

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 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
日本 1999 年 8 月 19 日 11-233011 ☒有主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

技術領域

本發明係有關聚(氧化四亞甲基)二醇(以下稱作「PTMG」)及其製造方法。更詳細而言,本發明係有關具有數目平均分子量之6倍以上的分子量之高分子量PTMG分子之量被限制於2~5重量%,且以10~900重量ppb極予限定的量含有雜多酸(heteropolyacid)之經予改善的耐熱特性及低黏度特性之PTMG及其製造方法。本發明之PTMG作用為例如聚酯彈性纖維,聚胺酯彈性纖維等之原料係有用的。

習知技術

PTMG係例如被使用作聚酯彈性纖維,聚胺酯彈性纖維等的原料。

PTMG等之聚醚系聚合物,如日本專利第2,525,155號公報所記載的,通常被指容易遭受由氧化,紫外線及熱引起的劣化,不限於作為樹脂,潤滑劑系原並發揮優越的性能,在劣化性方面係成為問題的,例如由於在聚合步驟之發熱或加熱等使一部分PTMG分解,由其分解(熱劣化)使聚合生成物著色,又有使彈性特性(強度,伸長率等)惡化的問題點,乃被要求耐熱性優越的PTMG。

對PTMG之安定化劑已知有各種,惟該等主要係供抗氧化而用者,為防止熱劣化而用的習知安定化劑不一定獲致足夠的效果。尤其,芳香族系之安定化劑係經並常被

(請先閱讀背面之注意事項再
訂本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

使用著(日本專利第2,525,155號公報),惟此等安定化劑由於容易引起製品的著色或公害問題等,並不是令人滿意的。

又,P T M G之黏度係較高,至於其製造方法係採用經濟上,工業上適用的無溶劑或少量溶劑之聚合方法時,則有加熱反應系之必要。因此,於無溶劑之反應,生成的P T M G之熱劣化亦成為問題,具有經予改善的耐熱特性及低黏土特性之P T M G係被人要求著。

另一方面,前述安定化劑之添加,係成為聚合生成物之著色的原因,已有使彈性特性(強度,伸長率等)惡化的顧慮。因此,儘可能微量的加入安定化劑等的添加物,同時耐熱性已提高的P T M G乃被強烈的要求著。

又,P T M G之黏度若為高黏度時,則供採用P T M G與其他化合物間之聚合反應的情形,使在無溶劑聚合之際須提高聚合溫度,即使具有高耐熱性之性能,亦伴隨著未能完全發揮其耐熱性之有效性等的困難。

發明之概要

有鑑於以上的狀況,本發明人等為對應開發出具有經予改善的耐熱特性及低黏度特性之P T M G,具有特定的分子量分布之P T M G再三精心研究。其結果以具有狹窄的分子量分布(1.8以下)且圖謀低黏度化,同時對全P T M G分子之合計重量,具有數目平均分子量之6倍以上的分子量之高分子量P T M G分子之含有量在特定的範

(請先閱讀背面之注意事項再
● 本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

圍 (2 ~ 5 重量 %) 時 , 結晶性之高分子量 P T M G 分子不生成相分離 , 與較易熱分解的低分子量分子相互作用 , 使 P T M G 熱分解可予抑制 , 不論低黏度 , 得知可得具有較高的耐熱特性之 P T M G , 而且在製造 P T M G 際在特定的範圍內使於 P T M G 中使用作反應觸媒之雜多酸極微量殘存著時 , 雜多酸分子之多數酸性基與複數的 P T M G 分子之羥基相互作用 , 形成交聯點 , 故不使 P T M G 之解聚合促進 , 再者亦意外的得知可得耐熱性已提高的 P T M G 。

又 , 採用附有攪拌機之連續聚合反應裝置在雜多酸觸媒之存在下聚合原料單體之四氫呋喃 (T H F) 之際 , 以使能形成原料 T H F 有機相及比重 1 . 8 ~ 2 . 3 之含有 T H F 雜多酸觸媒相間之二相的量之水存在的狀態下 , 控制四氫呋喃之停滯時間成特定的範圍 (0 . 5 ~ 2 0 小時) , 且在將每單位反應液容積之攪拌動力設成特定的值 (1 . 3 k W / m³) 以上之條件下進行聚合反應 , 可得由含有有數目平均分子量為 5 0 0 ~ 3 0 0 0 之聚氧基四亞甲基二醇之四氫呋喃相及含水 T H F 雜多酸觸媒相而成的聚合反應混合物 , 由該聚合反應混合物分離出含有聚氧基四亞甲基二醇之四氫呋喃相 , 藉由將該處所含有的聚氧基四亞甲基二醇之雜多酸的含有量調整成 1 0 ~ 9 0 0 重量 p p b , 得知有效率 , 有效的製得上述耐熱特性及低黏度特性優越的 P T M G 。

基於上述見解以至完成本發明。

(請先閱讀背面之注意事項再
為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

因此，本發明之一目的係提供具有經予改善的耐熱特性及低黏度特性之 P T M G。

本發明之另一目的係提供有效率，有效的製造具有上述耐熱特性及低黏度特性之 P T M G。

本發明之上述及其他目的，各種特徵及各種利益，係參考附圖並同時進行，此由詳細說明及申請專利範圍之記載可顯而得知。

圖式之簡單說明

於附圖內，

第 1 圖為表示本發明之 P T M G 之製造系統概略圖。

第 2 圖為實施例 6 合成的 P T M G 之色譜圖，表示分子量分布，橫軸為分子量之對數 (l o g)，縱軸為各分子對全 P T M G 分子之合計重量之重量%，虛線及橫軸間之交點係表示數目平均分子量之對數值，斜線部分之面積係表示具有數目平均分子量之 6 倍以上的分子量之高分子量 P T M G 分子量。

圖號之說明

- | | |
|---|--------|
| 1 | 攪拌機 |
| 2 | 反應裝置 |
| 3 | 供水槽 |
| 4 | 第一相分離槽 |
| 5 | 蒸餾器 |

(請先閱讀背面之注意事項再
● 本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

- 6 第二相分離槽
- 7 吸附層柱
- 8 蒸餾塔
- 9 第三相分離器
- 10 減壓蒸餾器

發明之詳細說明

依本發明之第一形態時，係提供著具有下述特性之聚氧基四亞甲二醇。

(1) 數目平均分子量 5 0 0 至 3 0 0 0 ；

(2) 以聚氧基四亞甲二醇之重量平均分子量 M_w 及數目平均分子量 M_n 間之比 M_w / M_n 表示的分子量分布在 1 . 8 以下；

(3) 高分子量聚氧基四亞甲二醇分子含有量，對全聚氧基四亞甲二醇分子之合計重量為 2 ~ 5 重量 % ，該高分子量聚氧基四亞甲二醇分子係被定義成具有全聚氧基四亞甲二醇分子之數目平均分子量之六倍以上的分子量之聚氧基四亞甲二醇分子；及

(4) 雜多酸含有量為 1 0 ~ 9 0 0 重量 p p b 。

依本發明之另一形態時，則採用附有攪拌機之連續聚合反應裝置，在雜多酸觸媒之存在下聚合原料單體之四氫呋喃之際，在使形成四氫呋喃有機相及比重 1 . 8 ~

2 . 3 之含水四氫呋喃雜多酸觸媒相之二相的量之水存在的狀態下，四氫呋喃之停滯時間 V / F (V 表示反應裝置

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

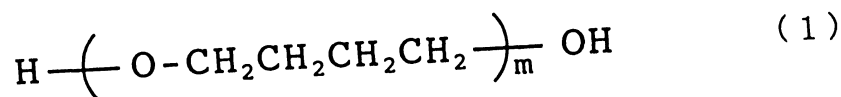
五、發明說明(6)

中的全液體容積 (m^3)，下表示四氫呋喃之供給速度 (m^3 / Hr) 為 $0.5 \sim 20$ 小時及每單位反應液容積之攪拌動力 P / V (P 表示反應裝置之攪拌動力 (kW)， V 表示反應裝置中的全液體容積 (m^3) 在 $1.3 kW / m^3$ 以上的條件下進行聚合反應，可得由數目平均分子量

$500 \sim 3000$ 之含有聚氧基四亞甲二醇之四氫呋喃有機相及含水四氫呋喃雜多酸觸媒相而成的聚合反應混合物，由該聚合反應混合物分離出聚氧基四亞甲二醇之四氫呋喃有機相，以調整該相中所含有的聚氧基四亞甲二醇之雜多酸含有量成 $10 \sim 900$ 重量 ppb 為特徵之上述聚氧基四亞甲二醇之製造方法。

以下詳細說明本發明。

本發明之 PTMG 係多自獨立的以下式 (1)



(式內， m 為 $2 \sim 4000$ ，宜為 $2 \sim 2100$ 之範圍的整數)，表示的多數聚合物鏈的混合物，惟該時際， m 並不一定含有 $2 \sim 4000$ 之所有分子之必要。

本發明之 PTMG 係數目平均分子量 (M_n) 在 $500 \sim 3000$ 之範圍。較宜的 M_n 之範圍為 $650 \sim 3000$ 。耐熱性之提高效果成為顯著的 M_n 之範圍為 $700 \sim 2300$ ，最宜的範圍為 $800 \sim 2200$ 。

本發明之 PTMG 之分子量分布 (M_w / M_n) (

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

M_n 為重量平均分子量) 為 1.8 以下，宜為 1.7 以下，更宜為 1.6 以下。藉由將 M_w / M_n 設成 1.8 以下，可使 P T M G 達成低黏度化。

上述的 M_w 及 M_n 係完全以 G P C 測定的數值。此等測定所用的 G P C 之測定條件(裝置，層柱之種類，溫度，溶離液，洗提液之流速，標準試樣等)，係如下所示。

測定裝置：Shodex GPC System 11(日本昭和電工股份有限公司製造)

層柱：Shodex OH pack SB806M 二根，Shodex OH pack SB802.5 一根(均為日本昭和電工股份有限公司製造)

偵檢器：示差折射計

溫度：60℃

洗提液：LiBr 0.02 mol / l 之二甲基乙醯胺溶液

洗提液之流速：1.0 ml / min

試料注入量：0.8% 溶液(溶解於洗提液內)

100 μL

標準試樣：P T M G { M_n = 547,000 (M_w / M_n = 1.35)，M_n = 283,000 (M_w / M_n = 1.08)，M_n = 99,000 (M_w / M_n = 1.08)，M_n = 67,000 (M_w / M_n = 1.04)，M_n = 35,500 (M_w / M_n = 1.06)，M_n = 15,000 (M_w / M_n = 1.09)，M_n = 6,700 (M_w / M_n = 1.13

(請先閱讀背面之注意事項再
● 本頁)

裝

訂

● 線

五、發明說明(8)

) , $M_n = 2.170$ ($M_w / M_n = 1.12$) , $M_n = 1.300$ ($M_w / M_n = 1.12$) , $M_n = 650$ ($M_w / M_n = 1.18$) } 及 T H F 單體。

於本發明之 P T M G , 爲使耐熱性提高, 對全分子之合計重量具有 M_n 之六倍以上的分子量之分子(以下常稱作「高分子量 P T M G 分子」)之含有量, 有作成 2 ~ 5 重量%之範圍的必要。高分子量 P T M G 分子含有量宜爲 2.0 ~ 2.5 重量%, 更宜爲 2.0 ~ 3.0 重量%。通常低分子量 P T M G 分子係被視作耐熱性較低, 惟本發明所謂的上述高分子量 P T M G 分子係與此較易熱分解的低分子量成分相互作用, 抑制著 P T M G 之熱分解。然而, 高分子量 P T M G 分子若存在較 5 重量%爲多時, P T M G 變成較容易二相分離或固體狀之高分子量 P T M G 分子及液體狀之低分子量 P T M G , 高分子量 P T M G 分子係不呈均質的分散於 P T M G 全體內, 未大量顯現出由高分子量 P T M G 分子引起的耐熱性提高效果。另一方面, 高分子量 P T M G 分子未滿 2 重量%時, 高分子量 P T M G 分子雖然較易呈均質的存在於 P T M G 中, 惟高分子量 P T M G 分子之量因較少, 故其耐熱性之提高功效亦變少。

於本發明之 P T M G , 數目平均分子量 (M_n) , 分子量分布 (M_w / M_n) 及具有 M_n 之六倍以上的分子量之高分子量 P T M G 分子的含有量之定義係如下所述。

(1) M_n 係以 $M_n = \Sigma (N_i M_i) / \Sigma N_i$ 之式

(請先閱讀背面之注意事項再
● 本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

表示。式內， N_i 表示分子 i 之分子數， M_i 表示分子 i 之分子量。

(2) M_n / M_n 中的重量平均分子量 (M_w) 為以 $M_w = \Sigma (N_i M_i^2) / \Sigma (N_i M_i)$ 表示。式內 N_i 及 M_i 係與定義 M_n 之式中者相同。 M_n 係如上述般。

(3) 對全 P T M G 分子之合計重量具有數目平均分子量之六倍以上的分子量之 P T M G 分子 (高分子量 P T M G 分子) 之含有量，係在其 G P C 而得的色譜圖上以其面積為準予以計算的量 (參閱第 2 圖)。

於本發明之雜多酸，係由 M o , W , V 之內的至少一種金屬種之氧化物與其他元素例如 P , S i , A s , G e , B , T i , C e , C o , N b 等的氧酸縮合所生成的氧酸之總稱，對 M o , W , V 之內的含有雜多酸之金屬種類之其他元素的原子比為 2 . 5 ~ 1 2 。

此雜多酸為鹽之狀態亦可，至於雜多酸及其鹽之具體例，為磷鉬酸，磷鎢酸，磷鉬鎢酸，磷鉬釩酸，磷鉬鎢釩酸，磷鎢釩酸，磷鉬鈮酸，矽鎢酸，矽鉬酸，矽鉬鎢酸，矽鉬鎢釩酸，鎢鎢酸，硼鎢酸，硼鉬酸，硼鉬鎢酸，硼鉬釩酸，硼鉬鎢釩酸，鈷鉬酸，鈷鎢酸，砷鉬酸，砷鎢酸，鈦鉬酸，鈾鉬酸及此等之金屬鹽。宜為 M o , W 之中的至少一種金屬種類之氧化物及 P , S i 之中的至少一種氧基酸縮合的氧基酸。

於本發明之雜多酸之含有量，係以對 P T M G 之全重量的雜多酸中存在之鉬，鎢及釩之各計重量之比率 (

(請先閱讀背面之注意事項再
訂本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

p p b) 表示。雜多酸為 1 0 ~ 9 0 0 p p b 之範圍大存在於 P T M G 中，則 P T M G 之耐熱性會提高。雜多酸之含有量宜為在 3 0 ~ 8 0 0 p p m 之範圍，更宜在 5 0 ~ 6 0 0 p p b 之範圍。

雜多酸係被視作以分子的單位作用至運動性較高的 P T M G 之羥基終端。通常，運動性較高的低分子量 P T M G 之羥基終端，雖被視作較易熱分解，惟雜多酸係多元酸，其一分子中之複數的酸性基，係與複數的 P T M G 分子中之羥基相互作用，形成交聯點。結果，為形成運動性較低的枝鏈型之 P T M G 一交多酸複合體，故耐熱性會提高。

此雜多酸之含有量較 9 0 0 p p b 多時，則由雜多酸引起的著色變成顯著，雜多酸之一部分成為結晶狀，促進 P T M G 之解聚合。另一方面，雜多酸之含有量較 1 0 p p b 少時，則幾乎未能形成由上述的雜多酸引起的枝鏈型 P T M G 一雜多酸複合體，未顯現出耐熱性之提高效果。

鎢，鋇及釩之含有量之測定，係主要利用 I C P 質量測定裝置予以進行。

於本發明之高耐熱性且低黏度之 P T M G 中，在不對彈性纖維等之最終製品有惡劣影響的範圍下，混入原料之四氫呋喃（以下稱作「T H F」），聚合反應副產的環狀 P T M G，或後述的雜多酸含有量之調整步驟所用的碳數 5 ~ 1 0 之飽和烴或活性碳等其他成分亦可。例如對

（請先閱讀背面之注意事項再
● 本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

P T M G 即使混入 T H F 在未滿 1 重量 %，環狀 P T M G 在 3 重量 % 以下，碳數 5 ~ 10 之飽和烴 1 重量 % 以下，活性碳未滿 100 p p m，亦對彈性纖維之特性無實質上的惡劣影響。尤其使環狀 P T M G 以 0.003 ~ 0.03 重量 % 之範圍混入的情形，在不使 P T M G 之耐熱性降低下，亦可使黏度降低。

於本發明之 P T M G 的提高耐熱性之機構的詳情並不清楚，惟 P T M G 之分子量分布在 1.8 以下時，含有 2 ~ 5 重量 % 之高分子量 P T M G 分子量安定的分散於 P T M G 中，可被推測成使 P T M G 整體的耐熱性提高。又，此時際雜多酸係與 P T M G 之終端羥基強烈的相互作用，由抑制藉由經予加入 P T M G 內的熱引起之 P T M G 分子的運動亦可被推定成可提高耐熱性者。

本發明係兩提供耐熱性高且經予低黏度化的前述聚氧基四亞甲二醇 (P T M G) 之較宜的製造方法。

其製造方法，係採用附有攪拌機之連續聚合反應裝置，包含在雜多酸觸媒之存在下聚合原料單體之 T H F 之際，在使形成原料 T H F 相及含有比重 1.8 ~ 2.3 之水之 T H F 雜多酸觸媒相之二相的量之水存在的狀態下，表示出原料 T H F 之停滯時間 V / F (V 表示反應裝置中之全液體容積 (m^3)， F 表示 T H F 之供給速度 ($m^3 / H r$)) 0.5 ~ 20 小時，及每單位反應液容積之攪拌動力 P / V (P 表示反應裝置之攪拌動力 ($k W$)， V 表示反應裝置中之全液體容積 (m^3)) 為 1.3 $k W / m^3$

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

以上的條件下進行聚合反應，可得由含有數目平均分子量為 5 0 0 ~ 3 0 0 0 之聚（氧化四亞甲基）二醇之 T H F 相及含水 T H F 雜多酸觸媒相而成的聚合反應混合物，由該聚合反應混合物分離 T H F 相後，殘存於聚（氧化四亞甲基）二醇中的雜多酸之含有量調整成 1 0 ~ 9 0 0 重量 p p b。

本發明之製造方法所用的反應系，係由原料 T H F 有機相及比重 1 . 8 ~ 2 . 3 之含水 T H F 雜多酸觸媒相間之二相而成。雜多酸係於無水 T H F 內較難溶，惟於 T H F 內加入微量的水之混合溶劑內係可溶的，若將藉由於此混合溶劑內調整已溶解雜多酸之觸媒溶液之水及 T H F 之量而得的比重 1 . 8 ~ 2 . 3 之溶液加入原料 T H F 內時，則所得的反應系可分成原料 T H F 有機相及比重 1 . 8 ~ 2 . 3 之含水 T H F 雜多酸觸媒相（以下稱作「水性 T H F 觸媒相」或單稱作「觸媒相」之二相。其理由雖然至目前為止仍不甚清楚，但被視作於雜多酸內配位有少量之水所致。

其次，說明本發明之 P T M G 製造法之代表例。
P T M G 係通常在酸觸媒中藉由對 T H F 進行陽離子聚合予以製造。然而，在習知的聚合方法，分子量分布在 1 . 8 以下，而且欲穩定的製造出數目平均分子量之六倍以上的分子量之高分子量 P T M G 分子之含有量經予限制於 2 2 5 重量 % 之特定的分子量分布（以下稱作「分子量分布特性」）之本發明的 P T M G 係有困難的，有嚴格的

（請先閱讀背面之注意事項再
本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

控制反應條件之必要。

亦即，於本發明之 P T M G 之製造方法，連續的供給原料單體之 T H F，使用欲連續的由反應裝置排出已生成的 P T M G 一事成可能的附有攪拌機之反應裝置。聚合反應原料有機相 (T H F 相) 及水性 T H F 觸媒期間之二相的量之水存在藉由控制反應裝置中的 T H F 之停滯時間 (V / F) (式內 V 表示反應裝置中之全液體容積 (m^3)，F 表示 T H F 供給至反應裝置中的供給速度 (m^3 / Hr)) 及每單位反應液容積之攪拌動力 P / V (式內，P 表示反應裝置之攪拌動力 (kW)，V 表示反應裝置中之全液體容積 (m^3)) 予以進行。又如上述般於 P T M G 之連續製造時，測定水性 T H F 觸媒相之比重，若調整此比重於 1 . 8 ~ 2 . 3 之範圍內時，則配位至雜多酸之水量可予調整，使欲達成本發明之目的上重要的原料 T H F 有機相及水性 T H F 觸媒相間之二相之形成成為容易。如此藉由觸媒相之比重，T H F 之停滯時間 (V / F) 及每單位反應液容積之攪拌動力 (P / V)，可控制所得的 P T M G 之分子量分布特性。

且，配位至雜多酸之小的量會影響觸媒活性，由配位至雜多酸之小的量及聚合 T H F 而得的 P T M G 之數目平均分子量之間有相關性一事，已予揭示於日本特開昭 6 3 - 3 0 9 2 2 號公報 (美國專利第 4，5 6 8，7 7 5 號說明書)。然而於此公報，雖然記載有所得的 P T M G 之分子量分布呈尖銳一事，而有關分子量分布特性之控制的

(請先閱讀背面之注意事項再
● 本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

記載則未被發現。

本發明人等，對穩定的製造出具有特定的分子量分布特性之本發明之 P T M G 的條件予以檢討的結具，使原料 T H F 對在反應裝置中的水性 T H F 觸媒相之體積的供給量保持約略固定，藉由控制在觸媒相中反應的原料單體之停滯時間，在不改變 P T M G 之數目平均分子量下，發現欲精密的控制分子量分布特性一事即成為可能的。此係藉由調整反應裝置中的水性 T H F 觸媒之量及其比重，可被視作實質的反應時間成為固定所致。結果使生成的 P T M G 之數目平均分子量成為固定，欲控制分子量分布特性一事即成為可能的。

於前述聚合方法，採取聚合反應中的聚合生成物（P T M G）並測定分子量分布特性，基於其測定結果，如下述可予調整分子量分布特性。

於採用雜多酸作為觸媒而用的 T H F 之聚合反應，反應系係形成含有聚合物之原料有機相及水性 T H F 觸媒相間的二相係已分散成液滴狀的乳液，聚合反應係可被視作在水性 T H F 觸媒相中進行。進行聚合之同時，正溶解於水性 T H F 觸媒相中的 P T M G 係予分配成水性 T H F 觸媒相及原料有機相，在指定的反應條件下可被視作分配狀態係達成平衡且在穩定狀態。

因此，欲得具有指定的數目平均分子量之 P T M G，藉由控制於水性 T H F 觸媒相中的原料單體 T H F 之停滯時間分布，欲控制所生成的 P T M G 之分子量分布特性即

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

成為可能的。在水性 T H F 觸媒相中生成的 P T M G，係在平衡反應中進行聚合，惟因應原料單體之水性 T H F 觸媒相中的停滯時間，可被視作其聚合度會變化者。觸媒相中之聚合物因係予分配於原料有機相中，故最終所得的 P T M G 之分子量分布特性係反映出水性 T H F 觸媒相中之分子量分布特性。

欲加廣分子量分布，加廣在水性 T H F 觸媒相聚合的原料單體之水性 T H F 觸媒相中的停滯時間分布，使分子量分布狹窄，係藉由使水性 T H F 觸媒相中的原料單體之停滯時間分布狹窄可予達成。水性 T H F 觸媒相中係原料單體之停滯時間分布，例如藉由控制水性 T H F 觸媒相及原料有機相關之接觸面積及接觸時間可予控制。

控制觸媒相中的原料單體之停滯時間分布之較宜的方法，有下述方法。

(1) 藉由反應裝置中的原料單體之停滯時間 (V / F)，控制原料單體之水性 T H F 觸媒相中的停滯時間分布，加廣聚合物之分子量分布之情形，加長 V / F ，使分子量分布狹窄的情形，縮短 V / F 。

(2) 採用附有攪拌機之反應裝置，藉由每單位反應液溶積之攪拌動力 (P / V)，控制水性 T H F 觸媒相中的原料單體之停滯時間分布，欲加廣聚合物之分子量分布時，則減少 P / V ，又欲使分子量分布狹窄時，則加大 P / V 。

在此 V 表示反應裝置中的全液體容積 (m^3)， $\bar{V}$ 表示

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

單體 T H F 至反應裝置之供給速度 ($m^3 / H r$) 及 P 表示反應裝置之攪拌動力 (k W) 。

由使上述 (1) 之 V / F 變化而得的分子量分布控制之作用機構，可被考慮作下述者。

在連續聚合反應，若使 V / F 變化時，則在反應裝置中的原料單體之平均停滯時間會變化。此時於平均停滯時間較長的情形，在反應裝置內的原料單體之水性 T H F 觸媒相中的停滯時間分布變大，反之平均停滯時間較短的情形，在反應裝置內的原料單體之水性 T H F 觸媒相中的停滯時間分布變小。亦即，若加長 V / F 時，則在反應裝置內的原料單體之水性 T H F 觸媒相中的停滯時間分布變大，所得的 P T M G 之分子量分布變廣。反之若縮短 V / F 時，則反應裝置內的原料單體之觸媒相中的停滯時間分布變小，所得的 P T M G 之分子量分布變狹窄。

如此，在連續反應，藉由控制 V / F ，欲控制所生成的 P T M G 之分子量分布即成為可能的。

另一方面，使上述 (2) 之 P / V 變化，藉由使反應裝置內的水性 T H F 觸媒相及原料有機相之液滴的平均粒子徑變化，兩相之接觸面積變化及液滴之合體一再分裂瀕度變化，可被視作各相間之物質移動量變化。因此藉由使 P / V 變化，可控制原料單體之水性 T H F 觸媒相中的停滯時間分布。結果欲控制生成的 P T M G 之分子量分布一事即成為可能的。

若增大 P / V 時，則在觸媒相及原料有機相所形成的

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

液滴之平均粒子徑變小。結果，若增加兩相之接觸面積，同時增加液滴之合體一再分裂的頻率。因此在觸媒相及原料有機相間之物質移動量變多，使觸媒相中的原料單體之停滯時間均勻化，使觸媒相中的原料單體之停滯時間分布變小。因此，所得的 P T M G 之分子量分布係變狹窄。反之若減少 P / V 時，則觸媒相及原料有機相之接觸面積減少，同時液滴之合體一再分裂頻率減少，故觸媒相中的原料單體之停滯時間分布變大，可得分子量分布較廣的 P T M G。

如此，採用附有攪拌機之反應裝置，藉由控制 P / V ，使所得的 P T M G 之數目平均分子量成為固定，欲控制分子量分布一事即成為可能的。

亦即，聚合物之分子量分布廣泛且使具有聚合物之數目平均分子量之 6 倍以上的分子量之高分子量 P T M G 分子之含有量增多的情形，同時或依次的使每單位反應液容積之攪拌動力之倒數 $1 / (P / V)$ 及原料單體之停滯時間 V / F 增大。另一方面，分子量分布狹窄且使具有聚合物之數目平均分子量之 6 倍以上的分子量之高分子量 P T M G 分子之含有量減少的情形，同時或依次的使 $1 / (P / V)$ 及 V / F 減少，藉由採用上述的分子量分布形態之控制法，可穩定的製造出具有特定的分子量分布形態之本發明之 P T M G。

以下更詳細說明 T H F 之較宜的聚合方法。

首先，採用附有攪拌機之連續反應裝置，在雜多酸觸

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

媒之存在下將 T H F 進行開環聚合並製造出具有指定的數目平均分子量之 P T M G 之際，使於聚合反應系形成原料之 T H F 有機相及比重 1 . 8 ~ 2 . 3 之水性 T H F 觸媒相間之二相之量的水存在，將連續的進行聚合反應而用的運轉條件之決定，依由下述 (a) ~ (b) 而成的步驟之試驗予以進行。

(a) : 於獲得指定的數目平均分子量之聚合物的反應條件，求取表示出每單位反應液容積之攪拌動力 (P / V) 及 T H F 之停滯時間 (V / F) 與分子量分布特性間之關係的各自修正曲線之步驟。

(b) : 於聚合中採取來自聚合反應裝置之反應液，測定聚合生成物之數目平均分子量，已測定的數目平均分子量由目的值逸出的情形，修正反應條件，調整至可得指定的數目平均分子量之步驟。

(c) : 測定已到達指定的數目平均分子量之聚合生成物之分子量分布特性的步驟；及

(d) : 決定最後的生產條件之步驟，上述步驟 (c) 測定的分子量分布特性與指定值不同的情形，對照已測定的分子量分布特性及在上述步驟 (a) 而得的修正曲線，調整攪拌動力及停滯時間至對應於指定的分子量分布特性之值的步驟。

於以步驟 (a) 求取修正曲線之際，通常以雜質之含有量未滿 5 0 0 p p m 的高純度 T H F 係被使用作原料，以在步驟 (b) 被回收至反應系之 T H F 為原料予以使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

，故含有若干雜質。因此反應速度等呈若干變化。亦即，經予回收的 T H F 之液組成因係由於反應裝置之運轉條件而有若干變化，故基於在短時間運轉予以製造的 P T M G 所製作的修正曲線欲予保持原狀的適用於運轉一事係有困難的。因此步驟 (c) 即成為必要的。以在該步驟 (c) 之實液運轉之結果為準，以需修正在步驟 (a) 製作的修正曲線，可製作在實液運轉的修正曲線，以該修正曲線為準可決定出運轉條件，進行步驟 (d)。

再說明上述 (a) ~ (d) 之各步驟。

步驟 (a)：以具有指定的數目平均分子量之 P T M G 的分子量分布與 P / V 及 V / F 之關係作為實驗式予以求取。在此，指定的數目平均分子量之誤差，雖亦依 P T M G 之用途而異，惟例如在用作彈性纖維之原料時，為 ± 100 ，宜為 ± 50 ，於用作反應原料時，更宜為在 ± 30 以內。

以雜多酸為觸媒，例如於製造數目平均分子量 1800 之 P T M G 時，可實驗的求出式 (2) 及式 (3) 之關係式。

$$M_w / M_n = K (V / F)^\alpha \quad (2)$$

$$M_w / M_n = K' (P / V)^\beta \quad (3)$$

於式 (2) 及式 (3)， K ， α ， K' 及 β 作由實驗性求得的常數。

(請先閱讀背面之注意事項再
●本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

步驟 (b) : 在使形成原料有機相及比重 1 . 8 ~ 2 . 3 之水性 T H F 觸媒相之二相的量之水存在的狀態下，保持觸媒相之比重於固定，同時以可得指定的數目平均分子量之 P T M G 的條件下進行反應，測定聚合物 P T M G 之數目平均分子量。於數目平均分子量與目的值不符的情形，利用雜多酸觸媒之配位水之水量的調整，反應溫度之調整等，公知的方法，調整至到達指定的值為止。

步驟 (c) : 利用 G P C 測定具有指定的數目平均分子量之分子量分布。

步驟 (d) : 對步驟 (c) 測定的分子量分布特性逸出指定的值 (目標值) 之情形，基於以步驟 (a) 求得的修正曲線，使 V / F 及 P / V 變化，同時調整 P T M G 之分子量分布特性。

視必要時，以指定的數目平均分子量，反複步驟 (b) ~ (d) 直至可得具有指定的分子量分布特性之聚合物。

控制 P T M G 之分子量分布特性至高分子量 P T M G 分子含有量成為 2 ~ 55 重量 % 為止的 T H F 之停滯時間 (V / F)，係於 0 . 5 ~ 20 小時之範圍內，宜為 2 ~ 15 小時。為得指定的數目平均分子量之 P T M G，若縮短 V / F 時則反應轉化率降低，反應效率降低。另一方面，若增長 V / F 時，則反應時間會變長。因此， V / F 由上述範圍選擇為宜。

(請先閱讀背面之注意事項再
● 本頁)

裝

訂

● 線

五、發明說明 (21)

為製造含有具有分子量分布在 1 . 8 以下，數目平均分子量之六倍以上的分子量之高分子量 P T M G 分子 2 ~ 5 重量 % 之 P T M G，有考慮水性 T H F 觸媒相之比重及 V / F 與反應裝置之攪拌動力 (P / V) 之三因子，故欲予直接了當的確定出攪拌動力之數值範圍一事有困難的。通常以相同的 V / F 且相同的水性 T H F 觸媒相體積若增大水性 T H F 觸媒相之比重時，或以相同約水性 T H F 觸媒相之比重相同的水性 T H F 觸媒相體積若增大 V / F 時，則數目平均分子量會變高。例如，水性 T H F 觸媒相之比重為 1 . 8 ~ 2 . 3 及 V / F 為在 0 . 5 ~ 2 0 小時之範圍的情形，若將 P / V 設定成 1 . 3 k W / m³ 以止時即可。若考慮製造時之各種運轉條件之變動時，若事先，將 P / V 設定成 1 . 6 k W / m³ 以上時，則分子量分布在 1 . 8 以下，可穩定的製造出具有數目平均分子量之六倍以上的分子量之高分子量 P T M G 分子之含有量 2 ~ 5 重量 % 之 P T M G。

在此，就製造本發明之 P T M G 之際所用的附有攪拌機之連續聚合反應裝置予以說明。

聚合反應裝置，雖然即使於其內部不具有擋板亦可，惟宜為具有擋板。又與聚合反應裝置內之反應液有關， L / D (L 為聚合反應之深度， D 表示反應裝置之直徑) 在 0 . 5 ~ 1 0 之範圍，宜為 1 ~ 3，

攪拌機之葉片形狀，以 U 字，渦輪，螺旋槳葉，槳片彎曲葉片，三片反向葉輪型，布魯梅全 (Brumagin) 型等

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

任何形狀亦可。其中較宜採用 U 子，渦輪，螺旋槳，槳片形狀的葉片。此等葉片之構造係亦可附有角度或節距者。葉片之寬度係依其構造而大大不同，為故並未予特別限定者。經予安裝於攪拌軸之葉片之片數，一般在 1 ~ 10 片之範圍，通常為 1 ~ 3 片。葉片之片數即使較 10 片多時亦無特別的問題，即使為一片亦足夠。關於葉片之大小方面，以 d / D (d 表示以葉片之長度 2 倍表示的葉片之直徑， D 表示反應裝置之直徑) 在 0.1 ~ 0.95 之範圍，宜為 0.3 ~ 0.8。又與攪拌機之旋轉數有關，依葉片之構造而旋轉領域大不相同，因應反應裝置之構造及葉片之構造，調整旋轉數至可得指定的領域之攪拌動力 (P)。基本上，宜為以較小的旋轉數可得較大的攪拌動力之葉片構造。

附帶的以攪拌動力 (P) 對數目平均分子量 (M_n) 之影響及其事實為準，簡單使經予記載於公知文獻的攪拌動力之推定法明瞭。

攪拌動力係不僅決定出分子量分布 (M_w / M_n)，具有數目平均分子量之六倍以上的分子量之高分子量 P T M G 之含有量，對反應之進行度 (數目平均分子量) 亦經予影響，尤其在攪拌動力 $1.1 \text{ kW} / \text{m}^3$ 以下的領域其影響會顯著的出現。

至目前為止，以雜多酸聚合觸媒，由原料之 T H F 及水製造 P T M G 之例子經予揭示的專利文獻雖然有多數存在著，惟對該等的攪拌動力並未予特別提及。然而，由本

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

發明人等之研究，反應裝置之攪拌動力亦可得知亦使數目平均分子量變動。

至於由 T H F 製造 P T M G 之多該技術領域之代表性例子，以例如前述的日本特公昭 6 3 - 3 0 9 3 2 號公報之實施例 1 所示的磷鎢酸之配位小數 6 . 0 為例，使攪拌動力變化，嘗試進行造加試驗。結果可得攪拌動力與數目平均分子量及具有數目平均分子量之六倍以上的分子量之高分子量 P T M G 分子之含有量間之關係，將此關係示於表 1。

表 1

攪拌動力 (k W / m ³)	0.004	0.4	2.6	17.9
M _n	950	1050	1100	1150
高分子量 P T M G 分子 含有量 (重量 %)	5.6	5.4	4.9	4.5

由表 1 可明確的確認出加大攪拌動力，數目平均分子量需變化。因此於日本特開昭 6 3 - 3 0 9 3 2 號公報之實施例 1 內有以批次式聚合反應（隨著反應之進行聚合液中之水同時被消耗，水性 T H F 觸媒相之比重徐徐上升）所得的 P T M G 之數目平均分子量為 1 0 0 0 被記載著，故攪拌動力可被容易的推斷成未滿 0 . 4 k W / m³ 之值。該時之高分子量 P T M G 分子之有量為 5 . 4 重量 % 以上。

（請先閱讀背面之注意事項再填
本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

由上述追加試驗結果，至目前為止經予實施例的一般批次式聚合反應時的攪拌動力之值可知為約 $0.4 \text{ kW} / \text{m}^3$ 亦即為製造本發明之 P T M G 所需的攪拌動力 $1.3 \text{ kW} / \text{m}^3$ 之值，可知為於各該技術領域為特異的值。

於 T H F 之聚合反應，雜多酸之使用量並未予特別限定，惟反應系中的雜多酸若較少時則聚合速度會變緩慢。雜多酸對單體 T H F 之量，以重量比計宜為 $0.05 \sim 10$ 倍量，較宜為 $0.1 \sim 3$ 倍量。觸媒相對全液體容積之體積之比宜為在 $0.19 \sim 0.81$ 之範圍。又，反應液中之水性 T H F 觸媒相之比重，係為得具有一定的 M n 之 P T M G，經予調整成 $1.8 \sim 2.3$ 之範圍。於聚合反應中水係經予消耗，故添加小於反應系內並有保持觸媒相之比重於上述範圍內的必要。

若聚合反應之溫度較高時則聚合物會生成解聚合，有聚合度降低的傾向，故反應溫度係予設定成 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ ，宜為 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ 。

聚合反應係藉由聚合單體 T H F 及雜多酸予以進行，故尤其不需要溶劑，惟依情形而異，亦可使反應系中含有惰性溶劑。例如於原料液中含有下一雜多酸含有量之調整步驟供添加用而用的碳數 $5 \sim 10$ 之飽和烴／重量％以下，宜為 0.3 重量％以下亦可。

藉由將由 T H F 之開環聚合反應而得的反應混合物中的 P T M G 之雜多酸含有量調整成 $10 \sim 900$ 重量

p p b，可得令人期待的本發明之 P T M G。P T M G 之

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

雜多酸含有量之調整係可以日本特開昭 6 1 -

1 1 8 4 2 0 號公報，日本特開昭 6 1 - 1 1 5 9 3 4 號公報，日本特開昭 6 1 - 1 2 3 6 2 9 號公報（均係對應於美國專利第 4, 6 7 7, 2 3 1 號）等所揭示的方法進行，惟以包含下述的步驟 i) ~ v i) 之方法調整為宜。

(i) 使聚合反應混合物分離或水性觸媒相及含有 P T M G 之 T H F 相的二液相，取出含有 P T M G 之 T H F 有機相。

(i i) 將經予取出的 T H F 相中的 T H F 之一部予以餾出。

(i i i) 於所得的 P T M G 之濃縮液添加至少一種碳數 5 ~ 1 0 之飽和烴，以正溶解於上述濃縮液中的雜多酸之一部分為觸媒相，由以上述飽和烴及 P T M G 為主成分之有機相使二液相分離並予去除。

(i v) 以活性碳處理觸媒相經予去除的有機相，使正溶解於有機相之雜多酸吸附於活性碳並予去除。

(v) 餾出於有機相中殘存的 T H F，由雜多酸殘存的有機相使前述飽和烴及 P T M G 分離成二液相，其後將飽和烴相予以相分離。

(v i) 由飽和烴相經予分離的 P T M G 相，在減壓下餾出該 P T M G 相所包含的低沸點物質，調整 P T M G 中的雜多酸之含有量成 1 0 ~ 9 0 0 p p b。

以下對反應而得的反應混合物中之 P T M G 的雜多酸含有量之調整步驟 i) ~ v i)，再具體的說明。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

步驟 i) T H F 相及觸媒相之二液相分離。

由反應系將聚合反應混合物，以與單體 T H F 之供給速度相同的速度排出至傾析器等的分離槽內，使以 T H F 及 P T M G 爲主成分之 T H F 有機相及水性 T H F 觸媒相進行二液相分離。T H F 有機相係由相分離槽經予取出，已分離的水性 T H F 觸媒相係予回復至反應系內。T H F 有機相係含有 4 ~ 30 重量 % 之 P T M G，隨著 P T M G 之聚合度變高，T H F 有機相中的 P T M G 濃度亦變高。例如製造 M_n 爲約 1800 之 P T M G 時，T H F 有機相中的 P T M G 含有量爲約 23 ~ 25 重量 %。

步驟 i i) T H F 之部分之餾出。

利用蒸餾餾出 T H F 有機相中的未反應 T H F 之一部分，使 T H F 有機相中的 P T M G 濃縮。殘留於 P T M G 中的 T H F 之量，以對 P T M G 之重量比爲 0.1 ~ 3，宜爲 0.5 ~ 1.5。殘存 T H F 量以上述重量比計若未滿 0.1 時，則在下一步驟 (i i i) 之二液相分離，已添加飽和烴時的觸媒相之相分離效率降低，正溶解於

T H F 有機相之雜多酸觸媒之去除量變少。此分離效率之降低，因 P T M G 對飽和烴之溶解度較低，故 P T M G 及飽和烴會二液相分離，歸因於使正溶解於 P T M G 中的觸媒之相分離效率降低。另一方面 T H F 之殘存量以上述重量比計若較 3 多時，則 T H F 係作用成觸媒之良溶劑，使由飽和烴引起的觸媒之相分離效率降低。

步驟 i i i) 由添加飽和烴引起的有機相及觸媒相之

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

二液相分離

至於經予添加的飽和烴之具體例，可舉出環戊烷，環己烷，環庚烷，環辛烷，環壬烷，環癸烷，甲基環戊烷，甲基環己烷，2-乙基己烷，戊烷，己烷，庚烷，辛烷，壬烷，癸烷等碳數5~10之飽和烴。此等烴亦可為二種以上的混合物。

飽和烴之使用量，對其添加後的全液體重量，為10~90重量%之範圍。飽和烴宜為30~80重量%，更宜為50~70重量%之範圍予以使用。

在此添加步驟 (i i i)，正溶解於P T M G濃縮液中的觸媒之一部分會形成觸媒相，同時使以飽和烴及P T M G為全成分之有機相形成。由所形成的二液相分離，去除觸媒相，有機相則在下一步驟 i v) 進行活性碳處理。

步驟 i v) 利用活性碳處理之去除有機相中的觸媒

以此步驟 (i v) 處理的有機相中之雜多酸濃度，通常係在1~100 ppm之範圍。

對活性碳經予填充的層柱以100 kg / H r 注入P T M G時之層柱內的活性碳使用量 [α] kg 係以下述式 (4) 表示，若以P T M G對殘存於有機相中的雜多酸之濃度 [β] (ppm) 之比 [ν] (絕對值) 表現時，則 ν 係以5~100之範圍被使用。

$$\nu = \alpha / \beta \quad (4)$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

於由活性碳引起的雜多酸之去除步驟，將層柱之溫度調整成 15 ~ 60 °C 之範圍，需將雜多酸及活性碳之接觸時間設成 5 ~ 60 分鐘，對雜多酸之初期濃度之變動幾乎不受影響下，可容易的調整最終之 P T M G 中的雜多酸之濃度成 10 ~ 900 p p b。

且，將層柱取代成吸附槽，在吸附槽內以活性碳處理有機相，以過濾器過濾出雜多酸給予吸附的活性碳亦可予去除。

在此種活性碳處理，已溶解於有機溶劑中的雜多酸幾乎為活性碳所吸附，惟對與 P T M G 分子之終端羥基相互作用的雜多酸之吸附方面，有一定的平衡，以較高選擇性使與 P T M G 相互作用的雜多酸殘存一事即成為可能的。被推測可與此 P T M G 之終端羥基相互作用的雜多酸，至目前為止與其說多該技術領域之研究者考量的雜多酸引起之 P T M G 的解聚合作用，無寧以羥基終端的熱運動之抑制引起的熱安定化作用會予優先的發揮，故可提高 P T M G 之耐熱性。

亦即，藉由利用活性碳之去除步驟，可極微量的調整飽和烴中的雜多酸濃度，將 P T M G 中的雜多酸之殘存量之變動抑制至最小限度，可調整與 P T M G 相互作用的雜多酸量至指定範圍。

步驟 v) 來自有機相之飽和烴之二液相分離

在此步驟，為使飽和烴及 P T M G 進行二液相分離並去除飽和烴，利用蒸餾法餾出活性碳處理後的有機相。餾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

出 T H F 後的釜內殘存物中 T H F 濃度為 0 . 1 重量 % 以下，宜為 1 0 0 p p m 以下，更宜為 5 0 p p m 以下。以需儘可能的使 T H F 濃度降低，使在短時間內形成飽和烴相及 P T M G 相之二液相分離，且 P T M G 相中的飽和烴量及飽和烴相中的 P T M G 量變少。結果，溶解於飽和烴相中的 P T M G 減少並提高聚合反應之產率，且在下一步驟 v i) 的飽和烴之蒸餾，去除的負荷可予減輕。

步驟 v i) 去除來自 P T M G 相之低沸點物質

在減壓下利用蒸餾法由飽和烴相經予去除的 P T M G 相餾出低沸點物質。蒸餾之際之減壓度，一般在 5 T o r r 以下，宜為 0 . 5 T o r r 以下，更宜為 0 . 5 T o r r 以下。以儘可能的降低減壓度不儘可降低蒸餾溫度，使 P T M G 曝露於高溫的時間變短。結果，可使蒸餾時的 P T M G 之熱分解受限制，減壓度需予儘可能的降低較宜。又蒸餾溫度一般在 6 0 ~ 1 6 0 ° C 之範圍，宜為 7 0 ~ 1 3 0 ° C 。

經上述述步驟 (i) ~ (i v) 後，可得雜多酸含有量經予調整至 1 0 ~ 9 0 0 p p b 範圍之 P T M G 。

如上述，本發明之 P T M G 係採用附有攪拌機之連續聚合反應裝置作為反應器，在雜多酸觸媒之存在下對 T H F 進行開環聚合，可得具有特定的分子量分布特性之聚合物 (P T M G)，藉由該聚合反應混合物去除觸媒並調整雜多酸之含有量，可予製造。參考表示其代表性製造系統之第 1 圖，以下說明本發明之 P T M G 之製造方法。

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30)

於第 1 圖，將原料單體之 T H F 及雜多酸觸媒之水性 T H F 溶液 (C S) 投入附有攪拌機 (1) 之連續聚合反應裝置 (2) 內劇烈攪拌反應液。為得具有特定的分子量分布特性之 P T M G，因觸媒溶液 (C S) 之比重，T H F 之停滯時間 V / F 及每單位反應液容積之攪拌動力 P / V 有關，故在上述的範圍內適當選擇此等條件，同時進行 T H F 之聚合，聚合反應中，連續的供給 T H F 至反應裝置 (2)，由供水槽 (3) 供給水至已配位溶液 (C S) 中的觸媒上的水之量成固定為止 (使反應裝置 (2) 內的水量成固定)。又，連續的由出反應混合物至第一相分離器 (A)，使已相分離的下層之水性 T H F 觸媒相 (C P) 迴流至反應裝置 (2)，同時將含有以聚合反應生成的 P T M G 之上層的 T H F 相以與 T H F 之供給速度相同速度由相分離槽 (4) 抽出。

由相分離槽 (4) 經予由出的 T H F 相係予導入蒸餾器 (5) 內，因此 T H F 之一部分經予餾出。於蒸餾器 (5)，P T M G 濃度經予提高的濃縮液，係予導入第二相分離器 (6) 內。於相分離器 (6) 內再予添加例如碳數 5 ~ 10 之飽和烴等的有機溶劑 (S)，攪拌，混合濃縮液及有機溶液 (S) 並使相分離。在此相分離，係分離成以由溶解於聚合反應混合物 (濃縮液) 內的觸媒之一部分而成的觸媒相 (C P)，及以有機溶劑 (S) 與 P T M G 為主成分且含有 T H F 之有機相關之二相，故去除下層之觸媒相 (C P)。上層之有機相係予注入例如活性碳 (

(請先閱讀背面之注意事項再裝本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

A C) 經予填充的層柱 (7) 內，以活性碳 (A C) 予以吸附處理。藉由此吸附處理，溶解於有機相中的觸媒係幾乎被吸附於活性碳 (A C) 上，惟被推測係與 P T M G 分子之終端羥基相互作用的觸媒之一部分係殘存於有機相中。

已通過活性碳 (A C) 經予填充的層柱 (7) 之有機相，係其次被導入蒸餾塔 (8) 內，因此 T H F 係經予餾出。經予餾出的 T H F 之量，係在二相分離成有機溶劑 (S) 及 P T M G 足夠的量並不一定有餾出 T H F 之全量的必要。餾出 T H F 後，將有機相導入第三相分離器 (9) 內，二相分離成有機溶劑相及 P T M G 相。其次，由相分離器 (9) 去除有機溶劑相，將 P T M G 相導入薄膜蒸餾器等的減壓蒸餾器 (10) 內。在蒸餾器 (10)，殘存的 T H F 及有機溶劑 (S)，或 T H F 之寡聚體等的低沸點物質 (L B P S) 經予餾出。最後可得本發明之 P T M G。

由以上的 P T M G 之製造方法，可工業規模穩定的製造出雜多酸含量經予調整，且具有特定的分子量分布形態之本發明之 P T M G。

本發明之 P T M G 係可用作與其他醚系聚合物之共聚物。至於聚合成分，可舉出有：3 - 甲基四氫呋喃，1，2 - 環氧丙烷，3 - 甲基氮雜環丁烷等共單體。於此種 P T M G 系共聚物，共單體對 P T M G 之含有量在 20 重量%，宜為 10 重量% 以下。

(請先閱讀背面之注意事項再填)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

本發明之 P T M G，由於熱安定且低黏度，故可抑制保存時之分解，可降低習用的安定化劑之使用量，且可使在聚合步驟之熱分解抑制。因此，採用本發明之 P T M G，可較有利的製造出高性能彈性纖維（例如聚酯彈性纖維，聚胺酯彈性纖維）等。

實施發明而採的最佳形態

以下利用實施例，比較例及試驗例呈具體的說明本發明，惟本發明並非受此等實施例所限定者。

實施例所示的物性之測定，係依下述的裝置及方法予以進行。

(1) G P C

i) 使用機器

G P C 裝置： Shodex GPC system-11(日本國昭和電工股份有限公司)製造)

層柱： Shodex OH pack (日本國昭和電工股份有限公司)製造)

S B 8 0 6 M × 2 本

S B 8 0 2 . 5 × 1 本

i i) 測定條件

檢測機：示差折射計

層柱溫度：60℃

洗提液：0.02 mol / L 之 L i B r 之二甲基乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

醯胺溶液

流速：1 . 0 m L / m i n

試樣注入量：1 0 0 μ L

試樣之製備：使 P T M G 以 0 . 8 % 之濃度溶解於上述洗提液內。

(2) 黏度

i) 使用機械

裝置：東京計器公司製造的 E 型黏度計，控制器 E 2，循環烘箱 V C H - 4

i i) 測定條件

溫度：4 0 $^{\circ}$ C (3 9 ~ 4 1 $^{\circ}$ C)

轉子之旋轉數：2 0 r p m

(3) T G A (Thermogravimetric analysis)

i) 使用機器

裝置：T A 2 9 5 0 (美國 T A 儀器公司製造)

i i) 測定條件

升溫速度：1 0 $^{\circ}$ C / m i n

測定適度範圍：室溫 ~ 5 0 0 $^{\circ}$ C

測定氣圍氣：氮氣氣圍氣 (沖洗時間：1 小時)

(4) 雜多酸含有量之分析方法

P T M G 中的雜多酸含有量，係定量分析出雜多酸中

(請先閱讀背面之注意事項再填)

裝

訂

線

五、發明說明 (34)

的鎢，鉬及釩之濃度之總和，以其值為 P T M G 中的雜多酸含有量，

A . 裝置

I C P - M S 型式 P Q Ω (英國，V G elemental 公司) 製造)

B . 測定法

- ① 將試樣約 5 g 放入石英坩堝內。
- ② 加熱放有試樣欵坩堝，煅燒試樣並可得分解生成物。
- ③ 於上述 ② 而得的分解生成物內加入 3 5 % 鹽酸 2 m l，在熱板上加熱，使分解生成物溶解。
- ④ 加入成為內部標準之 I n (鎳) 1 p p m 水溶液 0 . 1 m L。
- ⑤ 於上述 ④ 而得的溶液內加入山一次全容積為 2 5 m L。
- ⑥ 以此為測定用液，並供作 I C P - 質量分析用。

C . 修正曲線之製作

- ① 對鎢，鉬及釩，各自製作各種濃度 (5 ~ 1 0 0 0 0 重量 p p b 之修正曲線。
- ② 於其修正曲線用標準液 5 g 內加入成為內部標準之 I n 之 1 p p m 水溶液 0 . 1 m L。

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

③ 於該液中加入水，以全部容積為 2 5 m L 。

④ 將該液供作 I C P - 質量分析用，製作修正曲線

D . 定量法

以對鎢，鉬及釩製作的修正曲線為準，算出各試樣之鎢，鉬及釩之濃度。

實施例 1

採用第 1 圖所示的製造系統製造聚氧基四亞甲二醇 (P T M G) 。

首先製備採用作聚合觸媒之雜多酸觸媒溶液。為可蒸餾內容液，將已安裝有為儲留蒸餾物而用之茄型燒瓶之容量 2 l 反應容器予以準備著。於反應容器內依此順序投入 1 L 四氫呋喃 (T H F) 及 6 0 0 g 矽鎢酸 1 Z 水合物，在 6 0 °C 攪拌，由反應容器連續的餾出水及 T H F 之共沸蒸汽。將經予餾出的水及 T H F 之合計與同量的 T H F 以 1 0 分鐘間隔追加，同時測定反應容器中的溶液之比重。在溶液之比重成為 2 . 1 時刻停止反應，而得比重 2 . 1 之含有水之四氫呋喃雜多酸觸媒溶液。

於附有攪拌機 1 及迴流冷卻器之 5 0 0 m l 反應裝置 2 內饋入觸媒之上述觸媒溶液 (C S) 1 1 0 m L ，於其中加入 T H F (單體) 3 1 0 m L 並予攪拌。於溫度已設定成 6 0 °C ，每單位反應液容量之攪拌動力 (P / V) 已設定 2 0 k W / m ³ 之反應裝置 2 內以 2 8 m L / H r 之速

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

度供給 T H F。T H F 之停滯時間 (V / F) 為 1 5 h r。反應中，由供水槽 3 供給水至反應裝置 2 內使反應裝置 2 內的水性 T H F 觸媒相之比重成固定為 2 . 1 止。又將反應液之一部分送液入第一相分離槽 4 內，以與 T H F 之供給速度相同的速度抽出已相分離的上層，同時將下層的水性 T H F 觸媒相 (C P) 迴流至反應裝置 2。

將由第一相分離槽 4 抽出的聚合反應液供給至蒸餾器 5 內，餾出未反應單體，而得已調整聚合反應液中的 T H F 含有量成 4 5 ~ 5 0 重量 % 之 P T M G 之濃縮液。

連續 5 0 小時進行上述步驟，取出穩定運轉時而得的濃縮液約 1 0 g，在 6 0 °C，1 T o r r 之條件下餾出低沸點成分，以 G P C 分析所得的 P T M G。其結果示於表 4。再取出穩定運轉時所得的濃縮液 1 0 0 g，供以下的步驟用。

將濃縮液 1 0 0 g 移入第二相分離槽內，於其中添加正 - 辛烷 (S) 1 2 0 g，在室溫攪拌約 5 分鐘。其後，靜置約 5 分鐘，使分離成水性 T H F 酸觸媒相 (C P) 及有機相之二液相。取出上層的有機相，使含有所得的 P T M G 之溶液 2 0 0 g 移入已浸於 5 0 °C 之熱水浴中的容量 5 0 0 m L 之茄子型燒瓶內。將此溶液採用唧筒以 1 0 0 g / h r 之速度送液至吸附層柱 7 內。吸附層柱 7 係已填充活性碳 (A C) 1 k g 之層柱，於外部套層內循環 4 5 °C 之溫水，保持內溫於 4 0 °C 以上。

將已通過吸附層柱 7 之溶出液 (約 2 0 0 g) 加入已

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

予浸於 100°C 之油浴中的容量 300 mL 之茄子型燒瓶內。於此茄子型燒瓶內，裝設有相當於理論段數十段之奧爾德肖篩板 (Oldershow column) 蒸餾塔 8。攪拌茄子型燒瓶內的溶液，同時在常壓蒸餾，餾出 THF。將蒸餾後的殘留液放入用作第三相分離槽 9 之容量 300 mL 分液漏斗內，進行二相分離成以 PTMG 為主成分之相及以正辛烷 (S) 為主成分之相。取出下層的 PTMG 相 (約 30 g)，在經予保持在 0.1 Torr 以下的減壓及 100°C 之減壓蒸餾塔 10 蒸餾 20 分鐘，餾出正辛烷 THF，寡聚體等的低沸點物質 (LBPS)，而得 PTMG。所得的 PTMG 為約 23 g 。

利用前述的 GPC (1) 測定此 PTMG 之數目平均分子量 (M_n) 及分子量分布 (M_w / M_n)，其結果示於表 4。又以前述的分析方法 (4) 測定 PTMG 之雜多酸 (矽鎢酸) 之含有量時，為 300 重量 p p b。

實施例 2

以與實施例 1 實質上相同的方法進行聚合，惟為得分子量分布較狹窄的 PTMG，在不改變反應裝置內之液量下，追加矽鎢酸觸媒溶液 50 mL (THF 之初期饋入量為 260 mL)，以 THF 之供給速度為 $42\text{ mL} / \text{Hr}$ 。又，於聚合反應之 V / F ，係由 15 小時縮短成 10 小時。此時之 P / V 係與實施例 1 同為 $2.0\text{ kW} / \text{m}^3$ 。

所得的 PTMG 係 $M_n = 1940$ ， $M_w / M_n =$

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

1 . 6 5 , 高分子量 P T M G 分子含有量 = 2 . 9 8 重量 % 。如此 , 藉由使 V / F 減少 , 在不改變數目平均分子量下 , 可使分子量分布狹窄。

再者 , 與實施例 1 同樣的處理所得的 P T M G , 調整雜多酸 (矽鎢酸) 之含有量時 , P T M G 中之雜多酸含有量為 2 3 0 重量 p p b 。又 , 以 G P C 分析已調整雜多酸含有量後之 P T M G 的結果係示於表 4 。

實施例 3

除以比重已調整成 1 . 8 之磷鉬酸溶液 8 0 m L 為觸媒 , 初期的 T H F 之饋入量為 3 4 0 m L , V / F 為 1 0 小時 , 反應裝置中的觸媒相之比重為 1 . 8 並調整供水速度成固定外 , 餘與實施例 1 同法實施聚合反應。惟將 P / V 設定成 2 . 3 k W / m³ 。

所得的 P T M G 為 M_n = 1 0 6 0 , M_w / M_n = 1 . 7 0 , 高分子量 P T M G 分子含有量 = 4 . 3 5 重量 % 。

再者 , 與實施例 1 同樣的處理所得的 P T M G , 調整雜多酸 (磷鎢酸) 之含有量時 , P T M G 中之雜多酸含有量為 6 0 0 重量 p p b 。又以 G P C 分析已調整雜多酸含有量後之 P T M G 的結果係示於表 4 。

實施例 4

雖以與實施例 3 實質上相同的方法製造 P T M G , 惟

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

為得分子量分布較廣的 P T M G，以聚合反應之觸媒相之體積為 6 0 m L，以 T H F 有機相之體積為 3 6 0 m L，將 V / F 設定成 1 3 小時。其結果，可得 $M_n = 1055$ ， $M_w / M_n = 1.8$ ，高分子量 P T M G 分子含有量 = 4.94 重量 % 之 P T M G。

再者，與實施例 1 同樣的處理所得的 P T M G，調整雜多酸之含有量時，P T M G 中之雜多酸含有量為 6 9 0 重量 p p b。又以 G P C 分析已調整雜多酸含有量後之 P T M G 的結果係示於表 4。

實施例 5

除以比重 1.8 之磷鉬酸溶液 2 0 0 m L 為觸媒，T H F 有機相之體積為 2 2 0 m L，V / F 設成 1 0 小時及 P / V 設成 2.2 k W / m³ 外，餘與實施例 3 同法實施聚合反應。結果而得 $M_n = 1300$ ， $M_w / M = 1.7$ ，高分子量 P T M G 分子含有量 = 3.98 重量 % 之 P T M G。

再者，與實施例 1 同樣的處理所得的 P T M G，調整雜多酸之含有量時，P T M G 中之雜多酸含有量為 4 5 0 重量 p p b。又以 G P C 分析已調整雜多酸含有量後之 P T M G 的結果係示於表 4。

比較例 1

除 P / V 減少成 1.2 k W / m³ 外，餘以與實施例 4

五、發明說明 (40)

同法處理並實施聚合反應，而得分子量分布較廣的 P T M G。所得的 P T M G 係 $M_n = 1295$ ， $M_w / M_n = 1.85$ ，高分子量 P T M G 分子含有量 = 4.8 重量 %。

再者，與實施例 1 同樣的處理所得的 P T M G，調整雜多酸之含有量時，P T M G 中之雜多酸含有量為 590 重量 p p b。又以 G P C 分析已調整雜多酸含有量後之 P T M G 的結果後示於表 4。

實施例 6 ~ 10 及比較例 2

採用比重 2.07 之磷鎢酸溶液為觸媒，以與實施例 1 相同操作，將反應裝置中之全液體容積 (V) 設成固定成 420 mL，並進行聚合 T H F。惟調整供水量呈反應裝置中的觸媒相之比重固定成 2.07。

首先為把握 M_w / M_n 及 V / F 之關係，將 P / V 固定成 $1.95 \text{ kW} / \text{m}^3$ 測定，以實施例 6 ~ 8 所示的條件而得的 P T M G 之 M_n 及 M_w / M_n 。

該等結果示於表 2。

與實施例 1 同法處理實施例 6 ~ 8 之各 P T M G，調整雜多酸之含有量時，P T M G 中之雜多酸含有量係各自 260 重量 p p b，310 重量 p p b 及 220 重量 p p b。又以 G P C 分析已調整雜多酸含有量後之 P T M G 的結果係示於表 5。

(請先閱讀背面之注意事項再填——本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (41)

表 2

條件	雜多酸	反應裝置全液體容積 V(ml)	THF 供給速度 F (ml/Hr)	V/F (Hr)	觸媒相體積 (ml)	Mn	Mw/Mn
實施例 6	磷鎢酸	420	64	6.6	180	1810	1.60
實施例 7	同上	420	42	10	120	1800	1.69
實施例 8	同上	420	28	15	80	1805	1.79

對已調整在實施例 6 所得的雜多酸含有量後之 P T M G，為 P T M G 之色譜圖之分子量分布圖示於第 2 圖。第 2 圖將表示之橫軸為分子量之對數 (l o g)，縱軸為多分子對全 P T M G 分子之合計重量之各重量 %，虛線及軸軸之交點係表示數目平均分子量之對數值。以斜線之面積表示數目平均分子量 (1 8 1 0 ; l o g M n = 3 . 2 6) 之六倍 (1 0 8 6 0 , l o g M w = 4 . 0 4) 以上的 P T M G 分子之量。斜線部分對波峰之線面積之比為 2 . 2 9 %。

其次為把握 M w / M n 及 P / V 間之關係，將 V / F 固定成 9 步驟及觸媒相之體積固定成 1 3 3 . 3 m L，以比較例 2，實施例 9 及 1 0 所示的條件製造 P T M G，測

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (42)

定 P T M G 之 M n 及 M w / M n 。該案的結果示於表 3 。

以與實施例 1 同法處理比較例 2，實施例 9 及 10 之各 P T M G 調整雜多酸含有量時，P T M G 中之雜多酸含有量各自為 330 重量 p p b，280 重量 p p b 及 270 重量 p p b。又以 G P C 分析已調整雜多酸含有量後之 P T M G 的結果係示於表 5。

表 3

條件	雜多酸	反應裝置 全液體容 積 V(ml)	反應裝置 攪拌動力 P(mW)	P/V (kW/m ³)	Mn	Mw/Mn
比較例 2	磷鎢酸	420	462	1.1	1800	1.91
實施例 9	同上	420	756	1.8	1800	1.71
實施例 10	同上	420	1092	2.6	1805	1.62

由表 2 及表 3 之結果，可得下式 (5) 及式 (6) 之關係式。

$$M w / M n = 1 . 2 4 \times (V / F) ^ { 0 . 1 3 4 } \quad (5)$$

$$M w / M n = 1 . 9 5 \times (P / V) ^ { - 0 . 2 1 0 } \quad (6)$$

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填)

裝訂線

五、發明說明 (43)

實施例 1 1

除以比重 1.80 之磷鎢酸溶液 180 mL 為觸媒，THF 之供給速度 100 mL / Hr，V / F 設定成 4.2 小時，P / V 設定成 2.1 kW / m³，THF 有機相體積設定成 240 mL 外，餘與實施例 2 同法進行聚合反應。結果而得 $M_n = 852$ ， $M_w / M_n = 1.68$ ，高分子量 PTMG 分子含有量 = 4.35 重量 % 之 PTMG。

再者，與實施例 1 同法處理所得的 PTMG，調整雜多酸之含有量時，PTMG 中之雜多酸含有量為 590 重量 ppb。又以 GPC 分析已調整雜多酸含有量後之 PTMG 的結果係示於表 5。

對各實施例及比較例而得的 PTMG，依前述黏度 (2) 與經予測定的黏度值合併，將前述的結果彙整表示於表 4 及表 5。

(請先閱讀背面之注意事項再讀本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44)

表 4

實施例編號	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1
觸媒種類	矽 鎢 酸		磷 鉬 酸			
觸媒比重	2.1	2.1	1.8	1.8	1.8	1.8
全容積 V(ml)	420	420	420	420	420	420
觸媒相體積 (ml)	110	160	80	60	200	200
THF 有機相體積 (ml)	310	260	340	360	220	220
反應溫度 (°C)	60	60	60	60	60	60
單體供給速度 F(ml/Hr)	28	42	42	32.3	42	42
V/F(Hr)	15	10	10	13	10	10
P/V(kW/m ³)	2	2	2.3	2.3	2.2	1.2
雜多酸含有量調整前	Mn	1940	1060	1055	1300	1295
	Mw/Mn	1.8	1.7	1.8	1.7	1.85
	Mn 之 6 倍以上的高分子量 PTMG 分子含有量 (重量%)	4.1	2.98	4.35	4.94	3.98
	雜多酸含有量 (重量%)	300	230	600	690	450
雜多酸含有量調整後	粘度 (cP)	836	725	332	356	451
	Mn	1960	1950	1070	1060	1310
	Mw/Mn	1.79	1.65	1.7	1.8	1.68
	Mn 之 6 倍以上的高分子量 PTMG 分子含有量 (重量%)	4.0	2.90	4.36	4.95	3.80
	雜多酸含有量 (重量%)					4.85

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝 訂 線

五、發明說明 (45)

表 5

實施例編號	實施例 6	實施例 7	實施例 8	比較例 2	實施例 9	比較例 10	比較例 11
觸媒種類	磷鎢酸						
觸媒比重	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07	1.8
全容積 V(ml)	420	420	420	420	420	420	420
觸媒相體積 (ml)	180	120	80	133.3	133.3	133.3	180
THF 有機相體積 (ml)	240	300	340	286.7	286.7	286.7	240
反應溫度 (°C)	60	60	60	60	60	60	60
單體供給速度 F(ml/Hr)	64	42	28	28	46.7	46.7	100
V/F(Hr)	6.5625	10	15	9	9	9	4.2
P/V(kW/m ³)	1.95	1.95	1.95	1.1	1.8	2.6	2.1
Mn	1810	1800	1805	1800	1800	1805	852
Mw/Mn	1.6	1.69	1.79	1.91	1.71	1.62	1.68
雜多酸含量調整前	2.29	3.05	3.89	4.73	3.24	2.89	4.35
Mn 之 6 倍以上的高分子 PTMG 分子含有量 (重量%)							
雜多酸含量調整後							
雜多酸含有量 (重量%)	270	310	220	330	280	270	590
粘度 (cP)	638	698	761	838	695	638	242
Mn	1800	1810	1820	1800	1795	1820	856
Mw/Mn	1.6	1.68	1.78	1.90	1.7	1.60	1.66
Mn 之 6 倍以上的高分子 PTMG 分子含有量 (重量%)	2.28	3.00	3.80	4.81	3.19	2.70	4.45

五、發明說明 (46)

實施例 1 2

以實施例 6 之聚合條件，連續進行聚合步驟約 50 小時，而得已調整 THF 含有量成 45 ~ 50 重量 % 的 PTMG 之濃縮液 1.25 kg。以經予保持至 1 Torr 以下的減壓及 60 °C 之減壓蒸餾器蒸餾 PTMG 之濃縮液，餾出 THF 等的低沸點物質。其結果，而得具有 M_n 為 1810， M_w / M_n 有 M_n 之 6 倍以上的分子量之高分子量 PTMG 分子含有量為 2.29 重量 % 之 PTMG。所得的 PTMG 供下述的殘存雜多酸觸媒調整步驟用。

於 PTMG 550 g 內加入 THF 400 g 及正辛烷 1500 g，在室溫下劇烈攪拌 10 分鐘。其後將所得的混合物靜置 1 小時並予相分離，去除含有成為最下層之磷鎢酸之觸媒相。其後，取出殘存的有機相（包含 PTMG，THF，水，正辛烷），於其中加入活性碳 80 g，在 40 °C 攪拌 15 分鐘。以薄膜過濾膜過濾活性碳，而得 PTMG 530 g，THF 390 g 及正辛烷 1500 g 之溶液 2420 g。

以將所得的溶液一半（亦即 1210 g）浸入 100 °C 之熱水浴並予保溫，餾出 THF 之一部分。其後靜置並將溶液二相分離成 PTMG 相及正辛烷相，去除上層的正辛烷相。其次在 60 °C，1 Torr 條件下蒸餾 PTMG 相，去除低沸點成分（THF，正辛烷等）而得 256 g 之 PTMG。

（請先閱讀背面之注意事項再
本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (47)

此 P T M G 係具有 $M_n = 1800$ ， $M_w / M_n = 1.6$ 之 M_n 六倍以上的分子量之高分子量 P T M G 分子含有量 2.28 重量%。2 P T M G 中的雜多酸之含有量為 270 重量 p p b。

實施例 13

以實施例 11 之聚合條件，連續進行聚合步驟約 150 小時，而得已調整 T H F 含有量成 45 ~ 50 重量%的 P T M G 之濃縮液 1.2 k g，以經予保持至 1 T o r r 以下的減壓及 60 °C 之減壓蒸餾器蒸餾 P T M G 之濃縮液，餾出 T H F 等的低沸點物質。其結果，而得具有 M_n 為 852， M_w / M_n 在 M_n 之 6 倍以上的分子量之高分子量 P T M G 分子含有量為 4.35 重量%之 P T M G。所得的 P T M G 與實施例 12 同法供下述的殘存雜多酸觸媒調整步驟用。

其得而得具有 $M_n = 856$ ， $M_w / M_n = 1.66$ 之 M_n 六倍以上的分子量之高分子量 P T M G 分子含有量為 4.45 重量%之 P T M G。2 P T M G 中的雜多酸之含有量為 590 重量 p p b。

(P T M G 之耐熱性試驗)

試驗例 1-11

對具有 M_n ， M_w / M_n ， M_n 之六倍以上的分子量之高分子量 P T M G 分子含有量，及雜多酸含有量不同的

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(48)

各種 P T M G，在氮氣氣圍下進行 T G A 分析，測定 P T M G 重量減少 5 % 之溫度。T G A 分析之結果及黏度分析之結果係予彙整表示於表 6。

且，試驗例 1 係以實施例 1 3 製造的 P T M G，試驗例 2 係以實施例 1 2 製造的 P T M G。又試驗例 3，4 係 B A S F 公司製造的 P T M G，試驗例 5，6 係美國 Dupont 公司公司製造的 P T M G 試驗例 7 ~ 9 係日本保土谷化學公司製造的 P T M G，試驗例為日本三菱化學公司製造的 P T M G。

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (49)

表 6 各種 P T M G 耐熱性粘度	試驗 例 1	試驗 例 2	試驗 例 3	試驗 例 4	試驗 例 5	試驗 例 6	試驗 例 7	試驗 例 8	試驗 例 9	試驗 例 10	試驗 例 11
Mn(GPC 測定)	856	1800	891	1787	922	1826	596	898	1846	931	1744
Mw/Mn(GPC 測定)	1.66	1.60	1.87	2.44	1.89	2.47	1.45	1.78	2.51	2.07	2.53
高分子量 PTMG 分子 含有量(重量%)	4.45	2.28	5.21	10.85	5.81	11.62	1.47	3.78	13.39	7.01	13.39
雜多酸含有量(重量 ppb)	590	270	80	22	0	0	27	7	0	0	0
耐熱性(5 重量%減溫 度)	281.5	289.9	255.7	275.8	273.4	244.0	244.9	267.2	275.2	251.7	268.0
粘度(E 型粘度計 (cP))	242	630	287	1175	292	1257	138	269	1345	327	1182

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝 訂 線

五、發明說明 (50)

由表 6 顯而可知，具有分子量分布 M_w / M_n 為 1.8 以下，數目平均分子量之六倍以上的分子量之高分子量 PTMG 分子係在 2 ~ 5 重量 % 範圍，且以 10 ~ 900 重量 ppb 之範圍含有雜多酸之本發明之 PTMG (試驗例 1, 2)，與完全不滿足此等特性的試驗例 3 ~ 11 之 PTMG 比較，可得知耐熱性較高。

試驗例 12 ~ 14

對 M_n ， M_w / M_n ，高分子量 PTMG 分子含有量及雜多酸之含有量不同的三種 PTMG，實施在 120℃ 之耐熱性試驗。

將表 7 所示的 PTMG 60 g 放入經予安裝壓力表之高壓釜內。其次以氮氣取代內部後，在經予調溫成 120℃ 之油浴中靜置 13 小時。其後由壓力錶讀取高壓釜內部之壓力。再者，俟高壓釜冷卻至室溫後，利用色度測定，目視及 GPC 測定 M_n ，觀察 PTMG 之變質。其結果示於表 7。

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (51)

表 7

	試驗例 12	試驗例 13	試驗例 14
Mn	1800	1800	1930
Mw/Mn	1.60	1.60	1.74
高分子量 PTMG 分子含有量(重量%)	2.28	2.28	8.32
雜多酸含有量(重量ppb)	270	2880	200
耐熱試驗結果 內壓(kg/cm ² .G)	0.22	0.32	0.30
色度(APHA)	<10	30	20
目視評價	無變化	異色物質浮遊	無變化
試驗後 Mn	1760	1700	1820

由表 7 可顯而得知，採用實施例 6 製造的 P T M G，實施耐熱試驗之試驗例 1 2，係由於 P T M G 之分解反應所生成的低沸點物質之試驗量較少，故雜多酸之含有量與雜多酸之含有量較 9 0 0 重量 p p b 多的試驗例 1 3 及高分子量 P T M G 分子含有量較 5 重量 % 多的試驗例 1 4 比較時，得知高壓釜之內壓上升降低，且耐熱試驗後的 M n 之變化較少。

產業上之可利用性

具有數目平均分子量為 5 0 0 ~ 3 0 0 0，分子量分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(52)

布 1 (M_w / M_n) 為 1 . 8 以下 , 數目平均分子量之六倍以上的分子量之高分子量 P T M G 分子含有 2 ~ 5 重量 % 且含有雜多酸 1 0 ~ 9 0 0 重量 p p b 之本發明之聚氧基四亞甲二醇 (P T M G) , 係耐熱性高 , 且低黏度。因此 , 本發明之 P T M G 係保存時之分解受抑制著 , 而且可抑制在聚合步驟的熱分解 , 故以用作物理 , 化學特性上優越的高性能之聚胺酯 , 聚胺酯脲 , 聚酯等的彈性纖維等之料係有用的。

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：聚(氧化四亞甲基)二醇及其製造方法)

揭示著具有下述(1)~(4)之特性且經予改善的耐熱特性及黏度特性之聚(氧化四亞甲基)二醇(P T M G)。

(1) 數目平均分子量為500~3000，

(2) 重量平均分子量 M_w 及數目平均分子量 M_n 間之比以 M_w/M_n 表示的分子量分布在1.8以下，

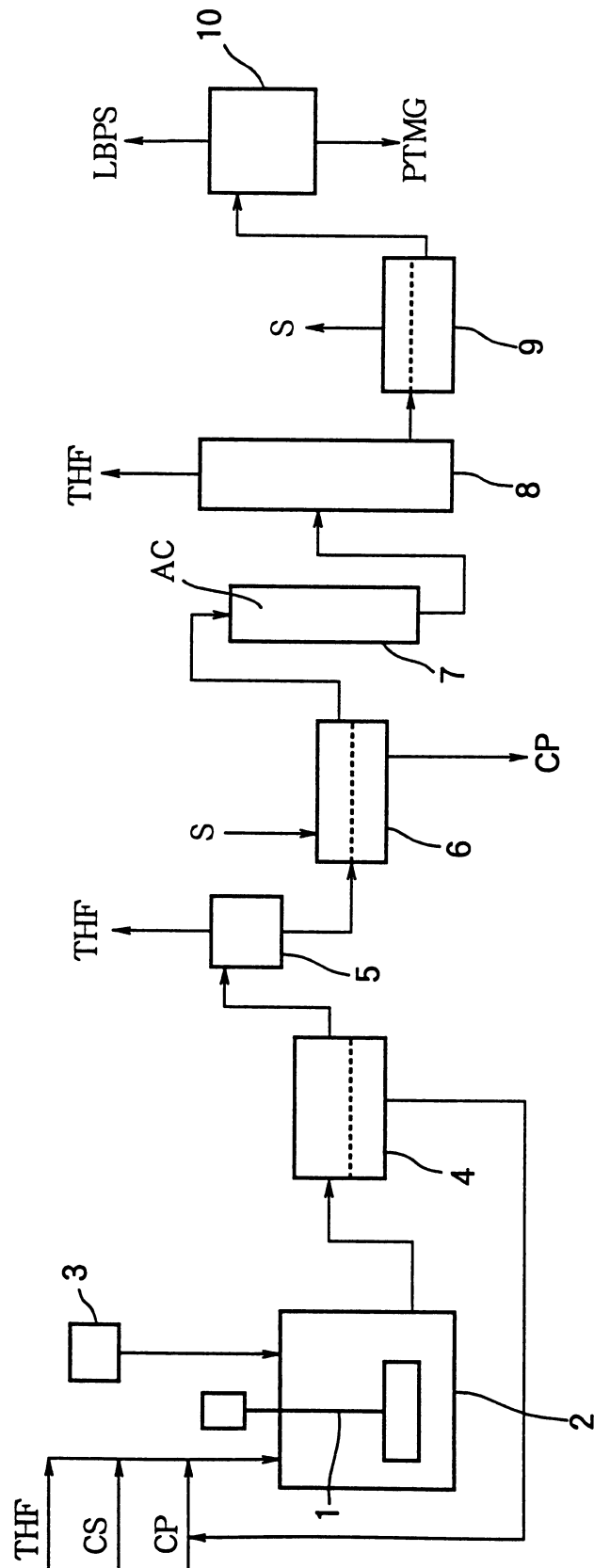
(3) 具有數目平均分子量對全P T M G分子之合計重量的6倍以上之分子量的P T M G之含有量為2~5重量%，且

(4) 雜多酸之含有量10~900重量ppb。

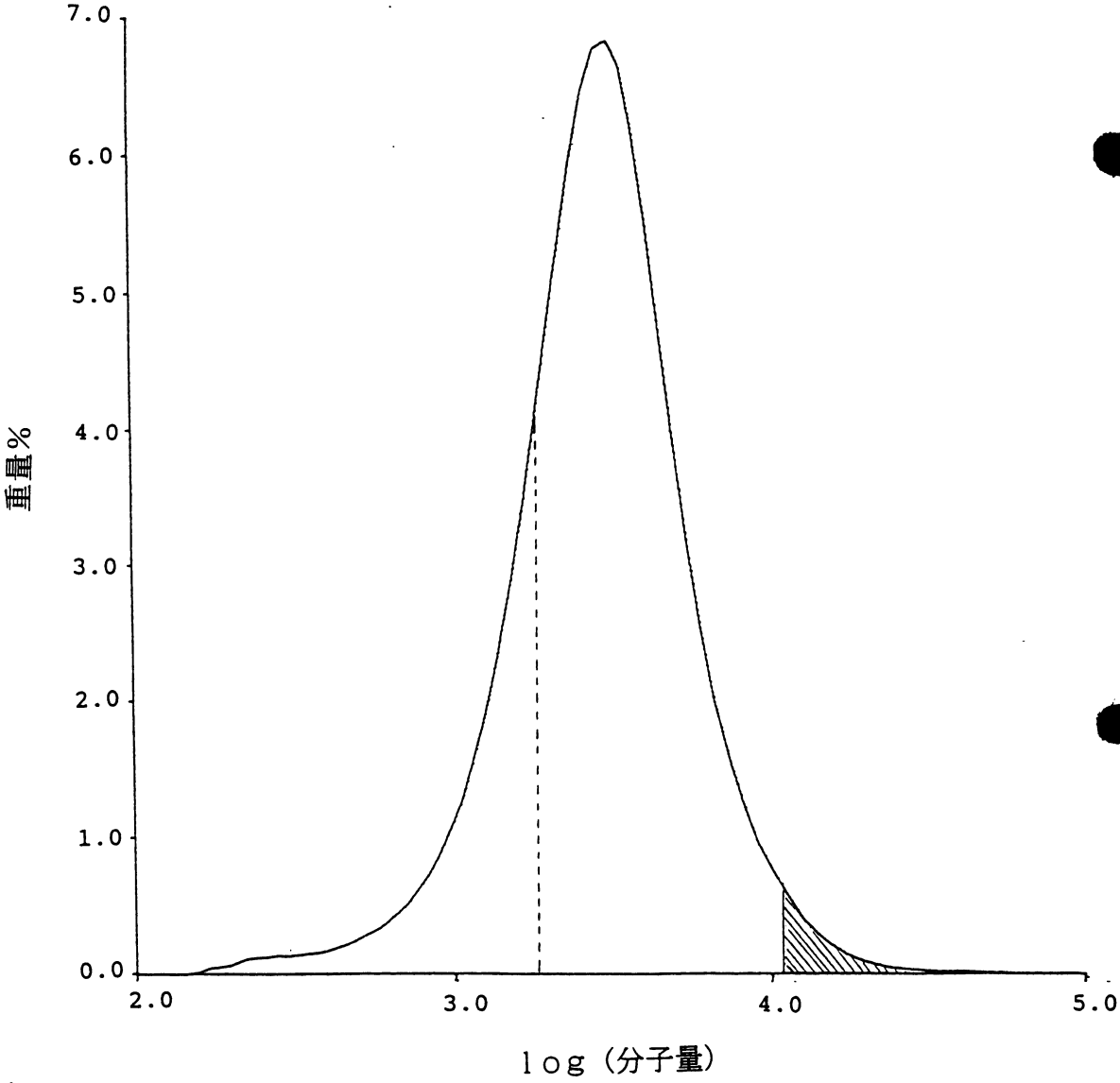
英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

第1圖



第 2 圖



公 告 本

申請日期	89 年 8 月 19 日
案 號	89116866
類 別	08G 65%

90. 11. 11 修正 年 月 日 補正 C4

(以上各欄由本局填註)

555784

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	聚（氧化四亞甲基）二醇及其製造方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 兒玉保 (2) 森剛 (3) 明渡隆治
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國岡山縣倉敷市川西町一六-二九-一〇 〇五
	住、居所	(2) 日本國滋賀縣守山市伊勢町五四〇 (3) 日本國滋賀縣大津市萱野浦一三-二四
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 旭化成股份有限公司 旭化成株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六 號
	代 表 人 姓 名	(1) 山本一元

六、申請專利範圍

第 89116866 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 8 月 28 日修正

1. 一種聚（氧化四亞甲基）二醇，其特徵為具有下述特性者，

（1）數目平均分子量為 500 至 3000；

（2）聚（氧化四亞甲基）二醇的重量平均分子量 M_w 與數目平均分子量 M_n 的比以 M_w/M_n 表示之分子量分布為 1.8 以下；

（3）對全聚（氧化四亞甲基）二醇分子的總重量而言，高分子量聚（氧化四亞甲基）二醇分子的含有量為 2～5 重量%，該高分子量聚（氧化四亞甲基）二醇分子係被定義為分子量為具有 6 倍以上之全聚（氧化四亞甲基）二醇分子之數目平均分子量的聚（氧化四亞甲基）二醇分子；以及

（4）雜多酸含有量為 10～900ppb（重量比）者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚（氧化四亞甲基）二醇，其中該特性（2）的分子量分布為 1.7 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項之聚（氧化四亞甲基）二醇，其中該特性（3）的分子量為具 6 倍以上聚（氧化四亞甲基）二醇之數目平均分子量的聚（氧化四亞甲基）二醇分子，其含有量為 2.0～3.5 重量%。

4. 如申請專利範圍第 1 項之聚（氧化四亞甲基）二醇，其中該特性（4）的雜多酸含有量為 30～800 ppb（重量

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

六、申請專利範圍

比)。

5. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之聚(氧化四亞甲基)二醇之方法，其特徵為使用附攪拌機的連續聚合反應裝置，使原料單體的四氫呋喃於雜多酸觸媒的存在下進行聚合時，於存在有可形成四氫呋喃有機相，與比重 1.8~2.3 的含水四氫呋喃雜多酸觸媒相之二相的水量狀態下，以四氫呋喃的滯留時間 V/F (V 表示反應裝置中的全液體容積 (m^3)， F 表示四氫呋喃的供給速度 (m^3/Hr)) 為 0.5~20 小時，及每單位之反應液容積的攪拌動力 P/V (P 表示反應裝置的攪拌動力 (kW)， V 表示反應裝置中的全液體容積 (m^3)) 為 $1.3kW/m^3$ 以上之條件下進行聚合反應，得到含有數目平均分子量為 500~3000 的聚(氧化四亞甲基)二醇之四氫呋喃有機相與含水四氫呋喃雜多酸觸媒相所成之聚合反應混合物，由該聚合反應混合物分離出含有聚(氧化四亞甲基)二醇的四氫呋喃相，調整所含的聚(氧化四亞甲基)二醇之雜多酸含有量成 10~900 ppb (重量比)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂