

公 告 本

申請日期	87.12.29
案 號	87121795
類 別	C08F234/02

A4	年 月 日	修正
C4	90.3.16	補充

(以上各欄由本局填註)

中文說明書修正本(90年3月)

發 明 專 利 說 明 書 467919

一、發明 名稱	中 文	製備聚四氫呋喃之觸媒與方法
	英 文	CATALYST AND PROCESS FOR PREPARING POLYTETRAHYDROFURAN
二、發明 創作人	姓 名	1.卡斯頓 伊勒 2.海茲 洛特 3.麥克 海斯 4.瑞納 貝克
	國 籍	均德國
三、申請人	住、居所	1.德國來恩河勞域沙芬市貝勒恩街45號 2.德國哈契多夫-艾森翰市艾姆 比德史特克街15號 3.德國渥姆斯市威比特街10號 4.德國貝德 迪克翰市伊姆 哈瑟尼克街22號
	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
三、申請人	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市
三、申請人	代 表 人 姓 名	安德瑞斯·拜伯拜奇 維拉·史塔克

裝

訂

線

467919

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

德國 1998年1月16日 19801462.7 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明係關於製備聚四氫呋喃、聚四氫呋喃共聚物或此等聚合物之二酯或單酯之改良法，其是在至少一種短鏈調聚劑及/或共聚單體之存在下，在經酸活化之鈣微晶高嶺石上聚合四氫呋喃。

聚四氫呋喃("PTHF")(亦即已知之聚(氧丁二醇))在塑膠及合成纖維工業中係多用途之中間體，其特別是能用於製備聚胺甲酸酯、聚酯及聚醯胺彈性體(其中其被當為二醇成分)。此外，聚四氫呋喃及其某些衍生物於多種用法中係有用之輔助劑，例如作為分散劑或用於脫墨廢紙。

工業上，PTHF係經由適合之觸媒，於能控制聚合物鏈之長度而因此能調節平均分子量至所需值之試劑(鏈終止劑或短鏈調聚劑)之存在下，經四氫呋喃之聚合作用而有效地製備。經由選擇短鏈調聚劑之類型及數量即能提供該種控制法。而選擇適合之短鏈調聚劑能於聚合物鏈之一端或兩端引進其他官能基。因此，例如，PTHF之單酯或二酯可使用作為短鏈調聚劑之羧酸或羧酸酐而製備。

其他短鏈調聚劑不僅當為鏈終止劑，而且亦能插入增長之PTHF聚合物鏈中。因此其可被視為共聚單體以及短鏈調聚劑。此等共聚單體之實例係水及具有兩個羥基之短鏈調聚劑(例如二醇)。此等二醇之實例為乙二醇、丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇或低分子量PTHF。適合之共聚單體另有1,2-伸烷基氧化物(例如環氧乙烷或環氧丙烷)、2-甲基四氫呋喃或3-甲基四氫呋喃。除了水、1,4-丁二醇及低分子量PTHF以外，使用此等共聚單體會形成四氫呋喃共

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

聚物。以此種方式，可將PTHF化學改質。實例是使用短鏈調聚劑2-丁炔-1,4-二醇會導致PTHF聚合物鏈中存在部分C=C叁鍵。由於此等叁鍵之反應性，因此以此種方式改質之PTHF可於此等位置進行進一步之化學改質，例如經由叁鍵之氫化作用成為雙鍵、經由之後與其他單體接枝以調整聚合物之性質、經由交聯以生成比較剛性結構之聚合物、或經由聚合物化學之其他習用之方法。亦可能完全氫化存在之叁鍵且通常會導致具有特別低之色數(color number)之PTHF。

西德專利-B-1 226 560敘述製備聚四氫呋喃二乙酸酯之方法。其係在漂白土觸媒之存在下，聚合四氫呋喃(THF)。特別是使用微晶高嶺石類型的氫矽酸鋁或矽酸鋁/鎂(可經酸活化者)。例如，商品名稱為"Tonsil®"之酸性微晶高嶺石土與乙酐一起使用當為短鏈調聚劑。

西德專利-B-1 226 560中敘述使用微晶高嶺石而獲得之PTHF二乙酸酯具有相當高之阿法(APHA)色數。假若需要低色數產物，則必須將根據西德專利-A-1 226 560所獲得之混合物經另外之純化步驟。

世界智慧財產權組織專利(WO) 94/05719揭示經矽酸鋁觸媒製備聚四亞甲基醚二醇二酯之方法。除了非晶形鋁矽酸鹽或沸石以外，亦可以經酸活化及經煅燒之高嶺土取代已知之天然微晶高嶺石。

根據西德專利-C-195 13 493，由作為觸媒之綠坡縷石類型之氫矽酸鎂/鋁中製備聚四亞甲基醚二醇二酯。其宣稱，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

以此等觸媒取代已知之微晶高嶺石、沸石或高嶺土觸媒會導致較高之聚合速率且聚合物具有較一致之性質與窄分子量分布。

美國專利5,210,283敘述於酸酐之存在下，由一種經酸活化之漂白土(其於使用前已於高於600°C之溫度煅燒)上製備PTHF之方法。此種方法之優點係生成窄分子量分布之產物，但色數未因而降低。

美國專利4,127,513敘述，在酸度為每克具0.1至0.9毫當量 H^+ 之經酸活化之微晶高嶺石上，將THF/伸烷基氧化物共聚物中環狀寡聚物降至最低之方法；其中亦未提及色數之改良。

美國專利4,228,272敘述對於美國專利4,127,513之改良法，其係使用孔隙體積為0.4-0.8立方厘米/克、表面積為220-260平方米/克及平均孔隙體積為0.1-0.3微米之經酸活化之微晶高嶺石而達成。然而，所用之觸媒(來自蘇德奇米公司(Südchemie)之KO®)僅於聚合作用之最初階段中改良色數。

無論如何，已知之觸媒系統不具足夠活性以於工業規模進行該方法(特別是當使用工業級之THF時)。

由於不勻催化之PTHF法之經濟生存力係極賴於觸媒之生產力及所獲產物之純度，因此，本發明之目的係提供用於PTHF方法之觸媒，以能獲得較高之聚合物產量及較低之聚合物色數。

吾等發現，於至少一種短鏈調聚劑及/或共聚單體之存

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

五、發明說明(4)

在下，在作為觸媒之經酸活化之鈣微晶高嶺石(該鈣微晶高嶺石BET表面積是至少300平方米/克，於 $pK_a < -3$ 之酸度是至少0.02毫莫耳/克及孔隙大小在30至200埃(A)之範圍時，孔隙體積至少是0.40立方厘米/克)上聚合四氫呋喃以製備聚四氫呋喃、聚四氫呋喃共聚物或其二酯或單酯之方法即可達成此種目的。

根據本發明使用之微晶高嶺石係黏土(特別是蒙脫石綠土(smectite)類)。本發明法中，可使用天然或合成之微晶高嶺石。較佳係使用天然之鈣微晶高嶺石。

微晶高嶺石觸媒被用於本發明法前，較佳先在酸中活化。該活化法可根據例如，西德專利-B-10 69 583或歐洲專利-A-0 398 636中敘述之方法進行。多種酸可被用於酸活化法中，較佳者係習用之無機酸或有機羧酸。此等酸較佳係選自包括氫氯酸、硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸或檸檬酸。特別佳者係硫酸及/或氫氯酸。

酸活化作用係將粉末狀微晶高嶺石懸浮於酸中而達成，懸浮液之固體含量(以懸浮液之總重量為基準)較佳為1至70重量%，特別佳為20至60重量%。酸濃度係視使用之酸及黏土之類型而定。其可於極大範圍內改變，而較佳係於2至100%範圍內。當使用硫酸及氫氯酸時，較佳濃度係20至50%。懸浮液較佳係於30至120°C，特別佳為50至110°C，較佳係歷時0.5至24小時，特別佳為1至15小時攪拌反應。接著分離出經酸活化之微晶高嶺石(例如，經由過濾法)，之後用蒸餾水或去離子水洗滌以移除黏附之微量酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

五、發明說明(5)

再乾燥或煅燒。微晶高嶺石觸媒較佳係於周圍壓力及80至200°C(較佳為100至150°C)乾燥1至20小時。觸媒亦可於減壓及較低溫度下乾燥。乾燥之觸媒較佳於150至600°C(特別佳為200至500°C,特別是300至500°C)煅燒0.5至12小時(較佳為1至5小時)。酸活化作用亦可以任何其他習用方法完成。例如,酸可經噴霧或捏合伴隨成型與微晶高嶺石接觸。

觸媒較佳經由酸處理以洗除鹼金屬離子。為了確保高活性,成品觸媒較佳包含(以總觸媒重量為基準)低於3重量%,較佳低於2重量%之鹼金屬離子(於900°C煅燒後測定)。

由於水是能與THF聚合短鏈調聚劑,因此當使用除了水以外之短鏈調聚劑/共聚單體時,於使用之前較佳是將微晶高嶺石觸媒於上述條件下乾燥及/或煅燒。

可用於本發明THF聚合法之根據本發明所能使用之觸媒可為粉末形式(例如當於懸浮液中進行該方法時),或者較佳為定型體(例如圓柱型、球型、環型或顆粒型),特別當觸媒係排列於固定床時,則當使用例如環狀反應器或當該方法係連續進行時,則此型式較佳。

用於製備PTHF二酯之適合短鏈調聚劑係衍生自C₂-C₂₀-一元羧酸之羧酸酐,例如乙酐、丙酐及丁酐。使用此等短鏈調聚劑所得之PTHF二酯可經由各種方法轉化成PTHF(例如,美國專利4,460,796中敘述者)。

用於製備PTHF單酯之短鏈調聚劑之一元羧酸通常係C₁-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

C₂₀-一元羧酸，特別佳為甲酸、乙酸、丙酸、2-乙基己酸、丙烯酸及甲基丙烯酸。

用於製備THF共聚物之適合短鏈調聚劑之實例係1,4-丁炔二醇。所得共聚物可接著經叁鍵之氫化作用而轉化成PTHF(但其本身亦顯示有趣之性質)。

其他THF共聚物可使用1,2-伸烷基氧化物(較佳為環氧乙烷或環氧丙烷)、2-甲基四氫呋喃、3-甲基四氫呋喃、或二醇(例如乙二醇或1,6-己二醇)而獲得。

當使用短鏈調聚劑水及/或1,4-丁二醇時，PTHF係以本發明方法之單一步驟獲得。倘若需要，亦可能將具有200至700道耳吞分子量之低分子量、開鏈之PTHF，以當為短鏈調聚劑循環至聚合反應中並轉化成較高分子量之PTHF。由於1,4-丁二醇及低分子量PTHF具有兩個羥基，因此其插入PTHF鏈中不僅是末端作為短鏈調聚劑而且內部亦能作為單體。

短鏈調聚劑適於以含於THF中之溶液加入聚合作用中。由於短鏈調聚劑會終止聚合作用，因此PTHF或PTHF二酯之平均分子量可經由所用短鏈調聚劑之量而加以控制。反應混合物中存在之短鏈調聚劑量愈多，則PTHF或相關之PTHF衍生物之平均分子量愈低。端賴於聚合混合物中之短鏈調聚劑含量，而可以一種控制之方式製備具有250至10,000道耳吞平均分子量之PTHF或相關之PTHF衍生物。本發明方法較佳是用以製備平均分子量為500至10,000道耳吞(特別佳是650至5,000道耳吞)之PTHF或相關之PTHF衍生

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

物。

聚合作用通常係於0至80℃，較佳係於25℃至THF之沸騰溫度進行。由於使用之壓力對於聚合作用之結果通常不是重要的，因此除了THF與揮發性1,2-仲烷基氧化物之共聚作用(其係適於在超大氣壓力下進行)以外，聚合作用通常係於大氣壓力或聚合作用系統之本身產生之壓力下進行。

壓力通常為0.1至20巴，較佳為0.5至2巴之範圍內。

為了避免醚過氧化物之生成，聚合作用適於在惰性氣體大氣下進行。可使用之惰性氣體係，例如，氮、二氧化碳或惰性氣體，而較佳為氮氣。

於氮大氣下進行聚合作用特別佳。此種具體實施例產生色數特別低之聚合物。於此種情況中，氮分壓可為0.1至50巴。當於氮之存在下進行聚合作用時，經由鈣微晶高嶺石摻雜元素週期表之族VII至X過渡金屬(例如鈮、銻、鎳、鐵、鈷、鈹及/或鉑)可進一步改良色數。

本發明方法可分批或連續進行，由於經濟理由，較佳是連續方法。

於分批法中，通常將THF、相關之短鏈調聚劑及觸媒於上述之溫度，於攪拌槽或環形反應器中反應，直到達成需要之THF轉化率為止。反應時間視加入之觸媒量可為0.5至40小時，較佳為1-30小時。通常用於聚合作用中觸媒之量係根據所用THF之重量為基準，而為1-90重量%，較佳為4-70重量%，特別佳為8-60重量%。

於分批法中，經由移除流出物中存在之觸媒處理反應流

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

出物，一般處理法為過濾、傾析或離心。不含觸媒之聚合作用流出物通常經由蒸餾處理，此情況中，較佳是將未轉化之THF蒸餾出，且若需要，於減壓下經由蒸餾而自聚合物中移除低分子量PTHF寡聚物。

根據本發明方法所製得特別具活性之觸媒是將鈣微晶高嶺石經酸活化作用，此種方法致使其BET表面積是至少300平方米/克，於 $pK_a < -3$ 之酸度是至少0.02毫莫耳/克及孔隙大小在30至200埃(A)之範圍時，孔隙體積至少是0.40立方厘米/克。

BET表面積(5-點方法)及孔隙體積係得自氮吸附/去吸附等溫線。30至200埃範圍內之孔隙體積係經由分析BJH去吸附分布而測定。最後，平均孔隙直徑為200埃之累積孔隙體積減去在30埃之累積孔隙體積。酸度係對哈梅特(Hammett)指示劑二亞桂皮基丙酮之滴定($pK_a = -3.0$)而測定，如塔那布(Tanabe)等人所發表之「新穎之固體酸與鹼(New Solid Acids and Bases)」，表面科學觸媒之研究(Stud. Surf. Sci. Catal.) 51, 1989，第二章，及貝尼西(Benesi)發表於物理化學雜誌(J. Phys. Chem.) 61, 1957, 970-973中之詳述。為了測定酸度，將乾燥之觸媒懸浮於惰性非質子性溶劑(如甲苯)中，接著將 pK_a 限定為-3之指示劑及正丁基胺或相似之鹼加入。由於固體酸與鹼之反應緩慢，因此不能以習用法由滴定管進行滴定，而是將增量之鹼加入多個批量中，搖動混合物過夜，並於第二天早晨，於平衡之後，檢查測定何量之鹼造成顏色改變。因此獲得定量測量之酸度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

中心值，其是於每克低於指示劑之 pK_a (即-3)之固體酸所需毫莫耳鹼。

鈣微晶高嶺石較佳具有300至400平方米/克之BET表面積。於 $pK_a < -3$ 之酸度較佳為0.02至0.1毫莫耳/克。孔隙大小在30至200埃之範圍內時，孔隙體積較佳為0.4至1.0立方厘米/克。

目前已知用於THF聚合作用之觸媒(Tonsil[®]、K10[®]、KO[®]、KSF[®]、KP10[®]及其他(見西德專利-B-1 226 560、西德專利-A-28 01 792、美國專利4,228,272))係經由酸活化作用而自鈉微晶高嶺石製備，其不符合本發明關於BET表面積、孔隙體積及酸度之要求。

下列實例舉例說明本發明。

實例

觸媒製備

比較觸媒V1

比較觸媒V1係經酸活化之鈉微晶高嶺石(來自蘇德奇米公司之Tonsil Optimum 210 FF[®])，其BET表面積為239平方米/克、於30至200埃之範圍內之孔隙體積為0.31立方厘米/克之及於 $pK_a < -3$ 之酸度為零。

比較觸媒V2

比較觸媒V2係經酸活化之鈣微晶高嶺石(來自蘇德奇米公司之K10[®])，其BET表面積為270平方米/克、於30至200埃之範圍內之孔隙體積為0.35立方厘米/克及於 $pK_a < -3$ 之酸度為0.037毫莫耳/克。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

觸媒 A

觸媒 A 係經酸活化之鈣微晶高嶺石 (來自拉波提公司 (Laporte) 之 XMP-4[®])，其 BET 表面積為 327 平方米/克、於 30 至 200 埃之範圍內之孔隙體積為 0.56 立方厘米/克及於 $pK_a < -3$ 之酸度為 0.042 毫莫耳/克。

比較觸媒 V3

比較觸媒 V3 係由比較觸媒 V2 之擠製物組成。為了此種目的，於捏合機中將 K10 粉末與水混合並於擠製機中擠製。然後將生成之擠製物於 350°C 煅燒。

比較觸媒 V4

比較觸媒 V4 係 BET 表面積為 264 平方米/克之經酸活化之鈉微晶高嶺石 (來自蘇德奇米公司之 KO[®])。

觸媒 B

觸媒 B 係由觸媒 A 之擠製物組成。為了此種目的，於捏合機中將 XMP-4 粉末與水混合並於擠製機中擠製。然後將生成之擠製物於 350°C 煅燒。

聚合作用

實例 1

將 182 克四氫呋喃及 18 克乙酐加入 500 毫升攪拌燒瓶中並將之加熱至 50°C。將 10 克觸媒於攪拌下 (每分鐘 180 轉) 加入並於 50°C 攪拌混合物 45 分鐘。接著使用壓濾機將觸媒過濾出並測定濾液之色數。然後於旋轉蒸發器上蒸發濾液 (150°C/1013 毫巴 30 分鐘及 150°C/0.2-0.3 毫巴 30 分鐘)。稱重所得 PTHF 二酯以測定轉化率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

結果示於表 1。

表 1

觸媒	轉化率[%]	濾液之色數 [APHA]
V1	8.3	25
V2	28.9	15
A	34.4	5
V4	15.3	17

實例清楚地顯示本發明之觸媒優於先前技藝之比較觸媒 V1、V2 及 V4：轉化率較高但色數較低。

實例 2

將 1.2 升每一類之觸媒擠製物充填於循環反應器中。將 THF/乙酐混合物 (6.9 重量 % 乙酐) 以 60 毫升/小時作為進料填充反應器 (向下流動方式，溢流系統)；循環速率是 8 升/小時。以相同之循環速率，於 13 天後將進料增加至 90 毫升/小時並於 33 天後增加至 120 毫升/小時。每天測定流出物之色數然後於旋轉蒸發器上蒸發流出物 (150°C/1013 毫巴 30 分鐘及 150°C/0.2-0.3 毫巴 30 分鐘)。稱重所得 PTHF 二酯以測

五、發明說明 (12)

定轉化率。將觸媒 V3 及 B 之結果，於其個別設定值示於表 2 中。於每種之 40 天之運轉時間內未觀察到去活化作用：每一時間轉化率及流出物之色數皆固定。於每種情況中分子量係約 900 道耳吞。

表 2

觸媒	進料[毫升/小時]	轉化率[%]	濾液之色數 [APHA]
V3	60	57.5	100
B	60	57.5	90
V3	90	55.5	150
B	90	55.5	90
V3	120	54.0	150
B	120	54.0	90

比較結果顯示，根據本發明之觸媒 B 於相同之(平衡)轉化率下產生較比較觸媒 V3 顯著低之色數。於最初階段中，觸媒 B 亦顯著較快達到平衡狀態，此反映其較高之活性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

初

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要(發明之名稱: 製備聚四氫呋喃之觸媒與方法)

一種用於製備聚四氫呋喃、聚四氫呋喃共聚物或其二酯或單酯之方法，其包含於至少一種短鏈調聚劑及/或共聚單體之存在下，在作為觸媒之經酸活化之鈣微晶高嶺石上聚合四氫呋喃，該鈣微晶高嶺石BET表面積是至少300平方米/克，於 $pK_a < -3$ 之酸度是至少0.02毫莫耳/克及孔隙大小在30至200埃(A)之範圍時，孔隙體積至少是0.40立方厘米/克。

英文發明摘要(發明之名稱: CATALYST AND PROCESS FOR PREPARING POLYTETRAHYDROFURAN)

In a process for preparing polytetrahydrofuran, polytetrahydrofuran copolymers or diesters or monoesters thereof comprises polymerizing tetrahydrofuran in the presence of at least one telogen and/or comonomer over an acid-activated calcium montmorillonite as catalyst, the calcium montmorillonite has a BET surface area of at least 300 m²/g, an acidity of at least 0.02 mmol/g at $pK_a < -3$ and a pore volume of at least 0.40 cm³/g for pore sizes in the range from 30 to 200 Å.

六、申請專利範圍

1. 一種用於製備聚四氫呋喃、聚四氫呋喃共聚物或其二酯或單酯之方法，其包含於至少一種短鏈調聚劑及/或共聚單體之存在下，在作為觸媒之經酸活化之鈣微晶高嶺石上聚合四氫呋喃，該鈣微晶高嶺石具有自300至400平方米/克之BET表面積，於 $pK_a < -3$ 下自0.02至0.1毫莫耳/克之酸度及孔隙大小在30至200埃之範圍內孔隙體積為自0.4至1.0立方厘米/克。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該微晶高嶺石於使用於聚合作用之前係於200至600°C煅燒。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中使用之該短鏈調聚劑及/或共聚單體係水、1,4-丁二醇、2-丁炔-1,4-二醇、具有200至700道耳吞分子量之聚四氫呋喃、 C_1 - C_{20} -一元羧酸、 C_2 - C_{20} -一元羧酸酐、1,2-伸烷基氧化物、2-甲基四氫呋喃、3-甲基四氫呋喃、二醇或其混合物。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中使用之該短鏈調聚劑係乙酐。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

公 告 本

申請日期	87.12.29
案 號	87121795
類 別	C08F234/02

A4	年 月 日	修正
C4	90.3.16	補充

(以上各欄由本局填註)

中文說明書修正本(90年3月)

發 明 專 利 說 明 書 467919

一、發明 名稱	中 文	製備聚四氫呋喃之觸媒與方法
	英 文	CATALYST AND PROCESS FOR PREPARING POLYTETRAHYDROFURAN
二、發明 創作人	姓 名	1.卡斯頓 伊勒 2.海茲 洛特 3.麥克 海斯 4.瑞納 貝克
	國 籍	均德國
三、申請人	住、居所	1.德國來恩河勞域沙芬市貝勒恩街45號 2.德國哈契多夫-艾森翰市艾姆 比德史特克街15號 3.德國渥姆斯市威比特街10號 4.德國貝德 迪克翰市伊姆 哈瑟尼克街22號
	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
三、申請人	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市
三、申請人	代 表 人 姓 名	安德瑞斯·拜伯拜奇 維拉·史塔克

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種用於製備聚四氫呋喃、聚四氫呋喃共聚物或其二酯或單酯之方法，其包含於至少一種短鏈調聚劑及/或共聚單體之存在下，在作為觸媒之經酸活化之鈣微晶高嶺石上聚合四氫呋喃，該鈣微晶高嶺石具有自300至400平方米/克之BET表面積，於 $pK_a < -3$ 下自0.02至0.1毫莫耳/克之酸度及孔隙大小在30至200埃之範圍內孔隙體積為自0.4至1.0立方厘米/克。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該微晶高嶺石於使用於聚合作用之前係於200至600°C煅燒。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中使用之該短鏈調聚劑及/或共聚單體係水、1,4-丁二醇、2-丁炔-1,4-二醇、具有200至700道耳吞分子量之聚四氫呋喃、 C_1 - C_{20} -一元羧酸、 C_2 - C_{20} -一元羧酸酐、1,2-伸烷基氧化物、2-甲基四氫呋喃、3-甲基四氫呋喃、二醇或其混合物。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中使用之該短鏈調聚劑係乙酐。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂