



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I808991 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：107132085

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 12 日

(51)Int. Cl. : C08G65/34 (2006.01) C08G65/46 (2006.01)

(30)優先權：2017/09/29 南韓 10-2017-0128260

(71)申請人：南韓商 S K 化學公司 (南韓) SK CHEMICALS CO., LTD. (KR)
南韓

(72)發明人：鄭在一 CHUNG, JAE-IL (KR)；趙顯竣 CHO, HYUN JUN (KR)；金漢錫 KIM, HAN-SEOK (KR)；金得洙 KIM, DEUG-SOO (KR)

(74)代理人：吳豐任；戴俊彥

(56)參考文獻：

CN 1411482A

審查人員：李宜儒

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 18 頁

(54)名稱

聚三亞甲基醚二醇及其製備方法

(57)摘要

提供了一種聚三亞甲基醚二醇及其製備方法，其中可無需長時間暴露在高溫下有效地從聚三亞甲基醚二醇產品中去除各種副產物和寡聚物，因此由於各種副產物和低分子量寡聚物的移除，分子量的變化可被降低。

Provided are a polytrimethylene ether glycol and a preparation method thereof, wherein various by-products and oligomers may be effectively removed from a polytrimethylene ether glycol product without exposing to a high temperature for a long period of time, and therefore, a molecular weight variation may be reduced due to the removal of various by-products and low molecular weight oligomers.



I808991

【發明摘要】

公告本

【中文發明名稱】聚三亞甲基醚二醇及其製備方法

【英文發明名稱】Polytrimethylene ether glycol and method for preparation thereof

【中文】

提供了一種聚三亞甲基醚二醇及其製備方法，其中可無需長時間暴露在高溫下有效地從聚三亞甲基醚二醇產品中去除各種副產物和寡聚物，因此由於各種副產物和低分子量寡聚物的移除，分子量的變化可被降低。

【英文】

Provided are a polytrimethylene ether glycol and a preparation method thereof, wherein various by-products and oligomers may be effectively removed from a polytrimethylene ether glycol product without exposing to a high temperature for a long period of time, and therefore, a molecular weight variation may be reduced due to the removal of various by-products and low molecular weight oligomers.

【指定代表圖】第（無）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】聚三亞甲基醚二醇及其製備方法

【英文發明名稱】Polytrimethylene ether glycol and method for preparation thereof

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種聚三亞甲基醚二醇及其製備方法。

【先前技術】

【0002】 聚三亞甲基醚二醇(Polytrimethylene ether glycol, PO3G)是一種以氧環丁烯(oxetene)或1,3-丙二醇(1,3-propanediol, 1,3-PDO)為基礎的醚多元醇(ether polyol)，由於其獨特的晶體結構，可賦予聚氨酯(polyurethane)不同的特性。聚氨酯可應用有與高彈性相比具有優異的機械性能的PO3G，並可使用於與例如聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)、聚丙二醇(polypropylene glycol, PPG)、聚四亞甲基乙二醇(polytetramethylene glycol, PTMG)等現有聚醚多元醇不同應用領域的應用，因此對聚氨酯進行了大量的研究。

【0003】 一種製備聚三亞甲基醚二醇的方法主要分為兩種方法。其中一種方法是透過氧環丁烯的開環聚合(ring-opening polymerization)製備聚三亞甲基醚二醇。雖然這種方法是一種簡單的方法，但由於原材料的不穩定性，商業化無法進行，因此這種方法仍在研究領域。

【0004】 另一種方法是透過縮合聚合(condensation polymerization)從1,3-丙二醇製備聚三亞甲基醚二醇。與透過氧環丁烯的開環聚合製備聚三亞甲基醚二醇

第 1 頁，共 14 頁(發明說明書)

的方法相比，這種方法相當複雜，但可在相對溫和的聚合條件下進行製備。揭露這種方法的文件以美國專利號6977291和7745668為例。

【0005】 同時，如上述專利所述，透過縮合聚合從1,3-丙二醇製備聚三亞甲基醚二醇會產生一些問題。首先，由於縮合聚合是在酸催化劑的存在下持續反應1,3-丙二醇一段長時間，因此也產生了各種副產物和低分子量寡聚物。這些材料具有不同於聚三亞甲基醚二醇的極性，並表現出導致在分子量分佈和分子量上的變化的局部分佈。

【0006】 此外，由於大多數副產物都是以醛(aldehyde)為基礎的副產物，它們本身就有難聞的氣味，也對聚三亞甲基醚二醇的顏色以及後處理反應中的反應速率和選擇性產生不利影響，還形成1,3-丙二醇和環狀寡聚物(cyclic oligomers)。環狀寡聚物主要歸因於1,3-丙二醇的分子結構。同樣，在透過使用1,3-丙二醇製備聚酯PTT時，由於1,3-丙二醇的分子結構，環狀寡聚物被過度產生，因此在聚合物的聚合程度和最終製程中產生了許多問題。為了有效移除環狀寡聚物，經常採用固相聚合製程。即使在聚三亞甲基醚二醇的情況下，殘留的環狀寡聚物也可能導致使用該物質生產的物品的機械性能惡化，並且還可能導致遷移到物品表面。

【0007】 因此，透過縮合聚合從1,3-丙二醇製備聚三亞甲基醚二醇之後，有必要對聚三亞甲基醚二醇進行純化，以去除來自該產品的各種副產物和寡聚物。為此目的，一般考慮採用蒸餾製程。然而，仍存在一個問題，即當例如聚三亞甲基醚二醇的多元醇聚合物暴露在高溫下持續一長時間，會發生熱氧化。

【0008】 所以，目前的發明者已經對研究在不暴露於高溫下持續一段長時間的情況下淨化聚三亞甲基醚二醇的方法作出了廣泛的努力，因此他們發現當應用如下所述蒸餾的特定條件時，上述問題可以解決，從而完成本發明。

【發明內容】

【0009】 [技術問題]

【0010】 本發明提供了一種製備聚三亞甲基醚二醇的方法，其中可在未長時間暴露在高溫的情況下從聚三亞甲基醚二醇產品中去除各種副產物和寡聚物，以及透過該方法製備出的聚三亞甲基醚二醇。

【0011】 [技術手段]

【0012】 為了達到上述目的，本發明提供了一種分子量分佈(mw/mn)為1.8至2.1的聚三亞甲基醚二醇，其中數量平均分子量為400或更低的寡聚物的含量為0.5wt%或更低。

【0013】 當透過從1,3-丙二醇縮合聚合製備聚三亞甲基醚二醇時，具有寬廣的分子量分佈的聚三亞甲基醚二醇可被產生，並且也會產生各種副產物和低分子量寡聚物。寬廣分子量分佈的主要原因是產生了寡聚物，導致了使用聚三亞甲基醚二醇生產的物品的物理性質產生變化，從而限制了聚三亞甲基醚二醇的應用領域。此外，由於大多數副產物都是以醛為基礎的化合物，它們對聚三亞甲基醚二醇的物理性能產生不利影響，本身具有難聞的氣味，也對採用聚三亞甲基醚二醇的後處理反應的反應速率以及選擇性和聚三亞甲基醚二醇的顏色產生不利影響。

【0014】 因此，有必要透過縮合聚合從1,3-丙二醇製備出的聚三亞甲基醚二醇進行純化。為此，聚三亞甲基醚二醇通常透過蒸餾製程進行純化。然而，在純化製程中，聚三亞甲基醚二醇被允許長時間處於高溫狀態，這就產生了熱氧化的問題。

【0015】 因此，本發明提供了一種在不將聚三亞甲基醚二醇長時間暴露在高溫的情況下透過應用蒸餾製程對聚三亞甲基醚二醇進行純化的方法，如下所述。此外，透過這種方法，可以去除各種副產物和低分子量寡聚物，因此純化後的聚三亞甲基醚二醇可能具有較窄的分子量分佈，從而減少分子量的變化。

【0016】 此外，根據本發明，在聚三亞甲基醚二醇中，數量平均分子量在400或更低的寡聚物含量為0.5wt%或更低，較佳為0.4wt%或更低、0.3wt%或更低、0.2wt%或更低、或0.1wt%或更少。

【0017】 此外，根據本發明，在聚三亞甲基醚二醇中，1,3-丙二醇的含量為100ppmw或更低，較佳為90ppmw或更低、80ppmw或更低、70ppmw或更低、60ppmw或更低、50ppmw或更低、或40ppmw或更低。

【0018】 此外，根據本發明，在聚三亞甲基醚二醇中，醛含量為300ppmw或更低，較佳為200ppmw或更低、150ppmw或更低、100ppmw或更低、90ppmw或更低、80ppmw或更低、70ppmw或更低、60ppmw或更低、50ppmw或更低、或40ppmw或更低。醛是指一種含有醛基團的化合物，且可以透過分析碳基團來測量，如示例所述。

【0019】 此外，根據本發明，聚三亞甲基醚二醇的數量平均分子量為400至4000。

【0020】 此外，本發明還提供了一種製備上述聚三亞甲基醚二醇的方法，該方法包括以下步驟：

【0021】 透過聚合1,3-丙二醇製備含有聚三亞甲基醚二醇的產品(步驟1)；以及

【0022】 在溫度為150°C到250°C以及壓力為0.001托(torr)至2.0torr的情況下透過蒸餾所述產品，製備出純化的聚三亞甲基醚二醇(步驟2)。

【0023】 此後將詳細描述本發明的每一步驟。

【0024】 聚三亞甲基醚二醇的製備步驟(步驟1)

【0025】 本發明的步驟1是透過聚合1,3-丙二醇來製備包括聚三亞甲基醚二醇的產品的步驟。

【0026】 只要在反應條件下從1,3-丙二醇製備聚三亞甲基醚二醇，步驟1的反應條件就不會特別受限。較佳地，透過採用聚縮合催化劑(polycondensation catalyst)對1,3-丙二醇進行聚縮合反應，製備聚三亞甲基醚二醇。

【0027】 具體而言，縮聚合催化劑是選自由路易斯酸(Lewis acid)、青銅酸(Bronsted acid)、超級酸(super acid)及其混合物所組成的群組中。較佳的是，催化劑是選自由無機酸、有機磺酸、雜多酸(heteropolyacids)和金屬鹽所組成的群組中。更佳的是，催化劑是選自由硫酸(sulfuric acid)、氟磺酸(fluorosulfonic acid)、亞磷酸(phosphorous acid)、對甲苯磺酸(p-toluenesulfonic acid)、苯磺酸

(benzenesulfonic aci)、磷鎢酸(phosphotungstic acid)、磷鉬酸(phosphomolybdenic acid)、三氟甲磺酸(trifluoromethanesulfonic acid)、1,1,2,2-四氟乙烷磺酸(1,1,2,2-tetrafluoro-ethanesulfonic acid)、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷磺酸(1,1,1,2,3,3-hexafluoropropanesulfonic)、三氟甲烷磺酸鉍(bismuth triflate)、三氟甲烷磺酸釔(yttrium triflate)、三氟甲烷磺酸鐿(ytterbium triflate)、三氟甲烷磺酸釹(neodymium triflate)、三氟甲烷磺酸鑰(lanthanum triflate)、三氟甲烷磺酸銦(scandium triflate)以及三氟甲烷磺酸鋯(zirconium triflate)所組成的群組中。催化劑也可選自由沸石(zeolites)、含氟氧化鋁(fluorinated alumina)、酸處理二氧化矽(acid-treated silica)、酸處理二氧化矽-氧化鋁(acid-treated silica-alumina)、雜聚酸(heteropolyacids)以及在氧化鋯、二氧化鈦、氧化鋁和/或二氧化矽上支撐的雜多酸所組成的群組中。較佳地，硫酸被用作為縮聚合催化劑。

【0028】 根據反應混合物的重量，催化劑較佳在0.1wt%至20wt%的濃度下使用，更佳的是，在1wt%至5wt%的濃度下使用。

【0029】 此外，縮聚合較佳在150°C至250°C的溫度下進行，更佳在160°C至220°C的溫度下進行。此外，此反應較佳在有惰性氣體存在下進行，更佳在氮氣下進行。

【0030】 在縮合聚合之後，可進一步進行水解反應，以去除與聚三亞甲基醚二醇結合的酸。此外，水解反應之後可能會發生中和反應。

【0031】 蒸餾步驟(步驟2)

【0032】 本發明的步驟2是透過蒸餾步驟1的產物來去除各種副產物和低分子

量寡聚物的步驟。

【0033】 如上所述，當聚三亞甲基醚二醇透過在高溫下長時間保持來蒸餾時，可能會產生熱氧化問題，因此本發明的特徵在於在相對較低的溫度下短時間內進行純化。

【0034】 為此，蒸餾較佳是透過薄膜蒸發(thin film evaporation)、降膜蒸發(falling film evaporation)或短路徑蒸發(short path evaporation)來進行，其中分別使用薄膜蒸發器、降膜蒸發器或短路徑蒸發器。在蒸餾過程中，欲分離的混合物被製成薄膜，以增加其與熱源接觸的表面積。例如，在薄膜蒸發的情況下，引入薄膜蒸發器的混合物透過物理力(例如雨刷)在薄膜蒸發器的內壁上形成薄膜，並在適當的溫度下透過熱源(如加熱介質)將其加熱，以進行蒸餾。當薄膜蒸發器的內壓降低時，材料的氣相壓力就會降低，因此有利於在低於其原始沸點的溫度下進行蒸發。此外，可在薄膜蒸發器內提供用於回收蒸發材料的冷凝器。

【0035】 此外，在使用蒸餾劑時，可持續施加欲分離的混合物是有幫助的。具體而言，欲分離的混合物可以持續導引入蒸發器的上部，使純化後的混合物可以在蒸發器的下部被回收。

【0036】 同時，在本發明中，對於蒸餾來說，步驟1的產品在150°C至250°C的溫度以及壓力為0.001torr至2.0torr的情況下被蒸餾。

【0037】 溫度為用於蒸餾的溫度，且可以透過在蒸發器外壁提供的熱源(例如加熱介質)來控制。當溫度低於150°C時，存在蒸餾效果不足的問題，因此很難去

除各種副產物和低分子量的寡聚物。當溫度高於250°C時，可能會出現聚三亞甲基醚二醇的熱氧化問題。較佳地，溫度為160°C或更高，或170°C或更高，以及為240°C或更低，230°C或更低，或220°C或更低。

【0038】 此外，壓力是蒸發器的內部壓力，以降低欲分離的材料的氣相壓力，並可透過例如連接到蒸發器內部的真空泵來控制。當壓力低於0.001torr時，存在壓力難以保持的問題，並且每種材料的氣相壓力過度被降低，從而降低分離效率。當壓力高於2.0torr時，存在每種材料的氣相壓力被稍微降低，從而降低分離效率的問題。較佳地，壓力為0.005torr或更高，或0.01torr或更高，以及為1.5torr或更低，1.0torr或更低，0.9torr或更低，0.8torr或更低，0.7torr或更低，0.6torr或更低，0.5torr或更低，0.4torr或更低，0.3torr或更低，0.2torr或更低，或0.1torr或更低。

【0039】 同時，蒸發器中蒸發的各種副產物和低分子量寡聚物可透過冷凝器從蒸發器的下部排出，從而分別回收剩餘的純化混合物。

【0040】 因此，透過上述本發明的製備方法可達到各種副產物和低分子量寡聚物從純化聚三亞甲基醚二醇中被去除的效果。

【0041】 由於上述效果，與步驟1的產物相比，純化後的聚三亞甲基醚二醇具有較窄的分子量分佈以及較低含量的低分子量寡聚物與各種副產物，並且純化的聚三亞甲基醚二醇的數量平均分子量具有較少的變化。

【0042】 如下文所述的示例中，當將在步驟1中製備的聚三亞甲基醚二醇等分

為預定的數量，以製備多個樣品，並對這些樣品進行分析時，這些樣品之間的數量平均分子量有較大的變化，反之，步驟2的蒸餾顯著降低樣品之間的變化。

【0043】 藉此，在本發明中，可以去除各種副產物，並可製備具有一致的數量平均分子量的聚三亞甲基醚二醇。

【0044】 [發明效果]

【0045】 如上所述，根據本發明，聚三亞甲基醚二醇及其製備方法的特徵在於在不長時間暴露在高溫的情況下，從聚三亞甲基醚二醇產品有效地移除各種副產物和寡聚物，因此由於各種副產物和低分子量寡聚物的移除，分子量變化可被降低。

【圖式簡單說明】

【0046】

無

【實施方式】

【0047】 在此將提供較佳的實例，以助於瞭解本發明。不過，以下實例僅用於說明目的，本發明的範圍並不以下述範例為限。

【0048】 實例

【0049】 (步驟1)

【0050】 一20公升雙層夾套反應器中裝滿1,3-丙二醇(15公斤)和硫酸(150克)，並在 $166\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的氮氣下加熱35小時，以製備聚合物，並透過上冷凝器移除

副產物。所製備的聚合物的黏度量測為2300cps(25°C)。隨後，加入去離子水(5公斤)，並在95°C的氮氣下將產生的混合物下保持4小時，以水解在聚合過程中形成的酸酯。在水解之後，在1000毫升去離子水中加入124克氫氧化鈣(Ca(OH)₂)，並在氮氣流下攪拌時，在80°C下加熱混合物。中和反應持續3個小時，然後在110°C的減壓下乾燥該產品2小時，且使用Nutsche過濾器進行過濾，以獲得總共8.7公斤的聚三亞甲基醚二醇產品。

【0051】 透過等分上述產品製備出每個1公斤的9個樣品(#1~9個)，並分別對樣品進行以下物理特性的量測。

【0052】 (1) OHV以及端基(End-group)平均分子量(Mn)

【0053】 在實例中製備的6克聚三亞甲基醚二醇與15ml的乙醯化試劑(acetylation reagent)(乙酸酐(acetic anhydride)/吡啶(pyridine)=10/40vol%)被引入100毫升的燒瓶中，並在回流時在100°C下反應30分鐘。在反應之後，在室溫下對混合物進行冷卻，並引入50毫升的純水。使用自動滴定器(titrator)(製造商: metronome, Titrino 716)將製備的反應物與正常濃度為0.5的氫氧化鉀(KOH)進行滴定反應。OHV是根據以下數學公式1計算。

【0054】 [數學公式1]

【0055】 $OHV = 56.11 \times 0.5 \times (A - B) / \text{樣品進料量}$

【0056】 其中

【0057】 56.11代表KOH的分子量，

【0058】 0.5代表KOH的正常濃度，

【0059】 A代表在空白測試中使用的氫氧化鈉(NaOH)溶液的分配量，以及

【0060】 B代表樣品滴定中使用的NaOH溶液的分配量。

【0061】 根據以下數學公式2，量測到的OHV被轉換為端基平均分子量(Mn)。

第 10 頁，共 14 頁(發明說明書)

【0062】 [數學公式2]

【0063】 $Mn = (56.11 \times 2 / OHV) \times 1000$

【0064】 其中

【0065】 56.11代表KOH的分子量，以及

【0066】 2表示PO3G的官能基的數量。

【0067】 (2)分子量分佈(Mw/Mn)與寡聚物含量(wt%)

【0068】 在實例中製備的聚三亞甲基醚二醇以1%的重量濃度溶解在四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF)中，使用聚乙二醇作為標準材料，透過凝膠滲透層析儀(製造商：WATERS，型號：Alliance，檢測器：2414RI檢測器，塔：Strygel HR 0.5/1/4)計算重量平均分子量(Mw)與數量平均分子量(Mn)。從所量測的Mw與Mn可計算出Mn在400或更低的低分子量寡聚物的分子量分佈值與含量。

【0069】 (3)羰基含量(羰基值；ppmw)

【0070】 在實例中製備的聚三亞甲基醚二醇以1%的重量濃度溶解在甲醇中，並透過紫外光譜儀(製造商：Varian，型號：Cary300)進行量測。羰基含量可依據校正資料來決定，校正資料依據參考標準(丁醛)的濃度透過將量測到的羰基吸收率轉換為2,4-二硝基苯肼衍生物(2,4-dinitrophenyl hydrazine derivatives)獲得。

【0071】 (4)PDO(1,3-丙二醇)含量(wt%)

【0072】 約0.5克在實例中製備的聚三亞甲基醚二醇溶解於10毫升甲醇中，並透過氣相層析儀(型號：agilent7890，塔：DB-WAX)進行量測。約1克的1,3-PDO溶解在10毫升的甲醇中，並根據濃度進一步稀釋，且使用參考標準量

第 11 頁，共 14 頁(發明說明書)

測，以計算出聚三亞甲基醚二醇中的1,3-PDO的含量。

【0073】 結果如下表1所示。

[表1]

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9
OHV	52.56	52.07	54.11	56.00	54.96	52.41	56.62	55.89	56.19
端基平均分子 量(Mn)	2135	2155	2074	2004	2042	2141	1982	2008	1997
分散度 (dispersity)	2.1	2.0	2.1	2.2	2.1	2.1	2.3	2.2	2.2
羰基含量 (ppmw)	340	320	380	400	380	360	430	380	390
PDO含量 (wt%)	0.05	0.04	0.055	0.07	0.065	0.05	0.09	0.08	0.09
寡聚物含量 (wt%)	0.8	0.7	0.9	1.8	1.6	2.4	3.5	2.9	3.2

【0074】 如表1所示，經證實，雖然聚三亞甲基醚二醇是以相同的方式製備，但由於聚三亞甲基醚二醇與1,3-丙二醇和寡聚物之間的極性差異，每個成分的分佈為局部的。特別是，數量平均分子量顯示出高達175道爾頓的變化，且每個樣本的分子量分佈也不同。

【0075】 (步驟2)

【0076】 使用實驗室規模的薄膜蒸發設備對步驟1中製備的每個樣品進行純化。詳細而言，薄膜蒸發設備是VTA生產的VKL-70-4型，它是一種短路徑蒸餾，其中在蒸餾塔內安裝了冷凝器，蒸發直徑和表面積分別為70毫米和0.04平方公尺。當蒸餾塔夾套透過熱油系統設定在適當的溫度下，且透過真空泵在塔內形成約0.001torr~0.1torr的真空水準時，將之前製備的每個樣品以適當的進料速率引入到蒸餾的上部。此時，聚三亞甲基醚二醇透過具有兩刷的機械攪拌器在塔內形成厚度均勻的薄膜。將蒸發的低分子量材料濃縮在內部冷凝器中，並排放到蒸餾液中，且純化後的聚三亞甲基醚二醇作為殘留物排出。

【0077】 應用於每個樣品的薄膜蒸發條件如下表2所示，且被排出的純化聚三亞甲基醚二醇的物理特性以與步驟1相同方式量測，結果見下表2。

[表2]

進料樣品	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
進料速率 (kg/hr)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
蒸發溫度 (°C)	150	160	170	180	190	200	210	220
冷凝器溫度 (°C)	35	35	35	35	40	40	40	40
真空水準 (torr)	0.01	0.02	0.03	0.05	0.05	0.07	0.08	0.1
蒸餾液 (wt%)	0.8	0.9	1.4	1.6	1.5	1.3	1.7	1.7

殘留物 (wt%)	99.2	99.1	98.6	98.4	98.5	98.7	98.3	98.3
OHV	52.05	51.67	51.71	51.29	51.52	51.20	50.89	51.13
端基平均分子 量 (Mn)	2156	2172	2170	2188	2178	2192	2205	2195
分散度	2.0	1.95	1.95	1.9	1.9	1.9	1.85	1.8
羰基含量 (ppmw)	110	90	62	70	55	65	38	36
PDO含量 (ppmw)	52	37	32	34	20	N.D.	N.D.	N.D.
寡聚物含量 (wt%)	0.48	0.43	0.18	0.14	0.15	0.12	0.09	0.1

【0078】 如表2所示，經證實，當應用薄膜蒸發製程時，寡聚物和PDO含量降低，聚三亞甲基醚二醇的數量平均分子量的變化減小到50達爾頓或更少。此外，代表醛含量的羰基值也大幅降低，表示反應副產物的殘留量也顯著降低。

【符號說明】

【0079】

無

【發明申請專利範圍】

- 【第1項】 一種聚三亞甲基醚二醇，具有分子量分佈(Mw/Mn)為1.8至2.1，其中具有數量平均分子量為400或更低的寡聚物的含量為0.5wt%或更低。
- 【第2項】 如請求項1所述的聚三亞甲基醚二醇，其中1,3-丙二醇的含量為100ppmw或更低。
- 【第3項】 如請求項1所述的聚三亞甲基醚二醇，其中醛的含量為300ppmw或更低。
- 【第4項】 如請求項1所述的聚三亞甲基醚二醇，其中聚三亞甲基醚二醇的數量平均分子量為400至4000。
- 【第5項】 一種製備如請求項1至4的其中任一項所述的聚三亞甲基醚二醇的方法，該方法包括以下步驟：
透過聚合1,3-丙二醇製備包含有聚三亞甲基醚二醇的產品(步驟1)；以及
透過在150°C至250°C的溫度與壓力為0.001torr至2.0torr下蒸餾該產品，以製備純化的聚三亞甲基醚二醇(步驟2)。
- 【第6項】 如請求項5所述的製備聚三亞甲基醚二醇的方法，其中步驟2的溫度為160°C或更高，以及220°C或更低。
- 【第7項】 如請求項5所述的製備聚三亞甲基醚二醇的方法，其中步驟2的壓力為0.005torr或更高，0.1torr或更低。

【第8項】 如請求項5所述的聚三亞甲基醚二醇的製備方法，其中步驟2的蒸餾是薄膜蒸發、降膜蒸發或短路徑蒸發。