申請日期	87 年 11 月 5 日
案號	87118445
類別	C07D 307/06、307/04

公告本 A4 C4

91.6.20 修正 補充

499426

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中文	五員或六員環狀醚之製法及由該製法製得之脫水多元醇組成物
	英文	Process for the production of five-membered or six-membered cyclic ethers, and anhydropolyol compositions obtained thereby
二、發明創作人	姓名	(1) 湯瑪斯・赫斯 Haas, Thomas (2) 歐拉夫・伯克哈特 Burkhardt, Olaf (3) 馬克斯・墨洛威茲 Morawietz, Marcus
	國籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國法蘭克福特賀德林路二十號 Holderlinstrasse 20, D-60316 Frankfurt, Germany (2) 德國亞珍奴珊德路一號 Im Sand 1, DE-63577, Alzenau, Germany (3) 德國漢瑙・威道街七號 WildaustraBe 7, 63457 Hanau, Germany
三、申請人	姓名（名稱）	(1) 提古沙公司 Degussa Aktiengesellschaft
	國籍	(1) 德國
	住、居所（事務所）	(1) 德國杜塞爾朵夫班尼格聖佩雷茲一號 Bennigsenplatz 1, DE-40474 Dusseldorf, Germany
	代表人姓名	(1) 馬特斯・史契夫 Schafer, Matthias 武夫剛・偉伯 Weber, Wolfgang

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

補充

申請日期	87 年 11 月 5 日
案號	87118445
類別	

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	
	英文	
二、發明 創作 人	姓名	⑷ 魯多夫・凡賀藤 Vanheertum, Rudolf ⑸ 艾格斯・包羅 Bourrel, Agnes
	國籍	⑷ 比利時　　⑸ 法國
	住、居所	⑷ 德國卡樂歐斯丁三十五號 Ostring 35, DE-63796 Kahl, Germany ⑸ 法國里昂艾比包薩德路十九號 19 rue Abbe Boisard, FR-69007 Lyon, France
三、申請人	姓名（名稱）	
	國籍	
	住、居所（事務所）	
	代表人姓名	

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

88年7月26日 修正補充

（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：	
德國	1997 年 11 月 7 日	197 49 202.9	，□有 □無主張優先權 ☑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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

88年7月X日 修補

五、發明說明（1）

本發明係有關五員或六員環狀醚，特別是脫水多元醇之製法，其係經由將包括至少兩個有能夠促成環形成的間隔之羥基亦即，較佳者有4或5個C原子的間隔之兩羥基的多元醇予以催化環化去水。本發明特別有關於從丁糖醇、戊糖醇和己糖醇分別製造脫水丁糖醇、脫水戊糖醇及，特別較佳者，脫水己糖醇。

伴隨著，特別者五員環狀醚或羥基醚，後文稱爲脫水多元醇，的多元醇經酸催化環化去水作用係已知有長時間者。來自已糖醇族的糖醇之環化去水會導致含有脫水己糖醇和二脫水己糖醇以及經由製造程序促成的不良副產物，包括聚合物等之複雜產物混合物參看K Bock et al. Acta Chemica Scandinasica B 35 (1981) 441-449與G Fl'eche et al. Starch/Stärke 38 (1986) No.1, 26-30。函增的興趣顯示在可從可再生性原料例如糖製成的脫水多元醇，例如從D－葡萄糖或蔗糖經由山梨糖醇的2，5－山梨糖醇酐和異山梨糖醇酐，而與聚酯樹脂、環氧樹脂與界面活性劑的製造相關聯。

於上文所述G Fl'eche的文章中，探討有關將澱粉水解所得山梨糖醇的酸催化環化脫水及程序中所產生的D－葡萄糖之氫化中，水含量，酸類別與酸濃度對產物組成之影響。此文章建議該脫水反應要儘可能在不含水之下進行。其中使用磺酸，有機陽離子交換劑或路以士酸作爲觸媒。使用磺酸或路以士酸作爲觸媒時需要中和及將鹽從反應混合物費心地分出並處理該鹽。所有彼等實施形式的一項缺

（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

88年7月20日 修正 補充

五、發明說明（2）

點爲反應混合物常有高聚合物含量。當反應混合物要在蒸掉所形成的異山梨糖醇酐後直接供給亦即，再再經費心的純化階段到後續利用階段時，聚合物含量即變得特別地不利。

根據ＤＥ－ＯＳ　３１　１１　０９２，也可以利用氣態鹵化氫例如ＨＣｌ作爲觸媒且，視需要另外用有機羧酸作爲輔觸媒而進行環化去水。其缺點爲要用到非常大量的觸媒，以及有少比例的單脫水產物。根據ＷＯ　８９／００１６２己糖醇的環化去水也可在中溫液態氟化氫中於羧酸存在中進行，但因ＨＦ對於人和材料兩者都具大危險所以此方法非常需要苦心進行。

取代使用酸觸媒者，多元醇例如葡萄糖醇的環化去水也可以利用雙金屬觸媒例如Ｃｕ－ｔ、Ｃｕ－Ａｕ、Ｃｕ－Ｐｄ和Ｃｕ－Ｒｕ，於氫存在中予以催化參看，C Montassier et al., Apptied Catalysis A: Genera 121(1995), 231-244。不過，於此轉化的過程中，隨著葡萄糖醇（二山梨糖醇）轉化成單脫水葡萄醇和１，４：３，６－二脫水葡萄糖醇之增加，會發生脫水選擇率的遞減。雖然可經由添加ＨＣｌ使該選擇率增加，但觸媒活性會在該過程中顯著地衰退。根據ＥＰ－Ｂ　０　３８０　４０２，可得葡萄糖醇得到最大７１％的脫水化合物（４９％異山梨糖醇酐和２２％異構型單脫水葡萄糖醇）。缺點在於母化合物的高損失率（２９％），長反應時間及高觸媒需求量或，視情況而定，需要將觸媒再生。除非慮及長反應時間，否

（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

88年7月26日 修正 補充

五、發明說明（3）

則山梨糖醇的轉化會不完全，使得環化去水反應混合物中除了單脫水己糖醇與異山梨糖醇酐之外還會含有顯著量的山梨糖醇。雖然山梨糖醇酐可以經由蒸餾從混合物容易地分離掉，但蒸餾槽底中除了單脫水己糖醇之外還會含有山梨糖醇，此後述者對於後續的轉化有不利的影響或可能需要苦心的純化。

因此本發明的目的爲提出一種多元醇，特別是糖醇的環化去水方法，其可導致實質全量的轉化且可導到含有少於1重量%聚合物之環化去水產物。

經發現一種製造五員或六員環狀醚，特別是脫水多元醇之製法，其係經由將有至少4個C原子與至少2個羥基的多元醇予以環化去水，該多元醇係在有水及酸性觸媒下於至少100℃的溫度下接受處理，該方法的特徵在於該處理係在酸安定性氫化觸媒存在中於氫氣圍內進行的。

於本發明方法中，所用的多元醇含有至少兩個有可以促成環化去水反應的間隔之羥基。通常該等羥基係彼此相隔四或五個，較佳者四個C原子使得在環化去水過程中形成五員或六員環狀醚。根據本發明不能排除也可能形成四員環狀醚。所用的多元醇較佳者含有兩個以上可形成脫水多元醇的羥基。於此方面中〝脫水多元醇〞係指包括一、二或更多種具有五員或六員，特別是五員之環狀醚（二二氫呋喃衍生物且，特別者，四氫呋喃衍生物），且另含一或含更多，特別者二到四個羥基，之化合物。要去水的多元醇含有至少4個C原子，通常爲4至20個C原子，不

（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

88.7.26 修正補充

五、發明說明（4）

過具有多於２０個Ｃ原子的多元醇也可以採用，其限制條件爲彼等要充分地水可溶。特別較佳者爲具有４至６個Ｃ原子和２至６個羥基的多元醇。最後一組包括來自丁糖醇族的糖醇例如丁四醇；來自戊糖醇者例如核糖醇、阿糖醇和本糖醇、及來自己糖醇者例如葡萄塘醇、甘露糖醇、半乳糖醇與伊地醇（iditol）。丁糖醇、戊糖醇和己糖醇可用Ｄ形式或Ｌ形式使用，彼等通常可以呈天然發生的原料形式取得或從可得到的彼等原料得到，或呈多消旋物形式或構形異構物的混合物形式。

根據本發明的環化去水係在含有水時實施的。通常係游多元醇轉變或水溶液形式，較佳者爲多元醇含量在１０至８０重量％，特別者４０至６０重量％範圍內的溶液。可以使用，例如，於澱粉經由水解隨後氫化而轉化成醛糖醇（二己糖醇）過程中所得的溶液。

該轉化係在至少１００℃，大部份係在１２０至３８０℃範圍內實施。較佳者爲在１２０至３００℃，特別者１８０至３００℃範圍內之溫度。

如在現有技藝中者，本發明方法中也含有酸性觸媒。可以使用磺酸例如H_2SO_4、ＨＣｌ與H_3PO_4；有機羧酸和磺酸以及酸性固定觸媒，彼等的Hammett酸性函數所具H_0值皆小於＋２，特別者小於－３。磺酸係較不適當者，因爲在轉化後，彼等皆必須中和且必須將鹽從反應混合物分出及處理掉。

爲了使環化去水反應混合物的處理儘可能地簡單，根

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寫本頁）
裝 訂 線

五、發明說明（5）

據一較佳實施例，係採用其沸點低於要蒸掉的單脫水多元醇或二脫水多元醇所具沸點之羧酸，特別者C_1至C_{12}一元羧酸，作爲觸媒。特別較佳者爲選自包括甲酸、乙酸和丙酸的族中之羧酸。彼等羧酸可從反應混合物蒸餾分出並再循環使用。

具有H_0低於＋2的酸性固定觸媒爲取向下列系中的物質：天然和合成型合矽物質例如蒙脫土、絲光沸石與酸性沸石；永久結合到無機載物例如SiO_2、Al_2O_3或TiO_2上的酸，例如，特別者，氧化磷／酸；氧化物例如γ－Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、SnO_2、Bi_2O_5、Sb_2O_5、MoO_3、WO_3；混合氧化物例如$SiO_2-Al_2O_3$、SiO_2-TiO_2、Al_2O_3-ZrO、SiO_2-ZrO_2、SiO_2-SnO_2、SiO_2-MoO_3、SiO_2-WO_3；雜多酸，例如，多鎢矽酸鹽和多鎢磷酸鹽；金屬鹽類例如$AlPO_4$、$FePO_4$、$Zr_3(PO_4)_2$、$Mg_3(PO_4)_2$、$Ti_3(PO_4)_4$、$Zr_3(PO_4)_4$；陽離子交換劑例如含磺酸根且以聚苯乙烯爲基質的交換劑；聚合物型全氟化樹脂或，較佳者，有機聚矽氧烷（Deloxan®，可得自Degussa AG）。根據本發明特別較佳的酯形成和酯切斷所用酸性固定觸媒爲H－Y與H－ZSM 5型沸石。

可溶於反應混合物中的酸性觸媒之需要量通常在0.1至20重量%，特別是0.5至10重量%範圍內，於各例中皆爲相對於多元醇而計。固體酸性觸媒的需要

（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（6）

量決定於其活性及所選的反應溫度兩者，不過通常也在可溶性觸媒的範圍之內。最佳需要量可以利用導向性實驗單純地決定。

本發明的一項必要特性爲，除了酸性觸媒之外，也含有習用的氫化觸媒且該環化去水係在氫氣圍中進行的。氫分壓通常是在至少０．１至２０ＭＰａ，較佳者在１至１５ＭＰａ，且特別者３至１０ＭＰａ範圍內。

雖然可以使用均相各異相觸媒作爲氫化觸媒，不過較佳者爲異相觸媒，因爲其可經由，例如過濾而從反應混合物簡單地分離出觸媒之故。習用氫化觸媒含有作爲活性成分的來自Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ和Ｐｔ系列中的貴金屬或來自Ｃｕ、Ｃｒ、Ｃｏ、Ｎｏ、Ｆｅ系列中的過渡金屬，特別者爲雷氏觸媒和鉻鐵礦觸媒；也可以使用由過渡金屬與貴金屬構成的雙金屬觸媒。含有一或多種過渡金屬的氫化觸媒之使用只有在該觸媒於反應條件下展現充分的酸安定性時才有利。

本發明方法的較佳氫化觸媒爲呈金屬形式的貴金屬觸媒，例如所謂的Ｒｕ、Ｒｈ及特別者Ｐｄ與Ｐｔ之ethips，或呈結合到載劑之形式者。適用於Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ和Ｐｔ的載劑材料爲活性碳、氧化鋁和其化金屬氧化物以及矽酸鹽。經載劑結合貴金屬觸媒中的貴金屬含量通常係在０．０００１至１０重量％範圍之內，於Ｐｄ與Ｒｕ的情況中較佳者係在０．０１至０．１重量％範圍之內。貴金屬觸媒的需要量決定於觸媒活性，反應溫度及H_2壓力，且

（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

88年7月26日 修正補充

五、發明說明（7）

可由請於此技者以導向性實驗予以確定。一般而言，該需要量係相對於多元醇的０．０１至１０重量％，特別者０．５至５重量％範圍內。呈ethiops形式或載劑結合形式的貴金屬觸媒可以容易地循環利用且彼等具有比以貴金屬與過渡金屬爲基的雙金屬觸媒，例如於先前已知用於不含酸性觸媒的環化去水程序中所用者更爲長之使用壽命。

該方法可以非連續續地或連續地操作。於此方面，可將多元醇與水在反應器上游處混合或可分別發行地供給到反應器。於使用可溶於反應混合物中的酸作爲觸媒時，其係加到反應伴體（partner），於水中或於兩者的混合物中或可另外地導到反應器內。固體氫化觸媒可以用經懸浮觸媒的形式或用固定床形式使用。在使用固體酸性觸媒之情況中，可依類似於氫化觸媒的方式，或以懸浮液形式或以固定床形式使用。也可採用同時有酸性與氫化活性功能的觸媒，例如經貴金屬部份摻入的沸石。最適反應時間可以諳於此技者利用導向性實施容易地確定。

環化去水反應混合物可用簡單方式處理。此種處理可包括將固體酸性觸媒與異相氫化觸媒濾出。在使用可蒸出的酸性觸媒與異相氫化觸媒之情況中，該處理包括過濾氫化觸媒及蒸餾分出酸性觸媒。於分出觸媒後剩下的反應混合物再以蒸餾及／或萃取，較佳者以蒸餾予以處理。於需要處，該處理也可以包括一結晶步驟。於己糖醇的環化去水情況中，大部份係以蒸餾法分離出所形成的二脫水己糖醇，而在蒸餾槽中則留下一脫水己糖醇混合物。

（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

88年7月16日 修正補充

五、發明說明（8）

本發明方法的一項令人訝異因而爲有利的優點在於實際上不會形成聚合物形成率爲相對於已轉化多元醇的1莫耳%以下。因此不含觸媒與水的反應混合物可直接供後續使用或在蒸餾分出可蒸餾的二脫水多元醇之後使用。一脫水多元醇，特別是包括己糖醇者因而爲聚合物含量具困擾性的各種應用領域的有用原料。透過低級致酸與異相氫化觸媒的較佳使用，不僅可以回收該氫化觸媒而且可在蒸餾分離彼等後回收該羧酸。於使用礦酸的情況中，至今爲止仍需要採用苦心手段從脫水多元醇反應混合物分離出因中和該酸性觸媒所形成的酸。最後，根據本發明，利用酸觸媒與氫化觸媒的組合，可以採用具有高安定性的貴金屬觸媒，其爲對可回收性因而對程序的成本具有有利效應之因素。

於己糖醇的環化去水過程中，在蒸餾脫除二脫水己糖醇之後，可以得到具有下表中所列組成自脫水己糖醇混合物，其中個別組成係決定於所選的反應條件。

（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

887.26 修正補充

五、發明說明（9）

表：蒸餾脫除二脫水己糖醇後的己糖醇脫水多元醇混合物

多元醇(受質)	山梨糖醇 (=D-葡萄糖醇)	D-甘露糖醇	衛矛醇 (半乳糖醇)
組成	(%)	(%)	(%)
2,5-脫水-D-甘露糖醇	5-50		1-5*)
2,5-脫水-L-伊地醇	10-50		1-5*)
1,4-脫水-D-山梨糖醇	10-70		
1,4-脫水-DL-半乳糖醇			65-95
1,4-脫水-D-甘露糖醇	0-10	5-20	1-5*)
2,5-脫水-D-山梨糖醇		50-90	
1,5-脫水-D-甘露糖醇		5-20	
其它多元醇	1-15	1-10	1-20

*）DL形成的脫水產物

這類物質混合物可用來製造界面活性劑且也可以作爲聚縮合物樹脂與聚加成樹脂的成分。於此方面，要提及者爲將相對於1，4－脫水己糖醇的3，5－脫水己糖醇比例增高對於後續處理具有明顯的有利之處：在非有利處理條件下可能因進一步縮合之結果從1，4－脫水己糖醇形成二脫水化合物，而於2，5－脫水己糖醇的情況中，這種反應係不可能者使得4羥基官能仍保留可供後續處理所用。

（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（10）

實施例1

於－２０－升壓熱器內給入８公斤Ｄ－山梨糖醇其爲５０重量％水溶液形式，相對於山梨糖醇爲５重量％的丙酸，及具有相對於山梨糖醇爲３重量％的Ｐｄ含量之１重量％　Ｐｄ／Ｃ觸媒。將反應混合物置於６０巴H_2壓力下加熱到２７０℃並攪拌２小時，冷却之後，濾掉觸媒並蒸餾脫除水／丙酸混合物。根據氣體層析術分析，相對於Ｄ－山梨糖醇的產率爲３８％異山梨糖醇酐和５８％脫水己糖醇（＝四元醇）及少於１聚合物。Ｄ－山梨糖醇的轉化係實質地全量者。

於高真空（＜１０Ｐａ）１３０℃下，蒸出２．５公斤的異山梨糖醇酐（＝１，４：３，６－二脫水－Ｄ－山梨糖醇）。剩餘槽中（３．９公斤）含有２０％　２，５－脫水－Ｄ－山梨糖醇，３１％　２，５－脫水－Ｌ－伊地醇，３４％　１，４－脫水－Ｄ－山梨糖醇和６％　１，４－脫水－Ｄ－甘露糖醇，５％異山梨糖醇酐及均３％的其它單體型多元醇，而實質地無聚合物（＜１％）。

所有實施例與比較例的分析都是利用經矽烷化多元醇在毛細管柱（ＤＢ－５）上於２８０℃下的ＧＣ分析法進行的。其偵檢係在火焰離子化偵檢器內於２５０℃下用氦作爲載氣而實施的。於１５與２０分之間的滯留時間後，產物都可洗提並鑑定出。

（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（11）

實施例2

重複實施例1，不同處在於該環化去水係在240℃下實施8小時。根據GC分析，其轉化率大於99%，其產率（相對於山梨糖醇）達20%異山梨糖醇酐，65%－脫水己糖醇（＝四元醇）及少於1%的聚合物。

大部份去除掉異山梨糖醇酐的反應混合物含有14% 2，5－脫水－D－甘露糖醇，21% 2，5－脫水－L－伊地醇，44% 1，4－脫水－D－山梨糖醇，4% 1，4－脫水－D－甘露糖醇和約16%的其它多元醇，但少於1%的聚合物。

實施例3

根據實施例1，用D－甘露糖醇取代山梨糖醇，其結果得到立體化學變化的產物組成。所形成的主要成分（相對於D－甘露糖醇）爲＝49% 2，5－脫水－D－山梨糖醇和23%異甘露糖醇酐（＝1，4：3，6－二脫水－D－甘露糖醇），10% 1，4－脫水－D－甘露糖醇和10% 1，5－脫水－D－甘露糖醇。該混合物含有少於1%的D－甘露糖醇與少於1%的聚合物。

實施例4

以類似實施例1的方式將D－山梨糖醇環化去水，不過，其中係用相對於D－山梨糖醇爲1重量%的酸性沸石

（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（12）

（Y型沸石）取代丙酸，反應溫度爲270℃且反應時間爲4小時，D－山梨糖醇的轉化係實質地全量者（大於99%）。其產率（相對於山梨糖醇）爲46%的異山梨糖醇酐，45%脫水已糖醇，約8%其它低分子量多元醇及少於1%的聚合物。

實施例5

以類似實施例1的方式將D－山梨糖醇去水化，不過，其中係用Ru／C觸媒取代氫化觸媒Pd／C，其具有5% Ru含量且其用量爲相對於山梨糖醇的0.1重量%。轉化率爲96%，產率爲相對於山梨糖醇的25%異山梨糖醇酐，55%脫水已糖醇，約19%其它低分子量多元醇與少於1%的聚合物。

實施例6

以類似於實施例5的方式進行環化去水，經使用蔗糖取代D－山梨糖醇作爲受質；此外，轉化反應係在150℃進行8小時後在270℃進行4小時。於此轉化過程中，蔗糖變成D－山梨糖醇與D－甘露糖醇的氫化係在原位以環化去水發生的。蔗糖的轉化率爲95%。反應混合物含有29%異山梨糖醇酐（＝1，4：3，6－二脫水－D－山梨糖醇），7%異山梨糖醇酐（＝1，4：3，6－二脫水－D－甘露糖醇），12% 2，5－脫水D－山梨糖醇，13% 2，5－脫水－D－甘露糖醇，

（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

修正補充 98年7月16日

五、發明說明（13）

１４％　２，５－脫水－Ｌ－伊地醇，７％　１，４－脫水－Ｄ－山梨糖醇，５％　１，４－脫水－Ｄ－甘露糖醇及２％　１，５－脫水－Ｄ－甘露糖醇與１１％其它低分子量多元醇。其中實質地沒有形成聚合物。

實施例７

使用１，４－丁二醇作爲受質。轉化係依實施例１的類似方式進行。１，４－丁二醇的轉化率爲７６％，四氫呋喃產率爲５２％。

比較例１（沒有酸性觸媒）

重複實施例２，唯一的差別在於沒有採用酸性觸媒。於２４０℃　８小時後，Ｄ－山梨糖醇的轉化率爲９２％。相對於所用Ｄ－山梨糖醇的產率爲７０％的一脫水己糖醇，２０％異山梨糖醇酐，約９％其它低分子多元醇及少於１％的聚合物。

本實施例顯示在沒有有酸時，只能達到不足的Ｄ－山梨糖醇轉化率。

比較例２（沒有氫化觸媒與H_2）

重複實施例２，唯一的差別爲沒有加入氫化觸媒。於幾乎全量的山梨糖醇轉化之下，有８％彼等係轉化成白黃色聚合物。其相對於所用Ｄ－山梨糖醇的產率爲２９％異山梨糖醇酐，５４％脫水己糖醇，９％其他低分子量多元

（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

83年7月26日 修正補充

五、發明說明（14）

醇。

比較例3至6

於沒有酸性觸媒下，將呈20重量%水溶液形式的山梨糖醇用表中所列氫化觸媒在240℃和13MPa H_2壓力下處理8小時。山梨糖醇的轉化率以及異山梨糖醇酐和一脫水多元醇相對於經轉化山梨糖醇的產率都列於下面中。於每一情況中產生的聚合物都少於1%。其主要產物爲C_2至C_4片段形式的多元醇。

編號	觸媒	山梨糖醇轉化率(%)	-脫水己糖醇=(四元醇)(%)	異山梨糖醇酐(%)
VB3	雷氏Cu	95	4	<1
VB4	Co-Cu-Mn	95	<1	<1
VB5	雷氏Ni	60	10	2
VB6	Cr-Ni	90	<1	<1

這些試驗所試驗的觸媒都不是真的適用於環化去水反應。

（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

90.6.15
年 A5 月 日 修正
B5 補充

四、中文發明摘要（發明之名稱：五員或六員環狀醚之製法及由該製法製得之脫水多元醇組成物）

五員或六員環狀醚，特別是脫水多元醇，可經由將有至少4個C原子及至少2個羥基的多元醇在水與酸性觸媒存在中予以環化去水而得。根據本發明，若該徑酸催化的環化去水作用係在酸安定性氫化觸媒存在中於氫氣圍中進行，即可促進該環化去水作用且避免聚合物形成。脫水己糖醇可從己糖醇與蔗糖兩者得到。

英文發明摘要（發明之名稱：Process for the production of five-membered or six-membered cyclic ethers, and anhydropolyol compositions obtained thereby）

Abstract

Five-membered or six-membered cyclic ethers, in particular anhydropolyols, can be obtained by cyclodehydration of polyols having at least 4 C atoms and at least 2 hydroxyl groups in the presence of water and an acidic catalyst. According to the invention the cyclodehydration is promoted and the formation of polymers is avoided if the acid-catalysed cyclodehydration is carried out in the presence of an acid-stable hydrogenating catalyst in a hydrogen atmosphere. Anhydrohexitols can be obtained both from hexitols and from sucrose.

（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

91.2.-8
公告 A8 B8 C8 D8
年 月 日 修正 補充

六、申請專利範圍

附件１Ａ：　第 87118445 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 2 月修正

１．一種製造五員或六員環狀醚之方法，其包括將具有４至２０個Ｃ原子與２至６個羥基的多元醇予以環化去水處理，其特徵在於，該環化去水處理係在水、酸性觸媒及酸安定性氫化觸媒之存在下，於１２０至３８０℃範圍內的溫度與１至２０ＭＰａ範圍內的氫氣壓力下進行的，且該氫化觸媒係含有一或多種選自釕、銠、鈀與鉑系列中之貴金屬（呈元素形式或呈貴金屬化合物形式）的觸媒。

２．如申請專利範圍第１項之方法，其中該五員或六員環狀醚是脫水多元醇。

３．根據申請專利範圍第１項之方法，其特徵在於該環化去水係在１８０至２８０℃範圍內的溫度與３至１０ＭＰａ範圍內的H_2壓力下進行的。

４．根據申請專利範圍第１項之方法，其特徵在於該氫化觸媒的用量爲相對於該多元醇的０．００１至１０重量％。

５．如申請專利範圍第４項之方法，其中該氫化觸媒的用量爲相對於該多元醇的０．０１至１重量％。

６．根據申請專利範圍第１項之方法，其特徵在於所用的酸性觸媒爲具有１至１０個Ｃ原子的脂族羧酸。

７．如申請專利範圍第６項之方法，其中該脂族羧酸

（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

六、申請專利範圍

是選自甲酸、乙酸與丙酸。

8．根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該酸性觸媒的用量爲相對於多元醇的0．1至20重量%。

9．如申請專利範圍第8項之方法，其中該酸性觸媒的用量爲相對於多元醇的0．5至10重量%。

10．根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於係將選自丁糖醇、戊糖醇與己糖醇之多元醇予以環化去水。

11．根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於所用觸媒含有酸性與氫化活性官能，且以摻有選自包括Pd、Pr、Ru和Rh的系列之貴金屬且具有低於+2之H_0值的沸石爲基質。

12．如申請專利範圍第11項之方法，其中該H_0值低於－3。

13．如申請專利範圍第1至12項中任一項之方法，其中該多元醇是山梨糖醇。

14．如申請專利範圍第13項之方法，其進一步包括將山梨糖醇環化去水之後的步驟，即，從反應混合物分離掉異山梨糖醇酐（1，4：3，6－二脫水山梨糖醇）而得一種脫水己糖醇組成物，其由下列物質組成：5至50%的2，5－脫水甘露糖醇，10至50%的2，5－脫水伊地醇，10至70%的1，4－脫水山梨糖醇，0至10%的1，5－脫水甘露糖醇與1至15%包括脫

（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

六、申請專利範圍

水多元醇的其它多元醇。

１５．如申請專利範圍第１至１２項中任一項之方法，其中該多元醇是甘露糖醇。

１６．如申請專利範圍第１５項之方法，其進一步包括將甘露糖醇環化去水之後的步驟，即，隨後從反應混合物分離掉１，４：３，６－二脫水甘露糖醇而得一種脫水己糖醇組成物，其由下列物質組成：５０至９０％的２，５－脫水山梨糖醇，５至２０％的１，４－脫水甘露糖醇，５至２０％的１，５－脫水甘露糖醇、與１至１０％包括脫水多元醇的其它多元醇。

１７．如申請專利範圍第１至１２項中任一項之方法，其中該多元醇是衛矛醇。

１８．如申請專利範圍第１７項之方法，其進一步包括將衛矛醇環化去水之後的步驟，即，從反應混合物分離掉二脫水衛矛醇而得一種脫水己糖醇組成物，其由下列物質組成：６５至９５％　１，４－脫水山梨糖醇，１至５％　２，５－脫水甘露糖醇，１至５％　１，５－脫水甘露糖醇，１至５％　２，５－脫水伊地醇及１至２０％包括脫水多元醇的其它多元醇。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製