

發明專利說明書 200401792

(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： 92116492

※申請日期： 92.6.18

※IPC 分類：C28G 65/30

壹、發明名稱：(中文/英文)

粗製聚醚之精製方法及吸著劑

Process and Adsorbent for Purifying Crude Polyether

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

協和化學工業股份有限公司(協和化学工業株式会社)

KYOWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

松島慶三/MATSUSHIMA Keizo

住居所或營業所地址：(中文/英文)

香川縣高松市屋島西町 305 番地

305, Yashimanishimachi, Takamatsu-shi, KAGAWA 761-0113 JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

參、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 高畑晴美/TAKABATAKE Harumi

2. 野須勉/NOSU Tsutomu

住居所地址：(中文/英文)

1. ~ 2. 香川縣坂出市林田町 4285 協和化学工業株式会社 研究開發部

c/o Research and Development Department of Kyowa

Chemical Industry Co., Ltd., 4285, Hayashida-cho,

Sakaide-shi, KAGAWA 762-0012 JAPAN

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 2. 日本/Japan

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2002.06.18 特願 2002-177315

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 2. 日本/Japan

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2002.06.18 特願 2002-177315

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

(一)發明所屬之技術領域

本發明關於粗製聚醚之精製方法及關於該精製方法中所使用的吸附劑。

隨著化學工業的進步，爲了提高化學產品的品質，強烈要求能有效率地去除產品中所存在的有害微量成分。有害微量成分例如是在合成中所使用過的觸媒、反應時作爲副產物的殘留無機酸、有機酸或鹼性物質等雜質。再者，作爲使用過的食油中之雜質，例如爲油之發生氧化而成的有機酸或由食品產生臭氣等的雜質。有害成分的去方法雖然一般使用中和法、蒸餾法、萃取法等，但是使用吸附劑的方法由於簡單而係較宜的。本發明關於一種吸附劑，其能使用簡便的吸附去除方法來去除該些有害成分。更詳而言之，關於在含鹼金屬的觸媒之存在下所製造的粗製聚醚之精製方法。

(二)先前技術

於含有鹼金屬的鹼性觸媒之存在下，由活性氫化合物與環氧烷化合物之加成聚合所得到粗製聚醚，在精製後，係被要求純度爲所殘留的觸媒極接近零的程度。爲了達到該水準，需要相對於鹼觸媒而言 10 倍量的吸附劑。因爲聚醚吸附於吸附劑，而有產率降低、大量廢棄物對於作業及環境負荷造成大問題之點。爲了決解該問題，特開昭 53-96098 中提出一種將含有 0.5~2.0 重量%水的合成矽酸鎂或合成矽酸鋁加到該粗製聚醚中以過濾精製方法。再

者，特開平 7-258403 號公報中揭示於鹼性觸媒的存在下，在由環氧烷之加成反應所得到的粗製聚醚中，加入水和鈉含量為 0.5 重量%以下的矽酸鎂及混合，以進行精製處理。又，特開 2000-154245 號公報中揭示粗製聚氧化烯寡聚物的精製方法，其為使用比表面積 $600\sim 1,200\text{m}^2/\text{g}$ 且細孔直徑 $40\sim 100\text{\AA}$ 的矽酸鎂當作吸附劑之方法。

(三)發明內容

發明所欲解決的問題

聚醚的用途廣，使用為聚胺甲酸酯原料、界面活性劑或化粧品材料及潤滑油等，隨著它們的用途擴大，生產量因此增加，而裝置朝向大型化。

另一方面，粗製聚醚的精製用吸附劑之使用量亦有增加的傾向，通常所使用的吸附劑係為合成品如分子篩、活性氧化鋁、合成矽酸鎂、合成矽酸鋁、活性碳等，天然品及其加工品，如酸性白土、活性白土等。然而，該些吸附劑在比較吸附能力時，價格係高的，由於吸附能力低，故廢棄物的量多，製品良率差，因此目前仍在尋求吸附性能高的吸附劑。特別地，含有被吸附物或處理液的聚醚之廢棄物，必須進行中和、焚燒等處理，而且由於確保有處理的廢棄場亦是困難。故要求極度減少吸附劑的使用量。

解決問題的手段

本案發明人為了開發一種吸附劑而進行研究，其對於粗製聚醚中的含鹼金屬之觸媒的吸附能力高，以少的吸附劑使用量可減少觸媒，而且可得到含鹼金屬的觸媒之含量

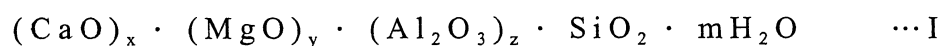
極少的聚醚。

結果發現，對合成的非晶性矽酸鎂作離子交換處理以使其中的鹼金屬含量在特定量以下，BET 法比表面積在特定的範圍內，而且平均粒徑在特定範圍內，則對於粗製聚醚中的含鹼金屬之觸媒係有極高水準的吸附能力，而達成本發明。

(四)實施方式

以上述知識為基礎而達成本發明，即一種粗製聚醚之精製方法，其係為使由含活性氫的化合物與環氧烷化合物在含有鹼金屬的鹼性觸媒之存在下加成聚合所得到粗製聚醚，接觸一滿足下述(1)~(5)要件的由合成水合矽酸鎂化合物所成的吸附劑，以減少該粗製聚醚中的鹼金屬含量。

(1)下式 I



其中 x、y、z 和 m 分別滿足以下範圍

$$x < y, \quad z < y$$

$$0 \leq x \leq 0.1, \quad 0.06 \leq y \leq 0.6$$

$$0 \leq z \leq 0.1, \quad 0.1 \leq m \leq 1.5,$$

(2)經粉末法 X 射線繞射圖分析為非晶質，

(3)BET 法比表面積為 100~400m²/g，

(4)鹼金屬含量為 0.1 重量%以下，及

(5)平均粒徑為 2~60μm。

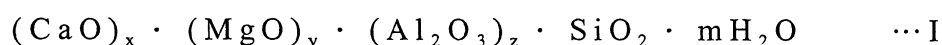
於本發明的精製方法中，作為吸附劑所使用的合成水合矽酸鎂化合物之特徵為滿足上述(1)~(5)的全部要件。

習知方法所合成的矽酸鎂化合物在經由水洗時雖然可以將其中的鹼金屬減少某些程度，但是在 0.1 重量%以下時係極困難的。另一方面，藉由對合成的非晶質矽酸鎂化合物作加熱處理、使結晶化，雖然可以減低鹼金屬含量，但是結晶化所得到的 BET 法比表面積係約 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上。依照本發明者的見解，結晶化矽酸鎂化合物的 BET 法比表面積為約 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上的粒子，雖然對於聚醚中的觸媒有某些程度的吸附效果，但是希望有更進一步改良吸附能力的吸附劑。

本發明的矽酸鎂化合物為非晶質，雖然 BET 法比表面積為 $100\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ ，但是吸附性能係比上述 BET 法比表面積約 $600\text{m}^2/\text{g}$ 的晶體者更優良。

以下詳細說明本發明的精製方法中所使用的非晶質矽酸鎂化合物及其調製方法。

本發明的矽酸鎂化合物如前述地係由下式 I 所表示。



其中 x 、 y 、 z 和 m 分別滿足以下範圍

$$x < y, \quad z < y$$

$$0 \leq x \leq 0.1, \quad 0.06 \leq y \leq 0.6$$

$$0 \leq z \leq 0.1, \quad 0.1 \leq m \leq 1.5,$$

式中 x 、 y 、 z 和 m 較佳為分別滿足以下範圍

$$x < y, \quad z < y$$

$$0 \leq x < 0.05, \quad 0.12 < y < 0.25$$

$$0 \leq z < 0.05, \quad 0.1 \leq m \leq 1.5。$$

以粉末法 X 射線繞射圖之分析為根據，本發明中的矽酸鎂化合物係為非晶質，BET 法的比表面積為 $100\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ ，較佳 $150\sim 350\text{m}^2/\text{g}$ 。本發明的矽酸鎂化合物在如後述地合成後，對含有的鹼金屬作離子交換處理而產生離子交換，使鹼金屬含量減低到 0.1 重量%以下，較佳 0.08 重量%以下，而被使用。藉由離子交換處理，可使鹼金屬含量變成極少，其一般的下限為 0.001 重量%，實質上 0.003 重量的程度。又，較宜地，矽酸鎂化合物之平均粒徑為 $2\sim 60\mu\text{m}$ ，較佳 $5\sim 40\mu\text{m}$ 。

本發明的吸附劑可藉由以下的製法來合成，但是只要是能得到滿足上述(1)~(5)要件的水合矽酸鎂系化合物方法，其方法和條件並沒有任何限制。

可使用水溶性鎂化合物和水溶性矽酸化合物以及視需要使用 pH 調整用的無機酸，藉由反應而合成本發明的水合矽酸鎂系化合物。水溶性鎂化合物例如為氯化鎂、硫酸鎂、硝酸鎂等，水溶性矽酸化合物係被通稱為水玻璃，為通式 $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$ ($n=2\sim 4$) 所示矽酸鈉、偏矽酸鈉或原矽酸鈉，或矽酸鉀等的矽酸鉀鹽，特佳為 3 號水玻璃。又，於使用鋁(Al)化合物的情況中，可使用硫酸鋁、氯化鋁、硝酸鋁或鋁酸鹼金屬鹽等。無機酸可使用鹽酸、硫酸或硝酸。

反應係可為將作為 A 液的矽酸化合物之水溶液以一定量導入反應槽內，接著將作為 B 液的鎂化合物和視需要選用的鋁化合物及無機酸之一定比例調製的混合水溶液以一定的速度注入而進行批式反應，或將 A 液與 B 液以一定

的比例連續注入預先裝水的反應槽內，以連續反應得到矽酸鎂系化合物的反應懸浮液。所生產效率看，連續反應係有利的。可分別地將 B 液中的鋁化合物和無酸酸之水溶液注入反應槽內。

反應溫度並沒有特別的限制，較佳為 $15^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。又，反應的 pH 係被調整成 $7\sim 11$ ，較佳 $8\sim 10.5$ 。

所得到的反應懸浮液在固液分離及水洗淨後，作離子交換反應。離子交換處理係為重要的操作，其將反應物中所含有的鹼金屬減少到 0.1 重量%以下，而提高吸附劑的吸附能力。

離子交換處理的實施係藉由使合成矽酸鎂化合物接觸選自於水溶性鎂鹽、水溶性鋁鹽及水溶性鉀鹽之族群的至少一種鹽之水溶液(以下簡稱「鹽水溶液」)。具有的離子交換處理方法係為使反應懸浮液經固液分離、水洗、脫水而成的生成物在鹽水溶液中被再乳化而離子交換的方法，或藉由筒式過濾器使反應懸浮液被固液分離，同時用鹽水溶液洗淨而進行離子交換反應之方法等。

鹼金屬與鹽水溶液中的金屬鹽之離子交換性係被處理時的 pH 所影響，在 pH 11 以上時離子交換係困難的，吸附能力減低，相反地，反應的 pH 在 7 以下時鹼金屬的離子交換係容易的，但是吸附能力差。因此，必須邊將反應的 pH 調整在 $7\sim 11$ ，較佳 $8\sim 10.5$ ，邊進行反應。離子交換後的鹼金屬含量可為 0.1 重量%以下，較佳 0.08 重量%以下，更佳 0.06 重量%以下。所使用的鹽水溶液並沒有特別

的限制，但是較佳為水溶性的金屬鹽，尤其鎂、鈣或鋁化合物，特佳為氯化物、硫酸鹽、硝酸鹽。離子交換處理可藉由如下具體的方法來實施。

在反應懸浮液經固液分離、水洗、脫水成的生成物於(上述)水溶性金屬鹽的水溶液中被再乳化而作離子交換的情況中，將水溶性金屬鹽濃度調整在 0.028~0.07 莫耳/升，相對於固形物中的鹼份，以 2~5 當量份來進行。1 當量份係不能充分離子交換，又即使 6 當量份以上也不能改變離子交換量。水溶性金屬鹽的水溶液之濃度高時，則懸浮液中的 Cl^- 或 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 變多，當作雜質殘留在生成物中。矽酸鎂被水熱處理會在結晶系產生構造變化。以 X 射線繞射圖，確認在 100°C 附近有海泡石型的峰。100°C 以上的 X 射線繞射圖係為非晶系，BET 上升，晶體成長開始。因此必須在低溫作離子交換處理，再乳化係在室溫 ~60°C 進行，較佳在室溫 ~30°C 進行。

在用筒式過濾器使反應懸浮液被固液分離及同時用水溶性金屬鹽的水溶液來洗淨之情況中，水溶性金屬鹽係 0.1~0.5 莫耳/升，較佳 0.2~0.4 莫耳/升，可相對於濾餅中的固形物重量而言 15~30 倍量來作洗淨。水溶性金屬鹽濃度低時係不能充分離子交換，相反地若高時則 Cl^- 或 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 當作雜質殘留在生成物中。又，水溶性金屬鹽的水溶液之液溫係 5~60°C，較佳 5~30°C。但是，離子交換方法係不受該些所限定。

離子交換處理、水洗去除不要的鹽，使脫水後乾燥。

乾燥方法係為在裝有脫水濾餅的托盤上，用乾燥空氣來乾燥的棚式乾燥，或將脫水濾餅以製品換算成 100 克/升~500 克/升的濃度再乳化，視情況為了調整乾燥物的形狀，可用膠體研磨機來處理，於高溫槽內噴霧以噴霧乾燥等。乾燥後，可粉碎或分級，粉碎物雖然吸附能力稍微優良，但是噴霧乾燥方面由於吸附處理後的分離去除優良，故通常利用噴霧乾燥以使合成水合矽酸鎂化合物成為球狀粒子。就吸附處理後的分離方法而言，可使用習知的過濾機，例如形成矽藻土等的預被覆層之過濾方法，或亦可使用壓濾機的加壓式過濾法。

根據粉末法 X 射線繞射圖，由上述方法所得到的本發明合成水合矽酸鎂化合物係為顯示無定形的非晶質者。反應條件會影響 BET 法比表面積，反應的 pH 高時其為低，相反地，反應的 pH 低時則 BET 值高。又，溫度亦會造成影響，反應溫度高或加熱熟成處理時，BET 法比表面積可能為在 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上之非常地高，但是相反地鹼金屬的吸附能力變差。雖然原因尚未確定，但是由加熱處理者以粉末法 X 射線繞射圖分析係為非晶質，故認為構造發生變化。本發明的合成水合矽酸鎂化合物之 BET 法比表面積為 $10\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ ，較佳 $150\sim 350\text{m}^2/\text{g}$ 。

本發明的合成水合矽酸鎂化合物係為極有用的吸附劑，可用於在含鹼金屬的觸媒之存在下所製造的粗製聚醚之精製等。即，聚醚的獲得係藉由在含鹼金屬的觸媒，例如苛性鉀、苛性鈉等的鹼金屬氫氧化物、甲醇鉀、甲醇鈉

等的鹼金屬醇鹽、金屬鉀、金屬鈉等的鹼金屬單體以及該些兩種以上的混合物之存在下，加成聚合活性氫化合物和環氧烷化合物而得到。如此所製造的粗製聚醚中，含有數百~數萬 ppm 的鹼金屬觸媒，本發明的吸附劑能有效地吸附去除該觸媒。

該活性氫化合物例如為甲醇、乙醇、丁醇、高級醇、乙二醇、丙二醇、丙三醇、山梨糖醇、異戊四醇、甲基糖苷、醣類等的醇類，酚、烷基酚、雙酚 A 等的酚類，乙二胺、烷基乙二胺、異丙醇胺、乙醇胺等的胺類。又，環氧烷例如為環氧乙烷、環氧丙烷等。

就粗製聚醚中所含有的殘留鹼金屬觸媒之吸附去除方法而言，可為將本發明的合成水合矽酸鎂化合物當作吸附劑添加混合於該粗製聚醚中，分離去除該吸附劑以得到精製聚醚。吸附劑的添加量係隨著殘留的鹼金屬觸媒量而定，但是通常就相對於粗製聚醚而言為 0.1~10 重量%，較佳 0.5~5 重量%。處理條件與習用的方法並沒有特別的不同，較佳為在攪拌下以 70~150℃ 的處理溫度，處理時間為 5 分鐘至 2 小時。吸附處理時，亦可添加水，此時就相對於粗製聚醚而言較宜添加 0.5~3 重量%水。再者，於吸附處理前，為了防止劣化，粗製聚醚中可含有抗氧化劑。

粗製聚醚中的鹼金屬觸媒雖可藉由本發明的吸附劑來去除，但是通常在添加吸附劑之前，添加磷酸、硫酸、焦磷酸鈉、草酸等的無機酸類、無機酸性鹽類、有機酸類的一種以上，發生中和反應，在中和反應結束後才添加吸附

劑。

吸附試驗係使用市售的精製聚醚或二丙二醇來代替粗製的聚醚，在其中添加適量的苛性鉀當作殘留觸媒，以當作粗製聚醚的代用品而使用於吸附試驗。

實施例

以下藉由實施例來更詳細說明本發明，惟本發明不受其所限定。

在實施例中，BET 法比表面積及平均粒徑係藉由以下方法來測量。

BET 法比表面積測定法：

前處理為將 0.2 克本發明的合成水合矽酸鎂化合物吸附劑置入容器內，減壓至真空壓力 100 毫托以下，在 105℃脫氣處理 30 分鐘後，使用 QUANTA CHROME 公司的 NOVA2000 裝置以，BET 法來進行測量。

平均粒徑測量方法：使用 HORIBA 雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置 LA-910 來進行測量。

粗製聚醚的製造例

於高壓釜內加入 92 份甘油、8 份氫氧化鉀，以氮氣置換後，於 100~120℃送入 3,050 份環氧丙烷，使最大反應壓力不超過 0.5MPs 而進行反應。所得而的粗製聚醚中之 KOH 濃度為 2,400ppm。

實施例 1

(合成試驗) 分別調製硫酸鎂 1.3 莫耳/升的水溶液，硫酸 1.3 莫耳/升的水溶液，及 Na₂O 0.7 莫耳/升、SiO₂ 2.1

莫耳/升的 3 號水玻璃水溶液，藉由溢液裝置使 500 毫升水預先流到容積 1 升的不銹鋼製反應槽內，邊攪拌邊用定量泵以各 5.5 毫升/分鐘、4.5 毫升/分鐘、21.3 毫升/分鐘的流量作供給，於室溫連續反應 5 小時。所得到的反應漿體之 pH 為 8.9。對該漿體用真空吸濾器邊吸引邊脫水，於形成濾餅後，用 0.3 莫耳/升的硫酸鎂水溶液，以相對於濾餅中固形物固重量的 20 倍量來洗淨，於藉由離子交換去除鈉後，同樣地以 20 倍量的離子交換水來水洗。所得到的洗淨過之濾餅再乳化成以固形物 200 克/升濃度，藉由實驗室的噴霧乾燥器使乾燥。

所得到的乾燥物之分析結果顯示，BET 比表面積為 $308\text{m}^2/\text{g}$ ，Na 含量為 0.05 重量%，平均粒徑為 $45\mu\text{m}$ ，組成為 $(\text{MgO})_{0.19}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ 。又，粉末法 X 射線繞射圖顯示非晶質。

(吸附試驗 1) 將 100 克粗製聚醚置入容量 200 毫升的燒杯內，邊用氮氣置換邊在加熱板上攪拌，當液溫達到 $90\pm 2^\circ\text{C}$ 時，將 1 克離子交換水加入，再 5 分鐘後添加 1 克所合成的吸附劑，攪拌 30 分鐘以進行吸附試驗。吸附後立刻抽吸過濾，而得到接近無色的透明液體。於室溫電位滴定該試驗液，以測量濾液中的鉀濃度。結果鉀含量為 8.5ppm 。

(吸附試驗 2) 將 100 克粗製聚醚置入容量 200 毫升的燒杯內，邊用氮氣置換邊在加熱板上攪拌，當液溫達到 $90\pm 2^\circ\text{C}$ 時，將 1 克離子交換水加入，再 5 分鐘後添加 3 克

所合成的吸附劑，然後與試驗 1 完全同樣地進行處理，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 0.2ppm。

實施例 2

(合成試驗) 於實施例 1 的離子交換後，在 60℃ 的烘箱中乾燥已水洗淨過的濾餅 20 小時，用實驗室錘磨機來粉碎它，當作評估用的樣品。分析結果顯示 BET 比表面積為 $161\text{m}^2/\text{g}$ ，Na 含量為 0.06 重量%，平均粒徑為 $15\mu\text{m}$ ，組成為 $(\text{MgO})_{0.19}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$ 。又，粉末法 X 射線繞射圖顯示非晶質。

(吸附試驗 1) 與實施例 1 之吸附試驗 1 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 0.9ppm。

(吸附試驗 2) 與實施例 1 之吸附試驗 2 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 0.1ppm。

比較例 1

(合成試驗) 對實施例 1 所合成的反應漿體，不用硫酸鎂水溶液進行離子交換，而是以相對於濾餅中的固形物重量而言 20 倍量離子交換水來洗淨，以外全部同樣地作，而當作比較用樣品。分析結果顯示 BET 比表面積為 $92\text{m}^2/\text{g}$ ，Na 含量為 2.0 重量%，平均粒徑為 $43\mu\text{m}$ ，組成為 $(\text{MgO})_{0.15}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0.92\text{H}_2\text{O}$ 。又，粉末法 X 射線繞射圖顯示非晶質。

(吸附試驗 1) 與實施例 1 之吸附試驗 1 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 24.5ppm。

(吸附試驗 2) 與實施例 1 之吸附試驗 2 完全同樣地

進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 2.3ppm。

比較例 2

(合成試驗) 實施例 1 所合成的反應漿體被硫酸鎂水溶液所離子交換處理後的濾餅，以固形分為 100 克/升濃度用離子交換水再乳化，而得到 1 升漿體。邊攪拌該漿體邊在 120°C 進行 2 小時加熱處理後，用真空吸濾器吸引過濾，以相對於濾餅中固形物固重量的 20 倍量離子交換水來洗淨後，再乳化成 100 克/升濃度，藉由實驗室的噴霧乾燥器使乾燥。對所得到的樣品進行粉末法 X 射線繞射測量，結果雖然弱但亦顯示海泡石型構造的繞射圖。分析結果顯示 BET 比表面積為 $580\text{m}^2/\text{g}$ ，Na 含量為 0.02 重量%，平均粒徑為 $49\mu\text{m}$ ，組成為 $(\text{MgO})_{0.16}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。

(吸附試驗 1) 與實施例 1 之吸附試驗 1 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 27.2ppm。

(吸附試驗 2) 與實施例 1 之吸附試驗 2 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中鉀濃度係鉀含量 5.8ppm。

實施例 3

(合成試驗) 分別調製硫酸鎂 1.37 莫耳/升的水溶液，鹽酸 1.19 莫耳/升的水溶液，及 Na_2O 0.56 莫耳/升、 SiO_2 1.73 莫耳/升的 3 號水玻璃水溶液，藉由溢液裝置使 500 毫升水預先流到容積 1 升的不銹鋼製反應槽內，邊攪拌邊用定量泵以各 3.86 毫升/分鐘、8.87 毫升/分鐘、18.93 毫升/分鐘的流量作供給，於室溫連續反應 5 小時。所得到的反應漿體之 pH 為 9.0。對該漿體用真空吸濾器邊吸

引邊脫水，於形成濾餅後，用 0.2 莫耳/升的氯化鈣水溶液，以相對於濾餅中固形物固重量的 20 倍量來洗淨，於藉由離子交換去除鈉後，同樣地以 20 倍量的離子交換水來水洗。所得到的洗淨過之濾餅再乳化成固形物 200 克/升濃度，藉由實驗室的噴霧乾燥器使乾燥。

所得到的乾燥物之分析結果顯示，BET 比表面積為 $104\text{m}^2/\text{g}$ ，Na 含量為 0.01 重量%，平均粒徑為 $17\mu\text{m}$ ，組成為 $(\text{CaO})_{0.03} \cdot (\text{MgO})_{0.13} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$ 。又，粉末法 X 射線繞射圖顯示非晶質。

(吸附試驗 1) 與實施例 1 之吸附試驗 1 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 1.2ppm。

(吸附試驗 2) 與實施例 1 之吸附試驗 2 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中鉀濃度係鉀含量 0.2ppm。

實施例 4

(合成試驗) 分別調製硫酸鎂 1.4 莫耳/升的水溶液及 Na_2O 0.6 莫耳/升、 SiO_2 1.7 莫耳/升的 3 號水玻璃水溶液，藉由溢液裝置使 500 毫升水預先流到容積 1 升的不銹鋼製反應槽內，邊攪拌邊用定量泵以各 19.64 毫升/分鐘、49.03 毫升/分鐘的流量作供給，於室溫連續反應 5 小時。所得到的反應漿體之 pH 為 8.9。對該漿體用真空吸濾器邊吸引邊脫水，於形成濾餅後，用 0.3 莫耳/升的硫酸鎂水溶液，以相對於濾餅中固形物固重量的 20 倍量來洗淨，於藉由離子交換去除鈉後，同樣地以 20 倍量的離子交換水來水洗。所得到的洗淨過之濾餅再乳化成固形物 200 克/升濃

度，藉由實驗室的噴霧乾燥器使乾燥。

所得到的乾燥物之分析結果顯示，BET 比表面積為 $318\text{m}^2/\text{g}$ ，Na 含量為 0.05 重量%，平均粒徑為 $46\mu\text{m}$ ，組成為 $(\text{MgO})_{0.31}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 。又，粉末法 X 射線繞射圖顯示非晶質。

(吸附試驗 1) 與實施例 1 之吸附試驗 1 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 9.2ppm。

(吸附試驗 2) 與實施例 1 之吸附試驗 2 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中鉀濃度係鉀含量 0.3ppm。

實施例 5

(合成試驗) 於實施例 4 的離子交換後，在 60°C 的烘箱中乾燥已水洗淨過的濾餅 20 小時，用實驗室錘磨機來粉碎它，當作評估用的樣品。分析結果顯示 BET 比表面積為 $171\text{m}^2/\text{g}$ ，Na 含量為 0.06 重量%，平均粒徑為 $18\mu\text{m}$ ，組成為 $(\text{MgO})_{0.31}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 。又，粉末法 X 射線繞射圖顯示非晶質。

(吸附試驗 1) 與實施例 1 之吸附試驗 1 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 1.4ppm。

(吸附試驗 2) 與實施例 1 之吸附試驗 2 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 0.2ppm。

比較例 3

(合成試驗) 對實施例 5 所合成的反應漿體，不用硫酸鎂水溶液進行離子交換，而是以相對於濾餅中的固形物重量而言 20 倍量離子交換水來洗淨，以外全部同樣地作，

而當作比較用樣品。分析結果顯示 BET 比表面積為 $228\text{m}^2/\text{g}$ ，Na 含量為 1.5 重量%，平均粒徑為 $14\mu\text{m}$ ，組成為 $(\text{MgO})_{0.28}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ 。又，粉末法 X 射線繞射圖顯示非晶質。

(吸附試驗 1) 與實施例 1 之吸附試驗 1 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 15.2ppm 。

(吸附試驗 2) 與實施例 1 之吸附試驗 2 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 1.6ppm 。

比較例 4

(合成試驗) 對實施例 5 所合成的反應漿體，不用硫酸鎂水溶液進行離子交換，而是以相對於濾餅中的固形物重量而言 50 倍量離子交換水來洗淨，以外全部同樣地作，而當作比較用樣品。分析結果顯示 BET 比表面積為 $235\text{m}^2/\text{g}$ ，Na 含量為 1.04 重量%，平均粒徑為 $13\mu\text{m}$ ，組成為 $(\text{MgO})_{0.28}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ 。又，粉末法 X 射線繞射圖顯示非晶質。

(吸附試驗 1) 與實施例 1 之吸附試驗 1 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 14.8ppm 。

(吸附試驗 2) 與實施例 1 之吸附試驗 2 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 1.5ppm 。

實施例 6

(合成試驗) 分別調製 0.23 升硫酸鎂 1.3 莫耳/升的水溶液、0.03 升硫酸鋁 1.0 莫耳/升的水溶液及 0.74 升離子交換水之混合溶液，及 Na_2O 0.376 莫耳/升、 SiO_2 1.1

莫耳/升的 3 號水玻璃水溶液，藉由溢液裝置使 500 毫升水預先流到容積 1 升的不銹鋼製反應槽內，邊攪拌邊用定量泵以各 10.0 毫升/分鐘、10.7 毫升/分鐘的流量作供給，於室溫連續反應 5 小時。所得到的反應漿體之 pH 為 9.1。對該漿體用真空吸濾器邊吸引邊脫水，於形成濾餅後，用 0.3 莫耳/升的硫酸鎂水溶液，以相對於濾餅中固形物固重量的 20 倍量來洗淨，於藉由離子交換去除鈉後，同樣地以 20 倍量的離子交換水來水洗。所得到的洗淨過之濾餅再乳化成固形物 200 克/升濃度，藉由實驗室的噴霧乾燥器使乾燥。

所得到的乾燥物之分析結果顯示，BET 比表面積為 $257\text{m}^2/\text{g}$ ，Na 含量為 0.07 重量%，平均粒徑為 $44\mu\text{m}$ ，組成為 $(\text{MgO})_{0.24} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.024} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ 。又，粉末法 X 射線繞射圖顯示非晶質。

(吸附試驗 1) 與實施例 1 之吸附試驗 1 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 8.9ppm。

(吸附試驗 2) 與實施例 1 之吸附試驗 2 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中鉀濃度係鉀含量 0.3ppm。

比較例 5

(合成試驗) 分別調製硫酸鎂 1.3 莫耳/升的水溶液、硫酸 1.7 莫耳/升的水溶液及 Na_2O 0.7 莫耳/升、 SiO_2 2.2 莫耳/升的 3 號水玻璃水溶液，藉由溢液裝置使 500 毫升水預先流到容積 1 升的不銹鋼製反應槽內，邊攪拌邊用定量泵以各 1.57 毫升/分鐘、8.4 毫升/分鐘、23.37 毫升/分

鐘的流量作供給，於室溫連續反應 5 小時。所得到的反應漿體之 pH 為 8.5。對該漿體用真空吸濾器邊吸引邊脫水，於形成濾餅後，用 0.3 莫耳/升的硫酸鎂水溶液，以相對於濾餅中固形物固重量的 20 倍量來洗淨，於藉由離子交換去除鈉後，同樣地以 20 倍量的離子交換水來水洗。所得到的洗淨過之濾餅在 60°C 的烘箱中被乾燥 20 小時，用實驗室錘磨機來粉碎它，當作評估用的樣品。乾燥物的分析結果顯示 BET 比表面積為 $485\text{m}^2/\text{g}$ ，Na 含量為 0.01 重量%，平均粒徑為 $13\mu\text{m}$ ，組成為 $(\text{MgO})_{0.043} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ 。又，粉末法 X 射線繞射圖顯示非晶質。

(吸附試驗 1) 與實施例 1 之吸附試驗 1 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 20.5ppm。

(吸附試驗 2) 與實施例 1 之吸附試驗 2 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 4.3ppm。

比較例 6

(合成試驗) 分別調製硫酸鎂 1.3 莫耳/升的水溶液、苛性鈉 3.5 莫耳/升的水溶液及 Na_2O 0.7 莫耳/升、 SiO_2 2.2 莫耳/升的 3 號水玻璃水溶液，藉由溢液裝置使 500 毫升水預先流到容積 1 升的不銹鋼製反應槽內，邊攪拌邊用定量泵以各 17.3 毫升/分鐘、12.2 毫升/分鐘、3.8 毫升/分鐘的流量作供給，於室溫連續反應 5 小時。所得到的反應漿體之 pH 為 9.5。對該漿體用真空吸濾器邊吸引邊脫水，於形成濾餅後，用 0.3 莫耳/升的硫酸鎂水溶液，以相對於濾餅中固形物固重量的 20 倍量來洗淨，於藉由離子交換

去除鈉後，同樣地以 20 倍量的離子交換水來水洗。所得到的洗淨過之濾餅在 60°C 的烘箱中被乾燥 20 小時，用實驗室錘磨機來粉碎它，當作評估用的樣品。乾燥物的分析結果顯示 BET 比表面積為 $100\text{m}^2/\text{g}$ ，Na 含量為 0.06 重量%，平均粒徑為 $20\mu\text{m}$ ，組成為 $(\text{MgO})_{0.83} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ 。又，粉末法 X 射線繞射圖顯示非晶質。

(吸附試驗 1) 與實施例 1 之吸附試驗 1 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 14.5ppm。

(吸附試驗 2) 與實施例 1 之吸附試驗 2 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 1.4ppm。

比較例 7

以市售的吸附劑 A 當作比較性樣品。分析結果顯示 BET 比表面積為 $172\text{m}^2/\text{g}$ ，Na 含量為 1.6 重量%，平均粒徑為 $42\mu\text{m}$ ，組成為 $(\text{MgO})_{0.27} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ 。

(吸附試驗 1) 與實施例 1 之吸附試驗 1 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 26.0ppm。

(吸附試驗 2) 與實施例 1 之吸附試驗 2 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 2.8ppm。

比較例 8

以市售的吸附劑 B 當作比較性樣品。分析結果顯示 BET 比表面積為 $568\text{m}^2/\text{g}$ ，Na 含量為 0.08 重量%，平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ ，組成為 $(\text{MgO})_{0.61} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.85\text{H}_2\text{O}$ 。

(吸附試驗 1) 與實施例 1 之吸附試驗 1 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 33.0ppm。

(吸附試驗 2) 與實施例 1 之吸附試驗 2 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 10.1ppm。

比較例 9

以市售的吸附劑 C 當作比較性樣品。分析結果顯示 BET 比表面積為 $502\text{m}^2/\text{g}$ ，Na 含量為 0.41 重量%，平均粒徑為 $51\mu\text{m}$ ，組成為 $(\text{MgO})_{0.38}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ 。

(吸附試驗 1) 與實施例 1 之吸附試驗 1 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 35.2ppm。

(吸附試驗 2) 與實施例 1 之吸附試驗 2 完全同樣地進行吸附試驗，結果濾液中的鉀濃度係鉀含量 12.1ppm。

發明的效果

依本發明，可以有效率且經濟地去除以鹼性化合物當作觸媒而製造的粗製聚醚中所殘留的觸媒，可減少吸附劑的使用量。根據環境影響的最近情況，藉由提高吸附能力，可以減少能量的消耗，對於廢棄物處理場的問題等帶來經濟效果。本發明之吸附劑所處理過的聚醚可適用為聚胺甲酸酯發泡體、樹脂、界面活性劑或化粧品等的原料。

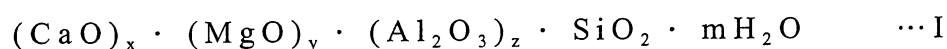
(五)圖式簡單說明

無

伍、中文發明摘要：

一種粗製聚醚之精製方法，其係為使由含活性氫的化合物與環氧烷化合物在含有鹼金屬的鹼性觸媒之存在下加成聚合所得到粗製聚醚，接觸一滿足下述(1)~(5)要件的由合成水合矽酸鎂化合物所成的吸附劑，以減少該粗製聚醚中的鹼金屬含量。

(1)下式 I



其中 x 、 y 、 z 和 m 分別滿足以下範圍

$$x < y, \quad z < y$$

$$0 \leq x \leq 0.1, \quad 0.06 \leq y \leq 0.6$$

$$0 \leq z \leq 0.1, \quad 0.1 \leq m \leq 1.5,$$

(2)經粉末法 X 射線繞射圖分析為非晶質，

(3)BET 法比表面積為 $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ ，

(4)鹼金屬含量為 0.1 重量%以下，及

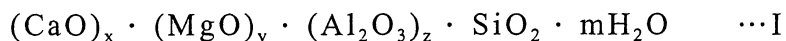
(5)平均粒徑為 $2 \sim 60 \mu\text{m}$ 。

本發明可以有效地得到鹼金屬含量極少的精製聚醚。

陸、英文發明摘要：

A process for purifying crude polyether is characterized by contacting a crude polyether obtained for the addition polymerization of an active hydrogen-containing compound and an alkylene oxide compound with an adsorbent consisting of a synthetic hydrated magnesium silicate compound satisfying the following formulae (1) to (5), in the presence of an alkali metal-containing basic catalyst, so that the content of the alkali metal contained in the crude polyether is reduced.

(1) formula I



wherein x, y, z and m each satisfy the following equations:

$$x < y, \quad z < y$$

$$0 \leq x \leq 0.1, \quad 0.06 \leq y \leq 0.6$$

$$0 \leq z \leq 0.1, \quad 0.1 \leq m \leq 1.5$$

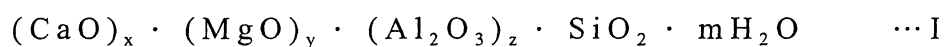
- (2) amorphous, as determined by powder X-ray diffractometry,
- (3) 100 to 400 m²/g, as determined by BET specific surface area method,
- (4) alkali metal content of less than 0.1 percent by weight, and
- (5) average particle diameter of from 2 to 60 μm.

A purified polyether having rare alkali metal content can be obtained by the present invention effectively.

拾、申請專利範圍：

1. 一種粗製聚醚之精製方法，其係為使由含活性氫的化合物與環氧烷化合物在含有鹼金屬的鹼性觸媒之存在下加成聚合所得到粗製聚醚，接觸一滿足下述(1)~(5)要件之由合成水合矽酸鎂化合物所成的吸附劑，以減少該粗製聚醚中的鹼金屬含量。

(1) 下式 I



其中 x 、 y 、 z 和 m 分別滿足以下範圍

$$x < y, \quad z < y$$

$$0 \leq x \leq 0.1, \quad 0.06 \leq y \leq 0.6$$

$$0 \leq z \leq 0.1, \quad 0.1 \leq m \leq 1.5,$$

(2) 經粉末法 X 射線繞射圖分析為非晶質，

(3) BET 法比表面積為 $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ ，

(4) 鹼金屬含量為 0.1 重量%以下，及

(5) 平均粒徑為 $2 \sim 60 \mu\text{m}$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之粗製聚醚之精製方法，其中該合成水合矽酸鎂化合物係為式 I 中 x 、 y 、 z 和 m 分別滿足以下範圍者，

$$x < y, \quad z < y$$

$$0 \leq x < 0.05, \quad 0.12 < y < 0.25$$

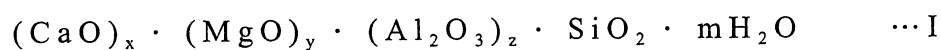
$$0 \leq z < 0.05, \quad 0.1 \leq m \leq 1.5。$$

3. 如申請專利範圍第 1 項之粗製聚醚之精製方法，其中該合成水合矽酸鎂化合物的 BET 法比表面積為

150~350m²/g。

- 4.如申請專利範圍第 1 項之粗製聚醚之精製方法，其中該合成水合矽酸鎂化合物的鹼金屬含量為 0.08 重量%以下。
- 5.如申請專利範圍第 1 項之粗製聚醚之精製方法，其中該合成水合矽酸鎂化合物的平均粒徑為 5~40μm。
- 6.如申請專利範圍第 1 項之粗製聚醚之精製方法，其中該合成水合矽酸鎂化合物係藉由使水溶性鎂鹽與矽酸鈉鹽反應，接著使所得到的矽酸鎂接觸至少一種選自由水溶性鎂鹽、水溶性鋁鹽及水溶性鉀鹽所組成族群的鹽之水溶液而得到者。
- 7.一種吸附劑，其由滿足下述(1)~(5)要件的合成水合矽酸鎂化合物所構成，

(1)下式 I



其中 x、y、z 和 m 分別滿足以下範圍

$$x < y, \quad z < y$$

$$0 \leq x \leq 0.1, \quad 0.06 \leq y \leq 0.6$$

$$0 \leq z \leq 0.1, \quad 0.1 \leq m \leq 1.5,$$

- (2)經粉末法 X 射線繞射圖分析為非晶質，
- (3)BET 法比表面積為 100~400m²/g，
- (4)鹼金屬含量為 0.1 重量%以下，及
- (5)平均粒徑為 2~60μm。

- 8.如申請專利範圍第 7 項之吸附劑，其中該合成水合矽酸

鎂化合物係為式 I 中 x 、 y 、 z 和 m 分別滿足以下範圍者，

$$x < y, \quad z < y$$

$$0 \leq x < 0.05, \quad 0.12 < y < 0.25$$

$$0 \leq z < 0.05, \quad 0.1 \leq m \leq 1.5。$$

9. 如申請專利範圍第 7 項之吸附劑，其中該合成水合矽酸鎂化合物的 BET 法比表面積為 $150 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
10. 如申請專利範圍第 7 項之吸附劑，其中該合成水合矽酸鎂化合物的鹼金屬含量為 0.08 重量% 以下。
11. 如申請專利範圍第 7 項之吸附劑，其中該合成水合矽酸鎂化合物的平均粒徑為 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 。
12. 如申請專利範圍第 7 項之吸附劑，其中該合成水合矽酸鎂化合物係藉由在合成後與至少一種選自由水溶性鎂鹽、水溶性鋁鹽及水溶性鉀鹽所組成族群的鹽之水溶液接觸而得到者。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：