti D valmistettiin lisäämällä 1 600 g zirkoniumhydroksidia liuokseen, jossa oli 425 g volframihappoa ja 200 g ammoniumsulfaattia 3 470 g:ssa 25-prosenttista ammoniakkiliuosta. Tätä seosta vaivattiin 30 minuuttia ja kuivattiin sitten 2 tuntia 120 °C:ssa. Seulomisen jälkeen saatu jauhe tabletoitiin ja muodostuneet tabletit kalsinoitiin sitten 2 tuntia 600 °C:ssa. Katalyytin volframitrioksidiksi laskettu volframipitoisuus oli 18 paino-% ja  $\text{SO}_4$ :ksi laskettu rikkipitoisuus oli 7 paino-% katalyytin kokonaispainosta laskettuna.

### Katalyytti E

Katalyytti E valmistettiin lisäämällä 2 600 g zirkoniumhydroksidia 2 260 g:aan 26,5-painoprosenttista  $\text{MoO}_3$ -liuosta 12-prosenttisessa ammoniakkivesiliuoksessa. Tätä seosta vaivattiin 30 minuuttia ja kuivattiin sitten 16  
 5 tuntia  $120\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Kuivattu massa, 40 g 75-prosenttista fosforihappoa ja 1,4 litraa vettä vaivattiin 30 minuuttia. Sitten kuivattiin 2 tuntia  $120\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Seulomisen jälkeen saatu jauhe tabletoitiin ja muodostuneet tabletit kalsinoitiin sitten 2 tuntia  $600\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Katalyytin molybdeenitrioksidiksi laskettu molybdeenipitoisuus oli 20 paino-% ja  $\text{P}_2\text{O}_5$ :ksi laskettu fosforipitoisuus oli 1 paino-%  
 10 katalyytin kokonaispainosta laskettuna.

### Katalyytti F

Katalyytti F valmistettiin samalla tavoin kuin katalyytti A, mutta kalsinoitiin  $675\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa.

### Katalyytti G

15 Katalyytti G valmistettiin lisäämällä 75 g  $\text{TiO}_2$ :ta (P25, Degussa) liuokseen, jossa oli 20 g volframihappoa ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) 100 g:ssa 32-painoprosenttista  $\text{NH}_3$ -vesiliuosta. Tätä seosta vaivattiin 2 tuntia ja kuivattiin sitten 12 tuntia  $120\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Jauhamisen jälkeen saatu jauhe kalsinoitiin 2 tuntia  $620\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Jauhema-  
 20 hmaisena katalyytin  $\text{WO}_3$ :ksi laskettu volframipitoisuus oli 20 paino-% katalyytin kokonaispainosta laskettuna.

### Katalyytti H

16,58 kg  $\text{TiOCl}_2$ :ta, joka oli liuotettu 43,5 litraan tislattua vettä, ja 45 kg:aan 10-painoprosenttista  $\text{NH}_3$ -vesiliuosta yhdistettiin lisäämällä molemmat liuokset sekoittaen  $50\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa ja vakio-pH-arvossa 6,5 1 tunnin aikana 30  
 25 litraan tislattua vettä. Sekoitettiin vielä tunti. Sitten muodostunut sakka eristettiin suodattamalla, pestiin ja kuivattiin 24 tuntia  $120\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. 2,4 kg tätä saostettua  $\text{TiO}_2$ :ta lisättiin liuokseen, jossa oli 638 g volframihappoa 3,65 kg:ssa 25-prosenttista  $\text{NH}_3$ -vesiliuosta. Seosta vaivattiin ja siitä muovattiin sitten 1,5 mm pitkiä säikeitä. Säikeet kalsinoitiin ensin 2 tuntia  $450\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa ja sitten 2 tuntia  
 30  $610\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Katalyytin  $\text{WO}_3$ :ksi laskettu volframipitoisuus oli 18,6 paino-% katalyytin kokonaispainosta laskettuna.

### THF:n panoksittain polymerointi

Palautusjäähdyttimessä varustetussa 100 ml:n lasikolvissa suspendoitiin typpisuojaissa 10 g katalyyttiä, joka kuivattiin ennen käyttöä 18 tuntia

180 °C:ssa/0,3 mbar adsorboituneen veden poistamiseksi, 20 g:aan telogeenipitoista THF:ää ja seisotettiin 24 tuntia 50 °C:ssa. Tämän ajan kuluttua reaktioseosta laimennettiin lisää 20 g:lla THF:ää. Katalyytti eristettiin suodattamalla ja pestiin kolmasti 20 g:n annoksilla THF:ää. Suodokset yhdistettiin, haihdutettiin kuiviin 70 °C:ssa/20 mbar kiertohaihduttimessa ja punnittiin. Keskimääräisen moolimassan  $M_n$  määrittämiseksi osa saadusta PTHF:stä kuulaputkitislattiin (150 °C/0,1 mbar).

Näin saadun PHTF:n keskimääräinen moolimassa määritettiin geelipermeaatiokromatografisesti (GPC). Keskimääräisen moolimassan  $M_n$  määrittelee yhtälö

$$M_n = \frac{\sum C_i}{\sum \frac{C_i}{M_i}}$$

15

jossa  $C_i$  on yksittäisten polymeerilajien konsentraatio saadussa polymeeriseoksessa ja  $M_i$  on yksittäisten polymeerilajien moolimassa.

Taulukkoon 1 on koottu panoksittain erilaisten katalyyttien ja telogeenien avulla saadut PTHF-saannot ja keskimääräiset moolimassat  $M_n$ .

20

Taulukosta 2 ilmenevät tulokset, jotka saatiin polymeroitaessa THF PTHF:ksi panoksittain käytettäessä eri lämpötiloissa kalsinoituja katalyyttejä ja muuten samoja reaktio-olosuhteita.



**Taulukko 1: THF:n panoksittain polymerointi käytettäessä erilaisia katalyyttejä ja telogeenejä**

| Esim. nro | Katalyytti                                                           | Talokeeni                      | Telokeeni-määrä <sup>1)</sup><br>(paino-ppm) | THF-konversio <sup>2)</sup><br>(%) | Keskim. moolimassa ( $M_n$ ) |
|-----------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| 1         | W <sub>0</sub> <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub><br>C                   | Butaani-dioli                  | 2 000                                        | 56,8                               | 7 200                        |
| 2         | MoO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> /P <sub>0</sub> <sub>4</sub><br>E | Butaani-dioli                  | 2 000                                        | 60,9                               | 6 900                        |
|           | W <sub>0</sub> <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>                        | Vesi                           | 400                                          | 48,0                               | 9 700                        |
| 3         | C                                                                    |                                |                                              |                                    |                              |
| 4         | W <sub>0</sub> <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub><br>C                   | Vesi                           | 1 000                                        | 12                                 | 2 600                        |
| 5         | W <sub>0</sub> <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub><br>D                   | Muura-haishap-po <sup>3)</sup> | 1 020                                        | 35,5                               | 6 600                        |

1) THF:stä laskettuna

5 2) PTHF:ksi tai PTHF-monoformiaatiksi

Reaktion selektiivisyys kulloinkin lähes 100 %

3) PTHF-monoformiaatin valmistus

**Taulukko 2: THF:n panoksittain polymerointi eri lämpötiloissa kalsinoituilla W<sub>0</sub><sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-katalyyteillä**

| Esim. nro | Katalyytti | Kals. lämpötila<br>(°C) | Telokeeni    | Telokeeni-määrä <sup>1)</sup><br>(ppm) | THF:n konversio <sup>2)</sup><br>(%) |
|-----------|------------|-------------------------|--------------|----------------------------------------|--------------------------------------|
| 6         | A          | 450                     | 1,4-butaani- |                                        | 0,3                                  |
| 7         | B          | 600                     | dioli        | 2 000                                  | 31,2                                 |
| 8         | C          | 700                     |              |                                        | 56,8                                 |

1) THF:stä laskettuna

2) Selektiivisyys PTHF:n suhteen lähes 100 %

## THF:n jatkuvatoiminen polymerointi

### Esimerkki 9

250 ml:n kiintokerrosreaktoriin panostettiin argonsuojassa 220 ml (372 g)  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ -katalyyttiä E, joka oli kuivattu 20 tuntia  $180\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa/ 0,3 mbar. Panostettaessa katalyytti peitettiin THF:llä (alle 0,01 paino-% vettä). Reaktioseoksen kierrättämiseksi oli asennettu kierrätyspumppu. Kun reaktori, pumppu ja putkijohdot olivat täysin täyttyneet THF:llä, reaktioseosta pumpattiin katalyytin yli 24 tuntia  $50\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa ilman THF-lisäystä. Sitten kierto annosteltiin jatkuvatoimisesti 120 tunnin aikana 8,1 g THF:ää per tunti, joka sisälsi 0,2 paino-% 1,4-butaanidiolia. Kierrätys/lisäyssuhde oli noin 60. Keskimääräinen THF-saanto 120 tunnin reaktioaikana oli 48,9 %. Saadun PTHF:n keskimääräinen moolimassa  $M_n$  oli GPC:n mukaan 2 400 daltonia.

### Esimerkki 10

Esimerkissä 9 selitettyä jatkuvatoimista polymerointia katalyytin E avulla jatkettiin siten, että THF:n, joka sisälsi 0,4 paino-% 1,4-butaanidiolia, lisäys oli sama, tuotetta ei kierrätetty takaisin (kierrätyspumppu suljettuna) ja toimittiin muuten samoissa reaktio-olosuhteissa. Kun PTHF:n saanto oli stabiiloitunut, otettiin 72 tunnin aikana reaktorista poistuva tuote talteen. Kun reaktioliuos oli haihdutettu kuiviin kuten panoskokeiden yhteydessä on selitetty, saatiin PTHF, jonka keskimääräinen moolimassa (GPC:n mukaan) oli 900 daltonia ja THF:n konversio 6,8 %.

### THF:n polymerointi panoksittain

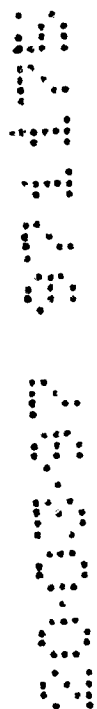
Panoksittaiset polymerointikokeet katalyyteillä F - H toteutettiin esimerkissä 1 tai 2 selitetyllä tavalla. Koetulokset ilmenevät taulukosta 3.

### 25 Taulukko 3

| Esim. nro | Katalyytti                               | Telogeeni    | Telogeeni-määrä | THF:n konversio | Keskim. moolimassa ( $M_n$ ) |
|-----------|------------------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|------------------------------|
| 11        | $\text{W}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$<br>F | Butaanidioli | 2 000           | 36,2            | 5 500                        |
| 12        | $\text{W}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$<br>G | Butaanidioli | 2 000           | 47,9            | 7 900                        |
| 13        | $\text{W}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$<br>H | Butaanidioli | 2 000           | 37,2            | 5 300                        |

**THF:n jatkuvatoiminen polymerointi butaani-1,4-diolin läsnä ollessa****Esimerkki 14**

- 250 ml:n kiintokerrosreaktoriin panostettiin argonsuojassa 332 g
- 5 (250 ml)  $W\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -katalyyttiä F, joka oli kuivattu 72 tuntia  $180\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa/0,3 mbar. Polymerointilaitteisto täytettiin butaani-1,4-diolipitoisella THF:llä (0,5 paino-% butaani-1,4-diolia). Reaktioseosta pumpattiin aluksi 24 tuntia reaktio-
- lämpötilassa  $50\text{ }^\circ\text{C}$  katalyytin yli. Sitten lisättiin jatkuvatoimisesti butaani-1,4-diolipitoista THF:ää (0,5 paino-% butaani-1,4-diolia) katalyyttikuormituksella
- 10 0,166 kg THF/l katalyyttiä\*h. 72 tunnin ajoaikana muodostunut, reaktorista poistunut polymerointituote (3,00 kg) työstettiin poistamalla reagoimatta jäänyt THF tislaamalla vakuumissa ja lyhyttietislaamalla sitten  $150\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa/0,3 mbar. Saatiin 290 g PTHF:ää, jonka keskimääräinen moolimassa  $M_n$  oli  $^1\text{H-NMR}$ -spektrin mukaan 2 100 daltonia. Saanto oli 9,7 %. Saavutettiin tilavuus-
- 15 aikasaanto 16 g PTHF 2 100/l katalyyttiä\*h.



## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä polytetrahydrofuraanin tai  $C_{1-10}$ -monokarboksyylihappojen polytetrahydrofuraanimonoesterien valmistamiseksi polymeroimalla tetrahydrofuraani heterogeenin katalyytin avulla yhden telogeeneistä vesi, 1,4-  
5 butaanidioli, polytetrahydrofuraani, jonka moolimassa on 200 - 700 daltonia,  $C_{1-20}$ -monokarboksyylihapon tai näiden telogeenien seosten läsnä ollessa, **tunnettu** siitä, että katalyyttinä käytetään kantajakatalyyttiä, joka sisältää katalyyttisesti aktiivisen määrän happipitoista volframi- tai molybdeeniyhdistettä tai näiden yhdisteiden seoksia oksidikantajamateriaalilla ja  
10 joka kalsinoidaan happipitoisten molybdeeni- ja/tai volframiyhdisteiden esiasteyhdisteiden esiastekantajamateriaalille levittämisen jälkeen lämpötilassa 500 - 1 000 °C.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että oksidikantajamateriaalina käytetään zirkoniumdioksidia, titaanidioksidia,  
15 hafniumoksidia, yttriumoksidia, rautaoksidia, alumiinioksidia, tinaoksidia, piidioksidia, sinkkioksidia tai näiden oksidien seoksia.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetään katalyyttiä, johon on lisäksi seostettu happipitoisia rikki- ja/tai fosforiyhdisteitä.

20 4. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kantajakatalyytti sisältää 0,1 - 50 paino-% molybdeeniä ja/tai volframia laskettuna molybdeenitrioksidiksi ja vastaavasti volframitrioksidiksi ja laskettuna katalyytin kokonaispainosta.

5. Patenttivaatimusten 1 - 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetään kantajakatalyyttiä, joka sisältää 0,05 - 10 paino-% rikkiä ja/tai fosforia laskettuna sulfaatiksi ja vastaavasti fosfaatiksi ja laskettuna katalyytin kokonaispainosta.

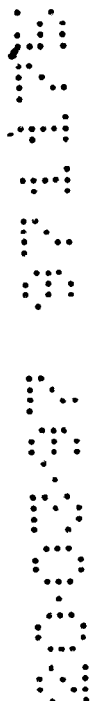
6. Patenttivaatimusten 1 - 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kantajamateriaalina käytetään zirkoniumdioksidia.

30 7. Patenttivaatimusten 1 - 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kantajamateriaalina käytetään titaanidioksidia tai titaanidioksidin ja zirkoniumdi-oksidiin -seoksia.

8. Patenttivaatimusten 1 - 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että telogeeninä käytetään vettä, 1,4-butaanidiolia, 1,4-butaanidiolin ja  
35 veden seoksia, muurahaishappoa tai etikkahappoa.

9. Patenttivaatimusten 1 - 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että polymeroinnissa käytetään tetrahydrofuraania, jonka telogeenipitoisuus on 0,04 - 17 mooli-% tetrahydrofuraanista laskettuna.

10. Patenttivaatimusten 1 - 9 mukainen menetelmä, **tunnettu**
- 5 siitä, että käytetään kantajakatalyyttejä, jotka on valmistettu imeyttämällä zirkoniumin, titaatin, hafniumin, yttriumin, raudan, alumiinin, tinan tai sinkin vastasaostettuihin ja kuivattuihin hydroksideihin tai vastasaostettuun ja kuivattuun piihappoon tai näiden yhdisteiden seoksiin katalyyttisesti aktiivisten molybdeenin- ja/tai volframiyhdisteiden esiasteyhdisteiden liuosta ja valinnaisesti
- 10 sulfaatti- ja/tai fosfaattipitoisia liuoksia, jonka jälkeen kuivataan ja kalsinoidaan lämpötilassa 500 - 1 000 °C.





# Missing part