

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96196731.5

[45]授权公告日 2002年7月10日

[11]授权公告号 CN 1087314C

[22]申请日 1996.7.26  
 [21]申请号 96196731.5  
 [30]优先权  
     [32]1995.7.27 [33]DE [31]19527532.2  
 [86]国际申请 PCT/EP96/03297 1996.7.26  
 [87]国际公布 WO97/05188 德 1997.2.13  
 [85]进入国家阶段日期 1998.3.3  
 [73]专利权人 巴斯福股份公司  
     地址 联邦德国路德维希港  
 [72]发明人 C·斯格瓦特 R·菲施 K·艾勒  
     R·贝克 K-D·普里茨阔 G·荷伦  
 [56]参考文献  
     DE4316138 1994.11.17 C08G65/20  
     US4163115 1979.7.31 C07C67/24  
     WO9214773 1992.9.3 C08G65/20  
 审查员 高胜华

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
 务所  
 代理人 黄泽雄

权利要求书2页 说明书20页 附图页数0页

[54]发明名称 聚氧四亚甲基二醇的制备方法

[57]摘要

在由 THF 的催化聚合反应制备 THF 和丁-2-炔-1,4-二醇的共聚物的方法中,该聚合反应是在丁-2-炔-1,4-二醇存在下用非均相酸性催化剂(它具有浓度为至少 0.005mmol/g 催化剂的酸度 pKa < +2 的酸中心)进行的。尤其为了制备聚氧四亚甲基二醇,共聚物在氢气存在下在加氢催化剂上反应。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1、由 THF 的催化聚合反应制备四氢呋喃和丁-2-炔-1,4-二醇的共聚物的方法，该方法包括：在丁-2-炔-1,4-二醇存在下，用具有浓度为至少 0.005mmol/g 催化剂的、酸度  $pK_a < +2$  的酸中心的非均相酸性聚合催化剂进行聚合反应，其中所使用的聚合催化剂是以下催化剂中的一种或多种：

- a) 承载催化剂，它含有催化活性量的在氧化物载体上的含氧钨或钼化合物或这些化合物的混合物，
- b) 硫酸盐掺杂的二氧化锆，
- c) 漂白土，
- d) H 形式的沸石， $SiO_2/Al_2O_3$  摩尔比为 4:1 - 100:1，
- e) 含有  $\alpha$ -氟磺酸基团的全氟化聚合物。

2、根据权利要求 1 所要求的方法，其中对于催化剂 (a)，在含氧钨和/或钼化合物的前身化合物被涂敷在载体前身物上后在 500-1000℃ 下进行煅烧。

3、根据权利要求 1 的方法，其中所使用的氧化物载体是二氧化锆，二氧化钛，氧化钪，氧化钇，氧化铁，氧化铝，氧化锡，硅石，氧化锌或这些氧化物的混合物。

4、根据权利要求 2 的方法，其中所使用的氧化物载体是二氧化锆，二氧化钛，氧化钪，氧化钇，氧化铁，氧化铝，氧化锡，硅石，氧化锌或这些氧化物的混合物。

5、根据权利要求 1-4 中任何一项的方法，其中承载催化剂含有 0.1-50wt% 的分别按三氧化钼或三氧化钨计算并以催化剂总重为基础计的钼和/或钨。

6、根据权利要求 1-4 中任何一项的方法，其中使用另外用含氧的硫和/或磷化合物掺杂的催化剂。

7、根据权利要求 1-4 中任何一项的方法，其中所用载体是二氧化锆或二氧化钛。

8、根据权利要求 1-4 中任何一项的方法，其中丁-二炔-1,4-二

醇的用量为 0.04-17mol%，以四氢呋喃为基础。

9、根据权利要求 1-4 中任何一项的方法，其中聚合反应在 0-100% 进行。

10、制备聚氧四亚甲基二醇的方法，它包括在氢气存在下于 20-300℃和 1-300 巴下，让由权利要求 1-4 中任何一项所要求的方法制备的并包括四氢呋喃和丁-2-炔-1,4-二醇的共聚物在加氢催化剂上反应。

11、根据权利要求 10 所要求的方法，其中所使用的加氢催化剂含有元素周期表的 Ib、VIIb 和 VIIIb 族中至少一种元素。

12、根据权利要求 10 所要求的方法，其中所使用的加氢催化剂含有元素镍、铜和钨中的至少一种。

13、根据权利要求 10 所要求的方法，其中使用非均相加氢催化剂。

14、四氢呋喃和丁-2-炔-1,4-二醇的含有双键的共聚物的制备方法，该方法包括让由权利要求 1-4 中任何一项所要求的方法制备的并包括四氢呋喃和丁-2-炔-1,4-二醇的共聚物在加氢催化剂上进行部分氢化。

## 聚氧四亚甲基二醇的制备方法

本发明涉及通过四氢呋喃的催化聚合反应来制备四氢呋喃(THF)和丁-2-炔-1,4-二醇的共聚物的方法。本发明尤其涉及制备聚氧四亚甲基二醇的方法。

聚氧四亚甲基二醇,也称作聚四氢呋喃(PTHF),在全世界范围内生产并用作制备聚氨酯、聚酯和聚酰胺弹性体的中间体,在这些弹性体的制备中它用作二醇组分。PTHF在这些聚合物中的引入使它们具有柔软性和挠性,PTHF因此被称作这些聚合物的软链段组分。

借助于催化剂的四氢呋喃(THF)的阳离子聚合反应已由 Meerwein 等人进行了描述(Angew. Chem. [应用化学] 72(1960), 927)。预成型的催化剂在此处用作催化剂,或该催化剂就地在反应混合物中制备。这是通过借助于强路易斯酸如三氯化硼、三氯化铝、四氯化锡、五氯化锑、三氯化铁或五氯化磷,或通过强布朗斯特酸如高氯酸、四氟硼酸、氟磺酸、氯磺酸、六氟锡(IV)酸、碘酸、六氟锑(V)酸或四氯化铁(III)酸,和借助于被称作促进剂的反应活性化合物如烯化氧(例如环氧乙烷和环氧丙烷)、表氯醇、原酸酯、缩醛类、 $\alpha$ -卤代醚、乙酰氯、羧酸酐、亚硫酸酐或磷酸酐,在反应介质中产生氧鎓来进行的,该氧鎓离子引发 THF 的聚合反应。然而,在大量这类催化剂体系中仅有几种具有工业应用价值,因为它们中的一些在 PTHF 制备过程中是高度腐蚀性的和/或使得 PTHF 产物变色,因此具有有限的用途。此外,许多这类催化剂体系在真正意义上不具有催化活性,但却不得不以所要制备的大分子为基础的化学计量的量使用并在聚合反应过程中消耗。

US-A-3 358 042 描述了使用氟磺酸作为催化剂制备 PTHF 的方法。使用含卤素的催化剂化合物的主要缺点是它们导致在 PTHF 制备过程中形成卤化副产物,该副产物很难与纯 PTHF 分离并对其性能有不利影响。

在促进剂存在下 PTHF 的制备中,这些促进剂被引入 PTHF 分子上,使得 THF 聚合反应的主要产物不是 PTHF 而是 PTHF 衍生物。例如,烯化氧作

为共聚单体引入到聚合物中，结果是 THF/烯化氧共聚物所具有的性能(尤其应用特性)不同于所形成的 PTHF 的那些。

羧酸酐用作促进剂将主要导致形成 PTHF 二酯，必须在另外的反应中释放出 PTHF，例如通过水解或酯基转移(参见 US-A-2 499 725 和 DE-A 27 60 272)。

根据 US-A-5 149 862，硫酸盐掺杂的二氧化锆用作不溶于反应介质中的酸性非均相聚合反应催化剂。为了促进聚合反应，乙酸和乙酸酐的混合物被加入到反应介质中，因为在没有促进剂存在下聚合反应进行得非常缓慢和例如在 19 小时的时间内仅获得 6%的转化率。此方法导致形成了 PTHF 二乙酸酯，然后必须通过水解或酯基转移反应转化成 PTHF。

JP-A 83 028/1983 描述了在酰卤或羧酸酐存在下 THF 的聚合反应，其中杂多酸用作催化剂。同样形成了 PTHF 二酯并需要将其水解成 PTHF。

根据 EP-A-0 003 112，在羧酸酐(例如乙酸酐)存在下，在已用漂白土催化剂化学处理过的 THF 的聚合反应中也形成了 PTHF 二酯。这一 THF 聚合方法的主要缺点是与乙酸酐的使用和从作为主产物形成的 PTHF 衍生物(甲基酯)中除去乙酸酐。

另一方面，如果使用水作为调聚体(链终止物质)进行 THF 聚合反应，则直接形成了 PTHF。根据 US-A-4 120 903，借助于过酸性 Nafion®离子交换树脂从 THF 和水制备 PTHF。此方法的缺点是所得到的 PTHF 的高分子量，它大约是 10,000 道尔顿。如此高分子量的 PTHF 迄今还不具有工业应用价值。

US-A-4 568 775 和 US-A-4 658 065 分别描述了制备 PTHF 的方法和 THF 与多元醇的共聚合，其中杂多酸用作催化剂。杂多酸在聚合反应混合物中和在聚合物中一定程度地可溶，而且由于它们引起 PTHF 产物的变色，必须通过高花费的技术措施从中除去 - 添加烃以使杂多酸沉淀，除去沉淀的杂多酸和除去所添加的烃。

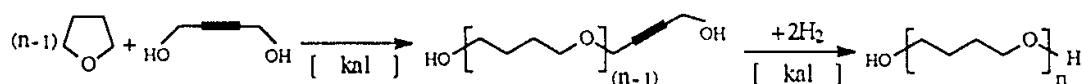
在 US-A-4 303 782 中，沸石用于 PTHF 的制备中。然而，按此方法获得的 THF 聚合物具有极高的平均分子量 -  $M_n=250,000$  至  $500,000$  道尔顿 - 和不能用于上述应用目的中。因此，该方法也不具有工业应用价值。该方法的其它严重缺点是低空时产率(例如在 24 小时内 4% PTHF)，这是由其中所

使用的沸石引起的。

直接制备 PTHF (尤其分子量在 500 - 3500 道尔顿范围内的具有工业应用价值的 PTHF) 的所有上述方法在非均相催化中具有低空时产率的缺点或在均相催化中具有以高费用除去催化剂的缺点。

本发明的目的是提供一种方法, 使得有可能以高空时产率获得 PTHF, 即: 高选择性和高 THF 转化率, 以及催化剂除去方便。

我们已发现, 令人惊奇地, 此目的可通过在丁-2-炔-1, 4-二醇存在下在强酸性非均相催化剂上聚合四氢呋喃和然后催化氢化含有 C-C 叁键的聚氧四亚甲基二醇得到聚氧四亚甲基二醇来实现。该反应过程可由以下反应式来描述, 可能的共聚物中仅一种被表示为 THF 与丁-2-炔-1, 4-二醇反应的反应产物。



所以, 本发明涉及由 THF 的催化聚合反应制备聚氧四亚甲基二醇或 THF 和丁-2-炔-1, 4-二醇的共聚物的方法, 该聚合反应是在丁-2-炔-1, 4-二醇存在下用非均相酸性催化剂 (它具有浓度为至少 0.005mmol/g 催化剂的酸度  $\text{pK}_a < +2$  的酸中心) 进行的。本发明尤其涉及制备聚氧四亚甲基二醇的方法, 其中将根据本发明制备的并含有叁键的 THF 和丁-2-炔-1, 4-二醇的共聚物或聚氧四亚甲基二醇在氢气存在下在 20-300 °C 和 1-300 巴下在氢化催化剂上进行转化。本发明的优选实施方案在从属权利要求中定义。

根据本发明, 包括氧化物载体的承载催化剂优选用作聚合反应催化剂, 该催化剂含有含氧钼或钨化合物或这类化合物的混合物作为催化活性化合物以及如果需要的话另外可被硫酸根或磷酸根基团掺杂。为了转化成它们的催化活性形式, 该承载催化剂是在将催化活性的含氧钼和/或钨化合物的前身化合物涂敷在载体上之后在 500 - 1000 °C 下进行煅烧, 这样载体和前身化合物被转化成根据本发明使用的催化剂。

合适的氧化物载体是, 例如, 二氧化锆, 二氧化钛, 氧化钪, 氧化钇, 氧化铁(III), 氧化铝, 氧化锡(IV), 氧化硅, 氧化锌和这些氧化物的混合物。二氧化锆和/或二氧化钛是特别优选的。

根据本发明使用的催化剂一般含有 0.1-50、优选 1-30、特别优选 5-

20wt%的钼和/或钨的催化活性的含氧化合物或这些金属的催化活性的含氧化合物的混合物，在每种情况下以催化剂的总重为基础计，以及，由于钼和/或钨的催化活性的含氧化合物的化学结构迄今还无法确切知道但仅仅能够从例如根据本发明使用的催化剂的 IR 谱数据推测，因此在每种情况下按  $\text{MoO}_3$  或  $\text{WO}_3$  计算。

一般，除了催化活性的含氧钼和/或钨化合物外，本发明的催化剂也可用 0.05-10wt%、优选 0.1-5wt%、尤其 0.25-3wt% (在每种情况下以催化剂总重为基础计) 的含氧的含硫和/或磷化合物掺杂。由于这些含硫或磷化合物在所制备催化剂中存在的化学形式同样是未知的，这些基团在催化剂中的含量一起按  $\text{SO}_4$  或  $\text{PO}_4$  计算。

为了制备本发明的催化剂，相关载体组分的氢氧化物一般用作起始原料。当这些氢氧化物是商品时，在市场上购买的氢氧化物可被用作制备氧化物载体的起始原料，但优选的是使用新鲜沉淀的氢氧化物来制备氧化物载体，它一般在沉淀后在常压或减压下于 20-350 °C、优选 50-150 °C、尤其 100-120 °C 下被干燥。

一般来说，构成载体的元素的水溶性或可水解的盐，例如该元素的卤化物，优选它们的硝酸盐或羧酸盐 (尤其它们的乙酸盐) 可用作制备这些氢氧化物的起始原料。供这些氢氧化物沉淀用的合适起始原料是，例如，氯化氧锆，硝酸氧锆，氯化氧钛，硝酸氧钛，硝酸钪，乙酸钪，硝酸铝，乙酸铝，硝酸铁(III)，卤化锡(IV)，尤其氯化锡(IV)，硝酸锌或乙酸锌。相对应的氢氧化物是借助氨水溶液从这些盐的溶液中沉淀的。此外，通过向相关金属的水溶性羟配合物中添加稀或弱酸如乙酸直至沉淀出相关氢氧化物为止，能够获得氢氧化物。也有可能通过水解有机金属化合物来获得氢氧化物，例如相关金属的醇化物，如四乙醇锆、四异丙醇锆、四甲醇钛、四异丙醇钛等。

一般，在这些氢氧化物的沉淀过程中形成了凝胶状沉淀物，沉淀物在干燥后将提供 X-射线无定形粉末。有可能的是这些 X-射线无定形沉淀物不仅包括相关金属的氢氧化物，而且另外包括大量其它含羟基的化合物，例如水合氧化物，聚合物，水不溶性羟配合物等。然而，由于不能检测这些沉淀物的准确化学组成，对于本申请目的，为简便起见，一般假设它们是

所述金属的氢氧化物。对于本申请的目的，术语氢氧化物因此是在上述沉淀方法中获得的含羟基沉淀物的总称。

当硅石(二氧化硅)用作氧化物载体时，用于制备根据本发明使用的催化剂的起始原料优选是新鲜沉淀的硅酸，它能够通过酸化水玻璃溶液而获得，理想的是按以上有关氢氧化物沉淀物的描述在进一步处理之前加以干燥。

催化活性的、含氧的钼和/或钨化合物的前身化合物被涂敷在如此制备的载体组分的氢氧化物或硅酸上，该氢氧化物或硅酸在本申请中也被称作载体前身物，该涂敷操作优选通过用这些前身化合物的水溶液浸渍来进行。例如，钨酸( $H_2WO_4$ )的水溶性盐，例如三氧化钨在氨水中溶解所形成的，即单钨酸盐，和经酸化后由其形成的同多钨酸盐，例如仲钨酸盐或偏钨酸盐，以及钼酸( $H_2MoO_4$ )的水溶性盐，例如三氧化钼在氨水中溶解所形成的，和经酸化后由其形成的同多钼酸盐，尤其仲钼酸盐和偏钼酸盐，都能够用作催化活性的、含氧的钼或钨化合物的前身化合物。优选地，这些钨酸和钼酸的铵盐作为前身化合物通过浸渍被涂敷在载体组分的氢氧化物上或硅酸上。至于钼酸盐、同多钼酸盐、钨酸盐和同多钨酸盐的命名，组成和制备可参见Rompps Chemie-Lexikon，8版，4卷，2659-2660页，Francksche Verlagsbuchhandlung，Stuttgart，1985年；Rompps Chemie-Lexikon，8版，6卷，4641-4644页，Stuttgart，1988年，和Comprehensive Inorganic Chemistry(综合无机化学)，第一版，3卷，738-741页和766-768页，Pergamon Press，纽约，1973。分别代替催化活性钼和钨化合物的上述钼和钨前身化合物，还有可能使用钼和钨的杂多酸，如12-钨酸根合硅酸( $H_4[Si\{W_{12}O_{40}\}]\cdot 26H_2O$ )或12-钼酸根合硅酸，或它们的水溶性盐，优选它们的铵盐，使钼或钨涂敷在氢氧化物即含羟基的载体前身物上。所使用的具体载体组分的氢氧化物(氢氧化物已按这种方式进行浸渍)和浸渍过的硅酸一般在常压或减压下于80-350℃、优选90-150℃下干燥。

也有可能通过与一种或多种所述氢氧化物完全混合，向随后获得的催化剂中引入催化活性的、含氧的钼或钨化合物的所述前身化合物。为得到在本发明中使用的催化剂，已按这种方式处理过的载体前身物的煅烧是按照与由这些前身化合物浸渍过的载体前身物相同的方式来进行的。然而，

优选使用用于制备在本发明中使用的催化剂的浸渍方法。

按照这种方式浸渍和干燥的催化剂前身物通过在空气中于 500-1000 °C、优选 550-900 °C、特别优选 600-800 °C 煅烧而被转化成产品催化剂。在煅烧过程中，载体组分的氢氧化物和硅酸被转化成氧化物载体，已通过浸渍法涂敷在该载体上的催化活性的含氧的钼或钨化合物的前身化合物则被转化成催化活性的组分。在这些高温下的煅烧对于在 THF 聚合反应中获得高转化率和因而获得高空时产率来说是至关重要的。在较低的煅烧温度下，催化剂也促使 THF 聚合，但具有不太经济的低转化率。以按照这种方式制备的催化剂的 IR 研究结果为基础，Yinyan 等人在 Rare Metals [稀有金属] 11(1992), 185 中推测：对于被钨掺杂的氧化锆承载的催化剂，催化活性的含氧的钨化合物的前身化合物（该前身化合物已通过浸渍涂敷在氢氧化锆上）与载体前身物的羟基在所使用的高煅烧温度下形成化学键，导致形成了一种催化活性的含氧的钨化合物，此化合物就其化学结构和化学活性（尤其催化性能）而言明显不同于仅被吸附在二氧化锆载体上的含氧的钨化合物。这一情况据推测同样适应于在本发明中使用的含钼的承载催化剂。

如上所述，除了钼和/或钨之外，另外被含硫和/或磷的化合物掺杂的承载催化剂也可以理想地用于本发明方法中。这些催化剂是按照与以上关于仅含有钼和/或钨化合物、由浸渍方法另外在载体组分的氢氧化物（按类似方式制备的）或硅酸上涂敷含硫和/或磷的化合物的那些催化剂所描述的类似方法来制备的。含硫和/或磷的化合物在载体上的涂敷能够与钼和/或钨组分的涂敷同时进行，或在其之后进行。含硫和/或磷的组分理想地是通过用含有硫酸根或磷酸根基团的化合物（例如硫酸或磷酸）的水溶液浸渍载体组分的氢氧化物或硅酸而制备的。水溶性硫酸盐或磷酸盐的溶液理想地用于浸渍，硫酸铵或磷酸铵是特别优选的。将含磷的前身化合物与含钼或钨的前身化合物一起涂敷在氢氧化物载体前身物上的其它方法是由上述方法用含磷的杂多酸处理氢氧化物载体前身物。此类杂多酸的例子是 12-钨酸根合磷酸 ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ ) 和 12-钼酸根合磷酸 ( $H_3PMO_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ )。钼或钨与磷的有机酸如膦酸的杂多酸也可以用于此目的。所述杂多酸也能够以它们的盐形式，优选以铵盐形式用于此目的。

在上述条件下的煅烧过程中，杂多酸被分解成催化活性的、含氧的钼或钨化合物。

一些根据本发明使用的催化剂是已知的和它们的制备方法描述在例如 JP-A-288 339/1989，JP-A 293 375/1993，J. Chem. Soc., Chem. Commun. [化学协会杂志·化学通讯](1987)，1259 和 Rare Metals 11(1992)，185。这些催化剂目前已主要用于石油化工工艺中，例如用作烷基化、异构化和烃的裂解用的催化剂，即与本发明的方法无关的方法。

除了上述含钨和钼的二氧化锆外，硫酸盐掺杂的二氧化锆也可用作聚合反应催化剂。硫酸盐掺杂的二氧化锆的性能和制备方法描述在例如 M. Hino 和 K. Arata, J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1980), 851。

漂白土同样在本发明方法中用作聚合反应催化剂。在矿物学上，漂白土或富勒土(Fuller earth)都属于蒙脱土类。它们是天然水合的氢硅酸铝和其中一些铝离子能够被铁、镁或其它碱金属或碱土金属所置换。在这些矿物中硅与二价或三价金属的氧化物之比一般是 4:1。一般由酸处理加以活化并具有水含量为 4-8wt%(以总重为基础计)的商品被大量用于精制食用油，脂肪和矿物油并用作吸附剂和填料。

从 Sud-Chemie AG 公司以 K10、KSF-0、K0 和 KS 型的 Tonsil® 商标获得的漂白土特别优选用于本发明方法中。

沸石在本发明方法中同样用作聚合反应催化剂。沸石被定义为硅酸铝一类物质，由于它们特殊的化学结构，在晶体中形成了具有确定孔和通道的三维网络。取决于它们的组成，尤其  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  摩尔比和它们的晶体结构，这不仅由所述原子比而且由制备沸石的方法决定，在各种沸石类型之间有区别，一些名称归类于具有类似组成和结构的天然沸石矿物，例如八面沸石、丝光沸石或斜发沸石，或当合成沸石的性质没有特定类似物或当这些沸石形成了一结构小类的天然沸石时称为 Akronymen，例如属于八面沸石的 Y 和 X 沸石或具有五面体(pentasil)结构的沸石，如 ZSM-5，ZSM-11 或 ZBM-10。沸石的化学组成、它们的三维和化学结构以及它们的制备方法的概论见于例如 D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves [沸石分子筛], Wiley, New York, 1974 年。

适合于本发明方法的沸石具有  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 4:1 - 100:1，优选

6:1 - 90:1, 特别优选 10:1 - 80:1。这些沸石的初级结晶体具有粒度为至多 0.5 $\mu\text{m}$ , 优选至多 0.1 $\mu\text{m}$ , 特别优选至多 0.05 $\mu\text{m}$ 。

可在本发明方法中作为聚合反应催化剂使用的沸石以 H 形式使用。其特征为, 酸性 OH 基团存在于沸石中。如果在它们的制备中没有获得 H 形式的沸石, 它们容易转化成催化活性的 H 形式, 例如通过用无机酸如盐酸、硫酸或磷酸处理, 或通过含有例如铵离子的合适前身沸石的热处理, 例如通过加热至 450-600  $^{\circ}\text{C}$ , 优选 500-550  $^{\circ}\text{C}$ 。

满足上述要求的所有沸石都能够在本发明方法中用作聚合反应催化剂。这些沸石的例子是丝光沸石类的沸石和八面沸石类的沸石, 尤其合成的 X 和 Y 沸石。具有沸石结构的硅磷酸盐或硅铝磷酸盐也可以使用。

具有五面体结构的沸石, 例如 ZSM-5、ZSM-11 和 ZBM-10, 是特别优选使用的。在五面体类的这些沸石当中, 具有特别理想性能的那些沸石是这样制备的沸石, 即该沸石使得它们基本上没有碱金属化合物, 即它们的碱金属含量一般低于 50ppm(按重量)。无碱金属 ZBM-10 的制备描述在 EP-A-0 007 081 中和制备基本上无碱金属 ZSM-5 的方法由 Muller 等人在 Occeilli, Robson(Eds.), "沸石合成", A. C. S. Symp. Series 398(1989), 346 中进行了描述。由这些方法制备的沸石在例如 500-600  $^{\circ}\text{C}$  下热处理之后以 H 形式存在。

除沸石外也可以使用含有  $\alpha$ -氟磺酸基团的聚合物作为聚合反应催化剂。含有  $\alpha$ -氟磺酸基团和以例如 Nafion 商标从 E. I. 纳幕尔·杜邦公司购买的全氟化聚合物是优选的。

根据本发明使用的催化剂能够以粉末形式用于本方法中, 例如当该方法通过悬浮液工艺进行时, 或理想地作为模制品使用, 例如以圆柱体、球形、环形、盘旋形或切片形使用, 尤其在催化剂的固定床排列中, 当使用环管反应器或该方法通过连续方法进行该排列是优选的。

一般, 任何所需 THF 可用作单体。商品 THF 或由酸处理(参见 EP-A-0 003 112)或通过蒸馏预提纯的 THF 是优选使用的。

根据本发明, 丁-2-炔-1, 4-二醇用作调聚体, 即作为在聚合反应中实施链终止的物质。

调聚体理想地作为在 THF 中的溶液形式加入到聚合反应中。由于调聚

体停止聚合反应，所以借助于所使用的调聚体的量能够控制不饱和 PTHF 共聚物的平均分子量。在反应混合物中调聚体的含量越大，不饱和 PTHF 共聚物的平均分子量越低。取决于聚合反应混合物中调聚体含量，能够以可控制的方式制备平均分子量为 250-10,000 的相关 PTHF 共聚物。本发明方法优选用于制备平均分子量为 500-5000，特别优选 650-3500 道尔顿的相关 PTHF。为此目的，调聚体的添加量为 0.04-17，优选 0.2-8，特别优选 0.4-4mol%，以所使用 THF 的量为基础。

聚合反应一般在 0 - 100 °C，优选 25 °C 至 THF 沸点的温度下进行。所使用的压力对于聚合反应的结果不是关键的，所以操作程序一般在常压或在聚合体系的自生压力下进行。

为了避免醚过氧化物的形成，聚合反应理想地在惰性气体氛围下进行。惰性气体例如是氮气，氢气，二氧化碳或贵重气体，而氮气是优选使用的。

本发明方法的聚合阶段能够间歇或连续进行，从经济方面考虑连续的操作程序是优选的。

在间歇操作程序中，反应物 THF 和丁-2-炔-1,4-二醇和催化剂一般在所述温度下在搅拌釜或环管式反应器中反应，直至达到所需 THF 转化率。反应时间可以是 0.5-40，优选 1-30 小时，取决于催化剂的添加量。对于聚合反应，催化剂一般以 1-90，优选 4-70，特别优选 8-60wt% 的量使用，以所使用 THF 的重量为基础计。

对于在间歇操作程序下的后处理，排出的反应混合物与悬浮在其中的催化剂分离，理想地通过过滤，离心或离心。

没有催化剂的排出的聚合反应混合物一般通过蒸馏进行后处理，未转化的 TH 理想地在第一阶段被蒸馏出来。在第二提纯阶段，低分子量 PTHF 能够(若需要)通过在减压下蒸馏与聚合物分离并能够回用到反应中。此外，挥发性 THF 齐聚物能够解聚，例如通过 DE-A 30 42 960 的方法并以这种方式回用到反应中。

在本发明的优选实施方案中，含有 C-C 叁键并包含 THF 和丁-2-炔-1,4-二醇的共聚物被转化为 PTHF 的过程是通过催化加氢来进行的。

当进行氢化时，含有 C-C 叁键的共聚物和氢在加氢催化剂上，一般在 1

- 300、优选 20 - 250、尤其 40 - 200 巴和在 20 - 300 °C、优选 60 - 200 °C、特别优选 100 - 160 °C 下进行反应，得到聚氧四亚甲基二醇。

该加氢反应无需使用溶剂，或理想地在对反应条件表现惰性的溶剂存在下进行。此类溶剂例如是醚，如四氢呋喃，甲基叔丁基醚或二正丁基醚，醇类如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇或叔丁醇，烃类如正己烷、正庚烷或正辛烷，以及 N-烷基内酰胺类如 N-甲基吡咯烷酮或 N-辛基吡咯烷酮。优选的溶剂是四氢呋喃。在聚合催化剂分离后获得的聚合反应混合物特别理想地被氢化。

一般，适合使 C-C 叁键氢化的所有催化剂可在本发明方法中用作加氢催化剂。在反应介质中溶解得到均匀溶液的加氢催化剂，如在 Houben-Weyl，有机化学方法 (Methoden der Organischen Chemie)，IV 卷/1c，16-26 页中描述的，可以使用。

然而，非均相加氢催化剂，即基本上不溶于反应介质中的那些加氢催化剂是优选用于本发明方法中的。一般，几乎所有的非均相加氢催化剂可以用来使共聚物中的 C-C 叁键氢化为 C-C 单键。在这些加氢催化剂中，含有元素周期表的 Ib、VIIb 和 VIIIb 族中一种或多种元素 (尤其镍、铜和/或钯) 的那些是优选的。

除了这些组分和 (若需要的话) 载体外，这些催化剂还含有一种或多种其它元素，如铬，钨，钼，锰和/或铼。取决于制备方法，氧化的磷化合物，例如磷酸盐，也可含在催化剂中。

由具有大的比面积的活化、极细散形式的金属组成的非均相加氢催化剂，例如阮内镍、阮内铜或海绵钯可以用于本发明方法中。

例如，沉淀的催化剂也可以用于本发明方法中。这些催化剂能够通过如下制备：从它们的盐溶液，尤其从它们的硝酸盐和/或乙酸盐中沉淀它们的催化活性组分 (例如以难溶的氢氧化物，水合氧化物，碱式盐或碳酸盐形式)，例如通过添加碱金属和/或碱土金属氢氧化物和/或碳酸盐溶液，然后干燥所获得的沉淀物，之后通过在 300-700 °C、尤其 400-600 °C 下煅烧将它们转化成相关的氧化物，混合氧化物和/或混合价态的氧化物，它们通过用氢或含氢气体一般在 100-700 °C、尤其 150-400 °C 下处理而还原成相关的金属和/或低氧化态的氧化物化合物并转化成实际的催化活性的形式。一

般情况，还原反应进行到不再形成水为止。

在含有载体的沉淀催化剂的制备中，催化活性组分的沉淀可在相关载体的存在下进行。然而，催化活性组分能够理想地与载体同时从相关的盐溶液中沉淀下来。

此外，按普通方法制备的并含有一种或多种上述催化活性元素的承载催化剂也可以在本发明方法中用作非均相加氢催化剂。此类承载催化剂理想地通过用相关元素的金属盐溶液浸渍载体，随后通过干燥和一般在 300-700 °C、优选 400-600 °C 下煅烧，最后在含氢气的气体流中还原来制备。浸渍过的载体一般在 20-200 °C、优选 50-150 °C 下在常压或减压下加以干燥。更高的干燥温度也是可能的。催化活性催化剂组分的还原一般是在以上对于沉淀催化剂所描述的条件下去进行的。

一般来说，碱土金属、铝和钛各自的氧化物，二氧化锆，硅石，硅藻土，硅胶，氧化铝，硅酸盐如硅酸镁或铝，硫酸钡或活性炭可用作载体。优选的载体是二氧化锆，氧化铝，硅石和活性炭。当然也有可能使用不同载体的混合物作为在本发明中使用的催化剂的载体。

优选在本发明方法中使用的加氢催化剂是阮内镍，阮内铜，海绵钯，浸渍的承载催化剂，如钯/活性炭，钯/氧化铝，钯/硅石，钯/氧化钙，钯/硫酸钡，镍/氧化铝，镍/硅石，镍/二氧化锆，镍/二氧化钛，镍/活性炭，铜/氧化铝，铜/氧化硅，铜/二氧化锆，铜/二氧化钛，铜/活性炭或者镍和铜/硅石，以及含载体的沉淀催化剂，如承载在二氧化锆上的 Ni/Cu，承载在氧化铝上的 Ni/Cu 或承载在二氧化钛上的 Ni/Cu。

阮内镍，上述钯承载催化剂，尤其承载在氧化铝上的钯或承载在包括氧化铝和氧化钙的载体上的钯，和含有承载在载体上的镍和铜的沉淀催化剂，尤其承载在二氧化锆上的镍和铜催化剂，特别优选用于制备聚四氢吡喃的本发明氢化方法中。

钯承载催化剂一般含有 0.2-10，优选 0.5-5wt% 的钯，按钯计算并以催化剂的总重为基础。钯承载催化剂的氧化铝/氧化钙载体一般含至多 50，优选至多 30wt% 的氧化钙，以载体的重量为基础计。

另外优选的承载催化剂是具有按 NiO 计算的镍含量一般为 5-40、优选 10-30wt%，按 CuO 计算的铜含量一般为 1-15、优选 5-10wt%，和 SiO<sub>2</sub> 含量

一般为 10-90、优选 30-80wt% 的一种承载在硅石上的镍和铜催化剂，在每种情况下以未还原氧化物催化剂的总重为基础计。这些催化剂另外含有 0.1-5wt% 的按  $Mn_2O_3$  计算的锰和 0.1-5wt% 的按  $H_3PO_4$  计算的磷，在每种情况下以未还原氧化物催化剂的总重为基础计。当然，催化剂组分的上述含量相加应得到这些组分在催化剂中总含量为 100wt%。这些催化剂理想地通过用催化活性组分的盐溶液，例如用它们的硝酸盐、乙酸盐或硫酸盐溶液浸渍硅石模制片，然后在常压或减压下于 20-200 °C、优选 100-150 °C 下干燥浸渍过的载体，在 400-600 °C、优选 500-600 °C 下煅烧，和用含氢气的气体还原而最终制得。此类催化剂公开于例如 EP-A-295 435。

承载在二氧化锆上的镍和铜沉淀催化剂一般含有 20-70wt%，优选 40-60wt% 的按 NiO 计算的镍，5-40、优选 10-35wt% 的按 CuO 计算的铜和 25-45wt% 的二氧化锆，在每种情况下以未还原氧化物催化剂的总重为基础计。还有，这些催化剂可含有 0.1-5wt% 的按  $MoO_3$  计算并以未还原氧化物催化剂的总重为基础计的钼。该催化剂和它们的制备方法公开于 US-A-5 037 793，在此引入本文供参考。

沉淀催化剂以及承载催化剂也能够就地在反应混合物中由其中存在的氢气加以活化。然而，在本发明的一个优选实施方案中，在使用之前催化剂在 20-300 °C、优选 80-250 °C 下用氢气还原。

本发明方法的氢化阶段可以连续或间歇地进行。在连续的操作程序中，有可能使用其中催化剂最好以固定床形式排列的管式反应器，由液相或喷淋床方法让反应混合物在催化剂上方通过。在间歇式操作程序中，可使用简单的搅拌式反应器或理想的环管式反应器。当使用环管反应器时，催化剂理想地以固定床形式排列。在本发明方法中的氢化优选在液相中进行。

氢化产物聚四氢呋喃 (PTHF) 一般用普通方法从排出的氢化混合物中分离出来，例如通过将该氢化混合物中所含溶剂和存在的任何低分子量化合物蒸除。

本发明方法以高空时产率和简单除去催化剂的优势得到极低色度值的聚四氢呋喃。与此同时，根据本发明制备的聚四氢呋喃具有 500-3500 的分子量，是工业上极其有益的范围。

在本发明的另一个实施方案中，THF 和丁-2-炔-1,4-二醇的共聚物的 C-C 叁键通过部分氢化被转化成 C-C 单键，得到在化学结构上与 THF/丁-2-烯-1,4-二醇共聚物对应的聚合物。该 THF/丁-2-烯-1,4-二醇共聚物用作例如供制备辐射可固化的聚氨酯和聚酯漆用的二醇组分。

以上关于使 C-C 叁键氢化为 C-C 单键的催化剂可用于使 C-C 叁键氢化为 C-C 双键，但一般应该确保用于部分氢化的氢气量不超过为使 C-C 叁键部分氢化为 C-C 双键所需要的氢气量。

C-C 叁键部分氢化为 C-C 双键的过程优选是通过使用部分毒害的氢化催化剂例如 Lindlar 钯来进行的，该催化剂能够通过用水溶性钯化合物（例如  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ）浸渍载体（例如碳酸钙），用例如氢气使涂敷上去的钯化合物还原成钯金属，和随后用铅化合物（例如乙酸铅(II)）部分毒害所得到的钯承载催化剂而最终制得。此类 Lindlar 催化剂可以通过商业途径获得。

其它优选的部分毒害的钯催化剂是在德国专利申请 No. P43 33 293.5 中描述的催化剂，它是通过在金属编织网织物或金属箔上依次气相沉积第一层钯和然后沉积铅和/或镉而制备的。

四氢呋喃/丁-2-炔-1,4-二醇共聚物的 C-C 叁键部分氢化为 C-C 单键的过程一般是在 0-100 °C，优选 0-50 °C，特别优选 10-30 °C 下和在 1-50、优选 1-5、尤其 2-3 巴下进行的。氢气优选以一种为使 C-C 叁键部分氢化所需要的化学计量的量使用。如果不打算将所有的 C-C 叁键氢化为双键，也可以以低于化学计量的量引入氢气。该氢化过程可以间歇进行，例如在搅拌釜中使用悬浮液催化剂，或在管式反应器中用固定床催化剂连续进行。

下面的实施例用来说明本发明并构成本发明的优选实施方案。

#### 催化剂的制备

##### 催化剂 A

粉末漂白土 K10 (Süd-Chemie 公司的酸处理蒙脱土) 另外在 350 °C 下煅烧 2 小时后用作催化剂 A。

##### 催化剂 B

Süd-Chemie 公司的粉末形式的漂白土 K10 同样用作催化剂 B 的起始原料并经模压得到 2.5mm 厚的挤出物，然后在 350 °C 下煅烧。

### 催化剂 C

通过向 2260g 的  $\text{MoO}_3$  在浓度 12% 的氨水中浓度为 26.5wt% 的溶液中添加 2600g 氢氧化锆制备催化剂 C。混合物被捏合 30 分钟然后在 120 °C 下干燥 16 小时。干燥的物质与 40g 的 75% 磷酸和 1.4 升水一起捏合 30 分钟。之后，在 120 °C 下干燥 2 小时。过筛后形成的粉末被压片，所得到的片料在 600 °C 下煅烧 2 小时。催化剂的钼含量为 20wt% (按三氧化钼计算) 和磷含量为 1wt% (按  $\text{PO}_4$  计算)，以催化剂的总重为基础。

### 催化剂 D

通过向 640g 钨酸 ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) 在 3470g 的 25% 浓度氨水溶液中的溶液中添加 2600g 的氢氧化锆制备催化剂 D。该混合物被捏合 30 分钟，然后在 120 °C 下干燥 2 小时。过筛后形成的粉末被压片，所得到的片料 (3 × 3mm) 在 625 °C 下煅烧。催化剂的钨含量为 20wt%，按三氧化钨计算并以催化剂的总重为基础。

### 催化剂 E

通过向 425g 钨酸和 200g 硫酸铵在 3470g 的 25% 浓度氨水溶液中的溶液中添加 1600g 的氢氧化锆制备催化剂 E。该混合物被捏合 30 分钟，然后在 120 °C 下干燥 2 小时。过筛后形成的粉末被压片，所得到的片料在 850 °C 下煅烧 2 小时。催化剂的钨含量为 18wt% (按三氧化钨计算) 和硫含量为 7wt% (按  $\text{SO}_4$  计算)，以催化剂的总重为基础。

### 催化剂 F

由 M. Hino 和 K. Arata, J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1980), 851 中的制备方法制备催化剂 F，通过添加氨从硝酸氧锆水溶液中沉淀氢氧化锆。沉淀的氢氧化锆在 100 °C 下被干燥，与 1N 硫酸一起捏合，然后模压加工得到 3 × 3mm 的片料。片料在 100 °C 下干燥，然后在 550 °C 下煅烧 2 小时。催化剂的硫含量为 6wt%，按  $\text{SO}_4$  计算并以催化剂的总重为基础。

### 催化剂酸度的测定

按 K. Tanabe 在 Catalysis (催化): Science and Technology (科学和技术) (J.R. Anderson 和 M. Bondart 编), Springer-Verlag, Berlin, 1981, 2 卷, 5 章, 235 页等描述的方法测定催化剂 A - F 的酸度，用正丁基胺滴定，Hammet 指示剂 2-氨基-5-偶氮甲苯 ( $\text{pK}_a = +2.0$ )。该催化剂预

先在 200 °C 和 0.01 巴下干燥。所使用的溶剂是甲苯。

为了测定其酸度，将具体的催化剂悬浮于甲苯中和在指示剂存在下用正丁基胺滴定。指示剂在其碱式呈现黄色和只要它被吸附到催化剂的表面上就变为红色(酸式)。为保持指示剂的黄色所需要的正丁基胺的滴定率是催化剂中酸度  $pK_a < +2$  的酸中心之浓度(以 mmol/g 催化剂或毫当量 (mval)/g 催化剂表示)的量度，因此也是酸度的量度。

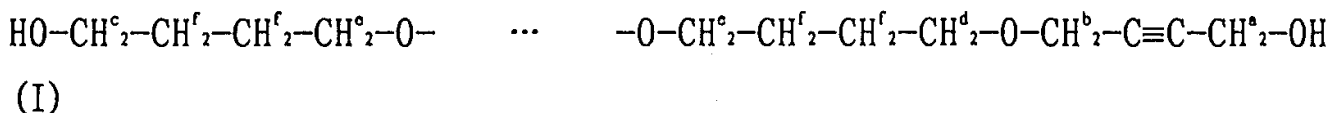
### 分子量的测定

THF/丁炔二醇共聚物和 PTHF 各自的平均分子量 ( $M_n$ ) 是借助于  $^1H$ -NMR 谱由端基分析测定的。 $M_n$  由以下等式定义，其中  $c_i$  是各聚合物种类在所获得聚合物共混物中的浓度和  $M_i$  是各聚合物种类的分子量。

$$M_n = \sum c_i / \sum (c_i/M_i)$$

由 THF 在丁-2-炔-1,4-二醇存在下的聚合反应所得到的 THF/丁炔二醇共聚物在  $^1H$ -NMR 谱中显示以下信号(相对于信号最大值的化学位移数据; 溶剂:  $CDCl_3$ ): 信号 a: 4.3ppm; b: 4.2ppm; c: 3.6ppm; d: 3.5ppm, e: 3.4ppm; f: 1.6ppm.

如结构式 I 中所示，这些信号能够对应于所指定的质子。信号 a, c 和 e 的面积用于测定分子量。



### 实施例

在丁-2-炔-1,4-二醇存在下间歇式 THF 聚合反应

#### 实施例 1

在本实施例中使用酸度 ( $pK_a < +2$ ) 为 0.17mmol 酸中心/g 催化剂的催化剂 A。

在装有回流冷凝器的 100ml 玻璃烧瓶中在氩气气氛下将 10g 的预先在 180 °C/0.3 毫巴下干燥 20 小时除去吸附水的粉末形式催化剂 A 加入到 20g 的无过氧化物的、含有 1.6wt% 丁-2-炔-1,4-二醇和 30ppm 重量水的 THF 中。悬浮液在 50 °C 下搅拌 20 小时。在此过后，过滤冷却的反应混合物，催化剂粉末用 20g THF 洗涤三次。合并滤液并在旋转蒸发器中在 70 °C/20

毫巴下蒸发, 然后在球管内在 150 °C/0.3 毫巴下处理 1 小时. 获得 3.8g 蒸馏残余物形式的无色 THF/丁炔二醇共聚物(产率 19%, 以所使用的 THF 为基础计). 该共聚物的平均分子量 Mn 为 1850.

### 实施例 2 - 6

按照实施例 1 中所述进行实施例 2 - 6, 使用不同的催化剂 B - F. THF/丁炔二醇共聚物的平均分子量, 产率和所使用催化剂的酸度(由 Hammett 滴定法测定)列于表 1 中.

表 1

| 实施<br>例 | 催化<br>剂 | 催化剂类型  | 酸度 (pKa < +2)<br>[mmol/g 催化<br>剂] | 共聚物<br>产率 [%] | Mn<br>( <sup>1</sup> H-NMR) |
|---------|---------|--|-----------------------------------|---------------|-----------------------------|
| 2       | B       | 漂白土  | 0.07                              | 15.9          | 2500                        |
| 3       | C       | MoO <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -PO <sub>4</sub>              | 0.10                              | 14.2          | 720                         |
| 4       | D       | WO <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>                                | 0.12                              | 13.2          | 1700                        |
| 5       | E       | WO <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.12                              | 18.0          | 1200                        |
| 6       | F       | ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                  | 0.13                              | 16.8          | 950                         |

在丁烷-1, 4-二醇存在下间歇式 THF 聚合反应

对比实施例 1 (与实施例 4 对比)

按照实施例 1 中所述, 20g 含有 0.15wt% 丁烷-1, 4-二醇和 30ppm 水的 THF 与已经在 180 °C/0.3 毫巴下预先干燥 20 小时的、3 × 3mm 片料形式的催化剂 D 一起在 50 °C 下加热 20 小时. 在按实施例 1 中所述将催化剂脱除和滤液在减压下蒸发之后, 获得聚合物蒸发残留物, 产率仅仅为 4.1%, 以所使用的 THF 为基础计. PTHF 的分子量是 1700.

在丁-2-炔-1, 4-二醇存在下连续式 THF 聚合反应

实施例 7

在氩气气氛下在 250ml 固定床反应器中装入 352g (250ml) 的已在 180 °C/0.3 毫巴下干燥 24 小时的 ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub> 催化剂 F. 在聚合装置中装入含有丁-

2-炔-1,4-二醇的 THF (1.5wt%的丁-2-炔-1,4-二醇)。反应混合物首先在 50 ℃ 的反应器温度下被泵送在催化剂上通过达 24 小时。之后,将另一些含有丁-2-炔-1,4-二醇的 THF (1.5wt%的丁-2-炔-1,4-二醇)连续地以催化剂空时速度 0.04kgTHF / 1 催化剂/h 加入。循环/进料比是大约 40 和反应器温度是 50 ℃。在 72 小时的运行时间过程中获得的、被排出的聚合混合物进行后处理。在蒸除未转化的 THF 和残留物在 150 ℃/0.3 毫巴下进行分子蒸馏后,所得到的蒸馏残留物包括 80g 的 THF/丁炔二醇共聚物,根据 <sup>1</sup>H-NMR 谱,它具有平均分子量 Mn 为 970 道尔顿。在 72 小时的反应时间中获得的平均产率是 11%。获得 4.4g THF-丁炔二醇共聚物 970/1 催化剂/h 的空时产率。

在丁烷-1,4-二醇存在下连续式 THF 聚合反应

对比实施例 2 (与实施例 7 对比)

在氩气气氛下在 250ml 固定床反应器中装入 372g (220ml) 的已在 180 ℃ /0.3 毫巴下干燥 24 小时的 MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂 C。在聚合装置中装入含有丁烷-1,4-二醇的 THF (0.4wt%的丁烷-1,4-二醇)。反应混合物首先在 50 ℃ 的反应器温度下被泵送在催化剂上通过达 24 小时。之后,将另一些含有丁烷-1,4-二醇的 THF (0.4wt%的丁烷-1,4-二醇)连续地以催化剂空时速度 0.04kgTHF / 1 催化剂/h 加入。在 72 小时的运行时间过程中获得的、排出的聚合混合物 (725g) 按实施例 7 中所述通过蒸除未转化的 THF 和进行分子蒸馏进行后处理。获得 49g 的 PTHF, 根据 <sup>1</sup>H-NMR 谱,它具有平均分子量 Mn 为 980 道尔顿。产率是 6.8%。仅获得 2.5g PTHF/1 催化剂/h 的空时产率。

在丁-2-炔-1,4-二醇存在下连续式 THF 聚合反应

实施例 8

在氩气气氛下在 250ml 固定床反应器中装入 333g (250ml) 的已在 180 ℃ /0.3 毫巴下干燥 24 小时的 WO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂 D。在聚合装置中装入含有丁-2-炔-1,4-二醇的 THF (0.9wt%的丁-2-炔-1,4-二醇)。反应混合物首先在 50 ℃ 的反应器温度下被泵送在催化剂上通过达 24 小时。之后,将另一些含有丁-2-炔-1,4-二醇的 THF (0.9wt%的丁-2-炔-1,4-二醇)连续地以催化剂空

时速度 0.32 kgTHF / 1 催化剂/h 加入。循环/进料比是大约 10 和反应器温度是 50 °C。在 24 小时的运行时间过程中获得的、被排出的聚合混合物按实施例 7 中所述通过蒸除未转化的 THF 和进行分子蒸馏进行后处理。获得 185g 的 THF/丁炔二醇共聚物，根据 <sup>1</sup>H-NMR 谱，它具有平均分子量 Mn 为 2500 道尔顿。产率是 10%。获得 32g THF-丁炔二醇共聚物 2500/1 催化剂/h 的空时产率。

### 实施例 9

在另外相同的反应条件下继续进行在实施例 8 中描述和在催化剂 D 上进行的连续 THF 聚合反应，其中进料是含有 2.0wt% 的丁-2-炔-1,4-二醇的 THF，催化剂空时速度为 0.16kgTHF/1 催化剂/h。在 THF 转化稳定后，收集在 72 小时的运行时间过程中获得的、被排泄出的反应混合物 (2.9kg)。在按实施例 7 中所述进行后处理和分子蒸馏后，分离出 210g 的 THF/丁炔二醇共聚物，根据 <sup>1</sup>H-NMR 谱，该共聚物的平均分子量 Mn 为 1180。以所使用 THF 为基础计的产率是 7%。获得 11g THF-丁炔二醇共聚物 1180/1 催化剂/h 的空时产率。

### 实施例 10

在另外相同的反应条件下继续进行在实施例 9 中描述和在催化剂 D 上进行的连续 THF 聚合反应，其中进料是含有 1.5wt% 的丁-2-炔-1,4-二醇的 THF，催化剂空时速度为 0.16kgTHF/1 催化剂/h。在 THF 转化稳定后，收集在 72 小时的运行时间过程中获得的、被排出的反应混合物 (2.9kg)。在按实施例 7 中所述进行后处理和分子蒸馏后，分离出 280g 的 THF/丁炔二醇共聚物，根据 <sup>1</sup>H-NMR 谱，该共聚物的平均分子量 Mn 为 1620。以所使用 THF 为基础计的产率是 10%。获得 16g THF-丁炔二醇共聚物 1620/1 催化剂/h 的空时产率。

由以上实施例表明，本发明方法获得显著高的空时速度，还有更高的 THF 转化率，与其中所用调聚体是丁烷-1,4-二醇而不是丁-2-炔-1,4-二醇的普通方法相比而言。

## 氢化实施例

### THF/丁炔二醇共聚物间歇式氢化为 PTHF

#### 实施例 11

在 50ml 金属压力釜中, 在 100 °C 和 40 巴下使用 2g 阮内镍用氢气将 5g 与实施例 1 类似地制备的 THF/丁炔二醇共聚物在 10g 四氢呋喃中氢化 6 小时。在分离催化剂和在减压下蒸除溶剂之后, 获得 4.8g 的残余物。将残余物在球管中于 150 °C/0.3 毫巴下进行再蒸馏。所获得的蒸馏残余物是无色的聚四氢呋喃, 根据 <sup>1</sup>H-NMR 谱, 它不含 C-C 叁键。如此获得的 PTHF 具有平均分子量 Mn 为 1900。

#### 实施例 12

在 120 °C 和 40 巴下使用 4g 的含镍和含铜的承载催化剂(根据 US-A-5 037 793 制备; 按 NiO 计算的镍含量为 50%, 按 CuO 计算的铜含量为 17%; 按 MoO<sub>3</sub> 计算的钼含量为 2%; 载体: ZrO<sub>2</sub> 31wt%; 催化剂形式: 6 × 3mm 片料) 用氢气将 10g 的与实施例 6 类似制备的、已溶于 10g 四氢呋喃中的 THF/丁炔二醇共聚物氢化 6 小时。该催化剂预先在氢气流中在 200 °C 下活化 2 小时。按照实施例 11 中所述将排出的氢化混合物进行后处理和分子蒸馏。获得 9.2g 的无色聚四氢呋喃, 根据 <sup>1</sup>H-NMR 谱, 它不含有 C-C 叁键和它的残余双键含量是 < 0.5%。如此获得的 PTHF 具有平均分子量 Mn 为 1020。

#### 实施例 13

如实施例 11 中所述, 在 120 °C 和 40 巴下使用 4g 的 4mm 挤出物形式的在氧化铝上的含钙钨承载催化剂(用硝酸钨水溶液浸渍一种通过捏合湿 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO、在 120 °C 下干燥和在 550 °C 下煅烧所获得的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / CaO 载体而制得; 按 Pd 计算的钨含量为 0.6wt%; 按 CaO 计算的钙含量为 20wt %; 79.4wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 用氢气将 10g 的与实施例 2 类似制备的、已溶于 20g 四氢呋喃中的 THF/丁炔二醇共聚物氢化 8 小时。按照实施例 11 中所述进行后处理和蒸馏。获得 9.1g 的无色聚四氢呋喃, 它的平均分子量 Mn 为 2600。根据 <sup>1</sup>H-NMR 谱, 它不含有 C-C 叁键和它的残余双键含量是 < 3%。

#### 实施例 14

如实施例 11 中所述, 在 140 °C 和 40 巴下使用 2g 的 4mm 挤出物形式的在氧化铝上的钯催化剂(用硝酸钯水溶液浸渍  $\text{Al}_2\text{O}_3$  挤出物、在 120 °C 下干燥和在 440 °C 下煅烧而制得; 按 Pd 计算的钯含量为 0.5wt%; 99.5wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 用氢气将 5g 的与实施例 4 类似制备的、已溶于 10g 四氢呋喃中的 THF/丁炔二醇共聚物氢化 6 小时。催化剂事先于 150 °C 的氢气流活化 2 小时。按照实施例 11 中所述将排出的氢化混合物进行后处理和球管蒸馏。获得 4.5g 的无色聚四氢呋喃, 根据  $^1\text{H-NMR}$  谱, 它不含有 C-C 叁键和它的残余双键含量是 < 2%。平均分子量  $M_n$  为 1750。