



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202135938 A

(43) 公開日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：109147154

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 31 日

(51) Int. Cl. : **B01J31/12 (2006.01)****C08G64/34 (2006.01)**

(30) 優先權：2020/01/08 日本

2020-001547

(71) 申請人：日商住友精化股份有限公司 (日本) SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.
(JP)

日本

(72) 發明人：中村陽一 NAKAMURA, YOICHI (JP)；前田宗輝 MAEDA, HIROKI (JP)

(74) 代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 15 頁

(54) 名稱

有機鋅觸媒

(57) 摘要

本發明提供在使二氧化碳與環氧化物反應以獲得聚碳酸伸烷酯時，控制聚碳酸伸烷酯之分子量的手段。更具體來說，本發明提供一種有機鋅觸媒，係使鋅化合物及脂肪族羧酸反應而得者，且該有機鋅觸媒之含水率為 10~10000ppm。



202135938

【發明摘要】

【中文發明名稱】

有機鋅觸媒

【中文】

本發明提供在使二氧化碳與環氧化物反應以獲得聚碳酸伸烷酯時，控制聚碳酸伸烷酯之分子量的手段。更具體來說，本發明提供一種有機鋅觸媒，係使鋅化合物及脂肪族羧酸反應而得者，且該有機鋅觸媒之含水率為10~10000ppm。

【指定代表圖】 (無)

【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】

有機鋅觸媒

【技術領域】

【0001】 本揭示涉及有機鋅觸媒及使用該觸媒之聚碳酸伸烷酯之製造方法等。又，本說明書中記載之所有文獻內容係納入本說明書中做參考。

【先前技術】

【0002】 作為可催化從二氧化碳與環氧化物獲得聚碳酸伸烷酯之反應的有機鋅觸媒，已揭示使用一種使鋅化合物、脂肪族二羧酸及脂肪族單羧酸反應而得之有機鋅化合物(專利文獻1及2)。

【0003】 又，亦揭示在從二氧化碳與環氧化物獲得聚碳酸伸烷酯之反應中，若該反應系統中包含水分，恐對獲得聚碳酸伸烷酯時的反應活性點帶來不良影響。並且亦揭示由於在鋅化合物、脂肪族二羧酸及脂肪族單羧酸之反應中會生成水，在為了作為有機鋅觸媒直接包含在該反應液中用以催化獲得聚碳酸伸烷酯之反應時，尤其從提高產率之觀點來看，宜在使用前事先藉由共沸等分離操作去除該等水分等(專利文獻1及2)。

【0004】 另一方面，亦揭示作為觸媒使用之有機鋅化合物完全乾燥時，不會顯示催化獲得聚碳酸伸烷酯之反應的活性或活性非常低(專利文獻3)。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】 專利文獻1：日本專利特開2007-302731號公報

專利文獻2：國際公開第2011/142259號

專利文獻3：國際公開第2011/107577號

【發明內容】

【0006】發明欲解決之課題

本案發明人等欲開發在使二氧化碳與環氧化物反應來獲得聚碳酸伸烷酯時控制聚碳酸伸烷酯之分子量的方法，而進行了研討。

【0007】用以解決課題之手段

本案發明人等發現催化從二氧化碳與環氧化物獲得聚碳酸伸烷酯之反應的特定有機鋅觸媒之水分含量，可能會與所得聚碳酸伸烷酯之分子量相關，並進一步反覆加以改良。

【0008】 另，雖然引用文獻3中記載當作為觸媒使用之有機鋅化合物完全乾燥時，不會顯示催化獲得聚碳酸伸烷酯之反應的活性或活性非常低，因此係在乾燥之有機鋅化合物中加入水後才用來作為觸媒，但其添加水分量頂多為2ppm左右。

【0009】本揭示包含譬如下項載述之主題。

項1.

一種有機鋅觸媒，係使鋅化合物及羧酸反應而得者，且該有機鋅觸媒之含水率為10~10000ppm。

項2.

如項1之有機鋅觸媒，其係使鋅化合物及二羧酸反應而得。

項3.

如項1之有機鋅觸媒，其係使鋅化合物、二羧酸及單羧酸反應而得。

項4.

如項2或3之有機鋅觸媒，其中二羧酸為碳數2~15之脂肪族二羧酸(宜為選自於由草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸及癸二酸所構成群組中之至少1種)。

項5.

如項3之有機鋅觸媒，其中二羧酸為碳數2~15之脂肪族二羧酸(宜為選自於由

草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸及癸二酸所構成群組中之至少1種)；且單羧酸為碳數1~15之脂肪族單羧酸(宜為選自於由甲酸、乙酸、丙酸及三氟乙酸所構成群組中之至少1種)。

項6.

如項1至5中任一項之有機鋅觸媒，其中鋅化合物為氧化鋅及/或氫氧化鋅。

項7.

如項1之有機鋅觸媒，其係至少使氧化鋅及戊二酸反應而得。

項8.

如項1至7中任一項之有機鋅觸媒，其係用以催化從二氧化碳與環氧化物獲得聚碳酸伸烷酯之反應者。

項9.

一種方法，其包含：在如項1至8中任一項之有機鋅觸媒存在下，使二氧化碳與環氧化物反應，而生成聚碳酸伸烷酯；並且

以所用之有機鋅觸媒之含水率作為指標來控制生成之聚碳酸伸烷酯的分子量。

【0010】發明效果

在使二氧化碳與環氧化物反應生成聚碳酸伸烷酯時，可控制所得之聚碳酸伸烷酯之分子量。

【圖式簡單說明】

【0011】圖1係將實施例1~6中實施之聚合的結果(有機鋅觸媒含水率與聚碳酸伸丙酯之分子量的關係)作為圖表來顯示。

【實施方式】

【0012】以下，進一步詳細說明本揭示所包含之各實施形態。本揭示較佳係包含特定之有機鋅觸媒及在該觸媒下進行之聚碳酸伸烷酯生成方法等，惟不

受限於該等，本揭示包含本說明書所揭示內容與熟知此項技藝之人士之所有見解。

【0013】 本揭示所包含之有機鋅觸媒係使鋅化合物及羧酸反應而獲得之有機鋅觸媒，且係含水率10~10000ppm之觸媒。以下有時會將本揭示所包含之該觸媒稱為「本揭示之有機鋅觸媒」或「本揭示之觸媒」。

【0014】 如上所述，本揭示之觸媒係使鋅化合物及脂肪族羧酸反應而獲得。換言之，本揭示之觸媒亦可稱為鋅化合物及脂肪族羧酸之反應物。

【0015】 該鋅化合物宜為無機鋅化合物。無機鋅化合物較佳可舉例如氧化鋅、硫酸鋅、氯酸鋅、硝酸鋅、乙酸鋅或氫氧化鋅，且以氧化鋅及氫氧化鋅較佳。鋅化合物可單獨使用1種或組合2種以上來使用。

【0016】 脂肪族羧酸宜至少使用脂肪族二羧酸。又，亦可使用脂肪族單羧酸及脂肪族三羧酸。脂肪族羧酸可單獨使用1種或組合2種以上來使用。其中，宜使用脂肪族二羧酸，或者使用脂肪族二羧酸及脂肪族單羧酸。又，使用脂肪族二羧酸及脂肪族單羧酸時，脂肪族單羧酸宜以相對於該脂肪族二羧酸之莫耳比率為0.0001~0.1左右或0.001~0.05左右的方式來使用。

【0017】 脂肪族二羧酸宜為碳數2~15(2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或15)之脂肪族二羧酸，更具體可舉例如草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸及癸二酸等。又，脂肪族單羧酸宜為碳數1~15(1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或15)之脂肪族單羧酸，更具體可舉例如甲酸、乙酸、丙酸及三氟乙酸等。脂肪族三羧酸宜為碳數3~15(3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或15)之脂肪族三羧酸，更具體可舉例如1,2,3-丙三甲酸(tricarballic acid)及3,3',3''-次氨基三丙酸等。在脂肪族羧酸之中，又以丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、甲酸、乙酸及丙酸尤佳。

【0018】 鋅化合物及脂肪族羧酸之使用比率，例如相對於鋅化合物1莫耳，

脂肪族羧酸宜為0.1~1.5莫耳左右，0.5~1.2莫耳左右較佳，0.8~1.0莫耳左右更佳。

【0019】 鋅化合物及脂肪族羧酸之反應可利用公知之反應，譬如可採用上述專利文獻1或2中記載之反應條件。又，更具體而言，例如反應溶劑並無特別限定，可使用各種有機溶劑。所述有機溶劑具體上可舉例如苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑、己烷、庚烷、環己烷等脂肪族烴系溶劑、二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷等鹵素系烴溶劑、甲醇、乙醇、異丙醇等醇系溶劑、二乙基醚、四氫呋喃、二噁烷等醚系溶劑、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶劑、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑及碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸仲丙酯等碳酸酯系溶劑、以及乙腈、二甲基甲醯胺、二甲亞砷、六甲基磷醯三胺等。其中，從順利進行反應之觀點來看，以苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑為佳。

【0020】 反應溶劑之使用量無特別限制，然從使反應順利進行之觀點及獲得僅配合使用量的效果之觀點來看，例如相對於鋅化合物100質量份宜為500~10000質量份。

【0021】 反應溫度並無特別限定，譬如宜為0~110°C，20~100°C較佳，50~80°C更佳。藉由反應溫度在0°C以上，反應可更有效率地進行。又，藉由反應溫度在110°C以下，更不易發生副反應，可抑制產率降低。反應時間會依反應溫度而不同故無法一概而論，惟例如為1~20小時。

【0022】 又，反應宜在非活性氣體(例如氮)環境下進行。

【0023】 並非有特別限制，然作為本揭示觸媒之特佳之一形態，可舉至少使氧化鋅及戊二酸反應而得之有機鋅觸媒。該有機鋅觸媒較佳包含譬如僅使氧化鋅作為鋅化合物反應而成者、及僅使戊二酸作為脂肪族羧酸反應而成者、或者是僅使氧化鋅及戊二酸反應而成者。

【0024】 如前所述，本揭示觸媒之含水率為10~10000ppm。該範圍之下限例如亦可為20、30、40、50、60、70、80、90或100ppm。並且，該範圍之上限

例如亦可為9000、8000、7000、6000、5000、4000、3000、2000或1800ppm。譬如該範圍宜為10~5000ppm，較佳為20~3000ppm。

另，該含水率係使觸媒中之水分汽化且利用卡費雪法測定該水分而得之值。為了觸媒中之水分汽化，可使用水分汽化裝置(例如平沼產業製，製品名「EV-6」)。又，在利用卡費雪法所行之測定中，可使用卡費雪水分計(例如平沼產業製，製品名「AQ-300」)。

【0025】 本揭示之觸媒適合用來催化從二氧化碳與環氧化物獲得聚碳酸伸烷酯之反應(共聚反應)。另，本揭示較佳亦包含在本揭示之觸媒下，使二氧化碳與環氧化物反應(共聚反應)來製造聚碳酸伸烷酯的方法。

【0026】 環氧化物並無特別限定，可舉例如氧化乙烯、氧化丙烯、1-氧化丁烯、2-氧化丁烯、氧化異丁烯、1-氧化戊烯、2-氧化戊烯、1-氧化己烯、1-氧化辛烯、1-氧化癸烯、氧化環戊烯、氧化環己烯、氧化苯乙烯、乙烯基氧化環己烷、3-苯基氧化丙烯、3,3,3-三氟氧化丙烯、3-萘基氧化丙烯、3-苯氧基氧化丙烯、3-萘氧基氧化丙烯、丁二烯單氧化物、烯丙基環氧丙基醚、3-乙氧基氧基氧化丙烯及3-三甲基矽氧基氧化丙烯等。其中，從具有高反應性之觀點來看，以氧化乙烯及氧化丙烯為佳。該等環氧化物可分別單獨使用，亦可將2種以上組合來使用。

【0027】 二氧化碳之使用壓力無特別限定，通常宜為0.1~20MPa，0.1~10MPa較佳，0.1~5MPa更佳。二氧化碳可整批供給，亦可間歇地或連續地供給。

【0028】 前述有機鋅觸媒之使用量例如相對於環氧化物100質量份宜為0.001~50質量份，0.01~40質量份較佳，0.1~30質量份更佳。

【0029】 用於前述共聚反應之溶劑並無特別限定，可使用各種有機溶劑。所述有機溶劑具體上可舉例如戊烷、己烷、辛烷、癸烷、環己烷等脂肪族烴系溶劑；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑；二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、

氯苯、溴苯等鹵化烴系溶劑；乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯等酯系溶劑；四氫呋喃、1,4-二噁烷等醚溶劑；碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸仲丙酯等碳酸酯類系溶劑等。

【0030】 前述溶劑之使用量無特別限制，然從使反應順利進行之觀點及獲得僅配合使用量的效果之觀點來看，例如相對於環氧化物100質量份宜為100~10000質量份。又，亦可不使用溶劑。

【0031】 另，該聚碳酸伸烷酯之製造方法係依該等使用之溶劑種類及使用量不同而呈溶液聚合及沉澱聚合等不同的聚合形態，然不論為何種聚合形態，共聚反應皆無問題地進行，其等之反應效率非常高。

【0032】 該共聚反應之反應溫度並無特別限定，譬如宜為20~100°C，較佳為40~80°C。反應時間會依反應溫度而不同故無法一概而論，惟例如為2~40小時。

【0033】 前述有機鋅觸媒、二氧化碳及環氧化物之混合方法並無特別限定，但基於易於混合的程度，而有例如在混合前述有機鋅觸媒與環氧化物後添加二氧化碳之方法。

【0034】 又，以所述方式獲得之聚碳酸伸烷酯譬如可藉由過濾或使用稀酸水溶液或稀鹼水溶液之洗淨將觸媒等去除後，視需求將其再沉澱，然後使用減壓乾燥法等進行乾燥而單離。

【0035】 另外，本揭示較佳亦包含一種方法，該方法包含：在前述有機鋅觸媒存在下，使二氧化碳與環氧化物反應，而生成聚碳酸伸烷酯；並且，以所之前述有機鋅觸媒之含水率作為指標來控制生成之聚碳酸伸烷酯的分子量。

【0036】 本案發明人等發現在前述有機鋅觸媒存在下，使二氧化碳與環氧化物反應，以生成聚碳酸伸烷酯時，若該有機鋅觸媒之含水率為10~10000ppm(宜為譬如10~5000ppm，較佳為譬如20~3000ppm)之範圍，則該含水率與所得之聚碳酸伸烷酯之分子量存在相關關係。

【0037】 因此，可藉由調整前述有機鋅觸媒之含水率來控制所製造之聚碳酸伸丙酯之分子量。又，前述有機鋅觸媒之含水率可藉由調節乾燥處理(例如調節乾燥處理時間)來適當調整。

【0038】 在該方法中，例如所製造之聚碳酸伸丙酯之分子量為10000~40000左右(較佳為20000~35000左右)時，尤其會與前述有機鋅觸媒之含水率強烈相關，因此在製造該範圍之分子量之聚碳酸伸丙酯時尤宜使用該方法。

【0039】 另，本說明書中所謂的「含有」亦包含「本質上由...構成」及「由...構成」(The term "comprising" includes "consisting essentially of" and "consisting of.")。且，本揭示包含本說明書中所說明之構成要件的所有任意組合。

【0040】 又，針對上述本揭示之各實施形態說明的各種特性(性質、結構、功能等)，在用於特定本揭示包含之主題時可任意組合。亦即，本揭示包含所有由本說明書中記載之可組合的各特性之一切組合所構成的主題。

【0041】 [實施例]

以下，顯示案例來更具體說明本揭示之實施形態，惟本揭示之實施形態不限於下述案例。

【0042】 各分析係利用以下方法進行。

<測定鋅觸媒之含水率>

針對實施例及製造例所記載之鋅觸媒之含水率，係使用水分汽化裝置(平沼產業製，製品名「EV-6」)及卡費雪水分計(平沼產業製，製品名「AQ-300」)進行測定。具體來說係量取鋅觸媒0.5g且將其導入至水分汽化裝置，並將汽化後的水分導入卡費雪水分計。減去僅將槽導入水分汽化裝置而得之測定值(對照測定值)，算出鋅觸媒內的含水率。

【0043】 水分計分析條件

- 產生液：Sigma-Aldrich製「HYDRANAL Coulomat AK」

- 相對極液：Sigma-Aldrich製「HYDRANAL Coulomat CG-K」
- 水分汽化裝置溫度：120°C
- 等待時間：5分鐘
- 分析時間：30分鐘

【0044】 <測定聚碳酸仲烷酯之分子量>

各實施例及製造例所記載之聚碳酸仲烷酯之重量平均分子量係使用凝膠滲透層析測定裝置(Waters製，製品名「waters2695」Separation Module)，以下述條件測定出之標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量。試樣設為聚合物濃度0.3質量%之N,N-二甲基甲醯胺溶液，將其導入至測定裝置。

【0045】 GPC測定條件

- 管柱：依序連接昭和電工製之「Shodex OHpak SB-804 HQ」、
「Shodex OHpak SB-805」者
- 管柱溫度：40°C
- 展開溶劑：5mmol/L LiBr-N,N-二甲基甲醯胺溶液
- 流速：1.0mL/分鐘
- 檢測器：示差折射計
- 標準試料：聚苯乙烯

【0046】 [實施例1] 製造有機鋅觸媒

於備有冷卻管、溫度計及攪拌機之1.5L容量之可分離式燒瓶中饋入氧化鋅81g(1.00mol)、戊二酸132g(1.00mol)及甲苯1000g。接著，在氮氣環境下升溫至60°C，且在該溫度下攪拌8小時使其反應。之後，冷卻至室溫，進行抽氣過濾而獲得鋅觸媒310g(含水率20000ppm，以下記載為未乾燥鋅觸媒)。

將該未乾燥鋅觸媒50g在90°C且7.5mmHg下乾燥1小時，藉此取得含水率1108ppm之鋅觸媒30g。

接著，將具備攪拌機、氣體導入管及溫度計之1L容量之高壓釜的系統內預先取代成氮氣環境後，饋入上述鋅觸媒10g(0.05mol)、乙酸乙酯500g及氧化丙烯58g(1.00mol)。升溫至60°C且充填二氧化碳直到反應系統內成為1.0MPa為止，一邊補充消耗之二氧化碳一邊進行12小時聚合反應。之後，使高壓釜冷卻洩壓，獲得白色聚合物之乙酸乙酯漿料。將其過濾並減壓乾燥而獲得聚碳酸伸丙酯80g(產率78%，分子量Mw277000)。

【0047】 [實施例2]

使實施例1之未乾燥鋅觸媒50g在90°C且7.5mmHg下乾燥2小時，藉此取得含水率696ppm之觸媒29g。使用該觸媒，以與實施例1同樣操作進行聚合而獲得聚碳酸伸丙酯84g(產率82%，分子量Mw261000)。

【0048】 [實施例3]

將實施例1之未乾燥鋅觸媒50g在90°C且7.5mmHg下乾燥4小時，藉此取得含水率513ppm之觸媒30g。使用該觸媒，以與實施例1同樣操作進行聚合而獲得聚碳酸伸丙酯86g(產率84%，分子量Mw251000)。

【0049】 [實施例4]

將實施例1之未乾燥鋅觸媒50g在90°C且7.5mmHg下乾燥8小時，藉此取得含水率408ppm之觸媒29g。使用該觸媒，以與實施例1同樣操作進行聚合而獲得聚碳酸伸丙酯88g(產率86%，分子量Mw248000)。

【0050】 [實施例5]

將實施例1之未乾燥鋅觸媒50g在70°C且7.5mmHg下乾燥4小時，藉此取得含水率1600ppm之觸媒30g。使用該觸媒，以與實施例1同樣操作進行聚合而獲得聚碳酸伸丙酯83g(產率81%，分子量Mw312000)。

【0051】 [實施例6]

將實施例1之未乾燥鋅觸媒50g在120°C且7.5mmHg下乾燥4小時，藉此取得

含水率71ppm之觸媒29g。使用該觸媒，以與實施例1同樣操作進行聚合而獲得聚碳酸伸丙酯83g(產率81%，分子量Mw220000)。

【0052】 將實施例1~6中實施之聚合的結果(鋅觸媒含水率、聚碳酸伸丙酯之分子量及聚碳酸伸丙酯產率)彙整於以下表1。表1之聚合物表示聚碳酸伸丙酯。又，將有機鋅觸媒含水率與聚碳酸伸丙酯之分子量的關係作為圖表顯示於圖1。

【0053】 [表1]

	鋅觸媒含水率	聚碳酸伸丙酯 之分子量Mw	聚合物產率
	[ppm]	[-]	[%]
實施例 1	1108	277000	78
實施例 2	696	261000	82
實施例 3	513	251000	84
實施例 4	408	248000	86
實施例 5	1600	312000	81
實施例 6	71	220000	81

【0054】 從該結果可觀察到觸媒中所含之含水率若變高，聚合物之分子量亦變高之傾向。通常，反應系統中之含水率若變多，分子量會變小，但組入觸媒之水則為相反傾向。並且可知只要利用該點，便能藉由控制觸媒之含水率來控制聚合時聚合物之分子量。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種有機鋅觸媒，係使鋅化合物及脂肪族羧酸反應而得者，
且

該有機鋅觸媒之含水率為10~10000ppm。

【請求項2】 如請求項1之有機鋅觸媒，其係使鋅化合物及脂肪族二羧酸反應而得。

【請求項3】 如請求項1之有機鋅觸媒，其係使鋅化合物、脂肪族二羧酸及脂肪族單羧酸反應而得。

【請求項4】 如請求項2或3之有機鋅觸媒，其中脂肪族二羧酸為碳數2~15之脂肪族二羧酸。

【請求項5】 如請求項3之有機鋅觸媒，其中脂肪族二羧酸為碳數2~15之脂肪族二羧酸；且

脂肪族單羧酸為碳數1~15之脂肪族單羧酸。

【請求項6】 如請求項1至5中任一項之有機鋅觸媒，其中鋅化合物為氧化鋅及/或氫氧化鋅。

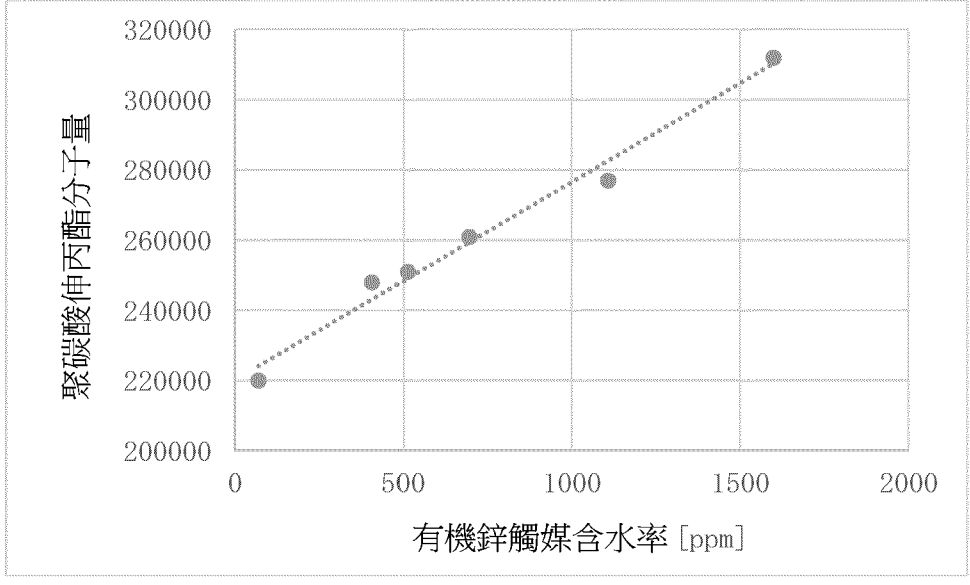
【請求項7】 如請求項1之有機鋅觸媒，其係至少使氧化鋅及戊二酸反應而得。

【請求項8】 如請求項1至7中任一項之有機鋅觸媒，其係用以催化從二氧化碳與環氧化物獲得聚碳酸伸烷酯之反應者。

【請求項9】 一種方法，其包含：在如請求項1至8中任一項之有機鋅觸媒存在下，使二氧化碳與環氧化物反應，而生成聚碳酸伸烷酯；並且

以所用之有機鋅觸媒之含水率作為指標來控制生成之聚碳酸伸烷酯的分子量。

【發明圖式】



【圖1】