



(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 201605818 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：104119536 (22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 17 日

(51)Int. Cl. : C07D307/08 (2006.01) C07D307/06 (2006.01)
C08G65/20 (2006.01)

(30)優先權：2014/06/17 日本 2014-124326
2014/06/30 日本 2014-134714
2014/07/02 日本 2014-137186
2015/03/20 日本 2015-058286

(71)申請人：三菱化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：山下亮 YAMASHITA, RYO (JP)；谷口貴紀 TANIGUCHI, TAKANORI (JP)；長濱
壽史 NAGAHAMA, HISASHI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

四氫呋喃化合物之精製方法

(57)摘要

本發明提供一種於工業上有利之四氫呋喃化合物之精製方法，其可較 2-羥基四氫呋喃更容易地分離去除四氫呋喃中之 2,3-二氫呋喃，且藉由轉化為即便進行濃縮亦不會變回 2,3-二氫呋喃之不可逆成分，而可降低精製負荷，並且該四氫呋喃化合物成為色相優異之聚醚多元醇之製造原料。本發明係關於一種四氫呋喃化合物之精製方法，其係使含有 2,3-二氫呋喃之原料四氫呋喃化合物與酸觸媒接觸而使 2,3-二氫呋喃轉化為高沸點化合物後，藉由蒸餾進行分離者，其特徵在於：原料四氫呋喃化合物中之水分量或反應器內液相中之水分量為 4900wtppm 以下；一種精製四氫呋喃之製造方法，其係於含有 2,3-二氫呋喃之原料四氫呋喃化合物中添加含羥基化合物，於酸觸媒之存在下使 2,3-二氫呋喃轉化為高沸點化合物後，藉由蒸餾將四氫呋喃化合物與高沸點化合物分離；及一種聚醚多元醇之製造方法，其特徵在於：對藉由該方法所獲得之四氫呋喃化合物進行開環聚合反應。

發明摘要

※ 申請案號：104119536

※ 申請日：104/06/17

※IPC 分類：

C07D307/08(2006.01)
C07D307/06(2006.01)
C08G65/20(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

四氫呋喃化合物之精製方法

【中文】

本發明提供一種於工業上有利之四氫呋喃化合物之精製方法，其可較 2-羥基四氫呋喃更容易地分離去除四氫呋喃中之 2,3-二氫呋喃，且藉由轉化為即便進行濃縮亦不會變回 2,3-二氫呋喃之不可逆成分，而可降低精製負荷，並且該四氫呋喃化合物成為色相優異之聚醚多元醇之製造原料。本發明係關於一種四氫呋喃化合物之精製方法，其係使含有 2,3-二氫呋喃之原料四氫呋喃化合物與酸觸媒接觸而使 2,3-二氫呋喃轉化為高沸點化合物後，藉由蒸餾進行分離者，其特徵在於：原料四氫呋喃化合物中之水分量或反應器內液相中之水分量為 4900 wtpm 以下；一種精製四氫呋喃之製造方法，其係於含有 2,3-二氫呋喃之原料四氫呋喃化合物中添加含羥基化合物，於酸觸媒之存在下使 2,3-二氫呋喃轉化為高沸點化合物後，藉由蒸餾將四氫呋喃化合物與高沸點化合物分離；及一種聚醚多元醇之製造方法，其特徵在於：對藉由該方法所獲得之四氫呋喃化合物進行開環聚合反應。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

四氫呋喃化合物之精製方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種四氫呋喃化合物之精製方法。更詳細而言係關於一種使用酸觸媒使原料四氫呋喃化合物中所含有之2,3-二氫呋喃轉化為容易蒸餾分離之高沸點化合物而將其分離之方法。又，關於一種使用藉由該方法所獲得之四氫呋喃化合物作為原料之聚醚多元醇之製造方法。

【先前技術】

【0002】先前，四氫呋喃(以下有時簡稱為「THF」)作為如下化合物而被人熟知：除用作各種有機化合物之溶劑以外，亦作為聚四亞甲基醚二醇(以下有時簡稱為「PTMG」)等聚醚多元醇之原料單體有用。

【0003】作為 THF 等環狀醚之工業製法有各種製法。其中，多使用藉由對二羥基化合物進行脫水環化反應而製造環狀醚之方法。又，亦可列舉對由 1,4-丁二醇(以下有時簡稱為「1,4BG」)與對苯二甲酸製造聚對苯二甲酸丁二酯(以下有時簡稱為「PBT」)時所副產之 THF 進行精製之方法。於藉由該等方法所獲得之 THF 中，雖亦取決於其製法，但有含有 2,3-二氫呋喃(以下有時簡稱為「2,3DHF」)等雜質之情形。若於 THF 中存在 2,3DHF，則所獲得之 PTMG 會發生酸值上升或色相變差，因此存在作為工業原料之價值明顯降低之問題。

【0004】 因此，較佳為藉由某些方法去除該成分，但 2,3DHF(沸點 55°C)由於沸點接近 THF(沸點 66°C)，故而藉由通常之蒸餾等進行分離時需要昂貴設備與大量熱量。因此，作為該成分之去除方法，提出有如下方法：利用貴金屬觸媒進行氫化之方法(專利文獻 1)；於相當量之水之存在下與陽離子交換樹脂接觸而使 2,3DHF 轉化為 2-羥基四氫呋喃(以下有時簡稱為「OTF」)後，進行氫化反應而將 2,3DHF 分離去除之方法(專利文獻 2)；與磺酸或離子交換樹脂接觸，使 2,3DHF 轉化為羥基四氫呋喃或源自二氫呋喃之縮合物，並分離去除之方法(專利文獻 3)等。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

專利文獻 1：日本專利特開昭 61-200979 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2003-89694 號公報

專利文獻 3：國際公開第 99/16762 號

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0006】 然而，關於專利文獻 1 中所記載之方法，就使用氫之方面、貴金屬觸媒較昂貴之方面等而言，由於耗費大量確保安全之設備或觸媒維持成本，故而難謂工業上充分有利之方法。

【0007】 又，專利文獻 2 中所記載之方法於兼顧預先含有大量水之 THF 之脫水處理與 2,3DHF 之去除之情形時有效。但是，於去除存在於水分較少之 THF 中之 2,3DHF 之情形時，就脫水所需之蒸餾塔等設備費用、或分離之熱量之觀點而言，添加分離負荷較大之

水難謂工業上有效之手段。又，由於必須進行氫化步驟，故而亦存在與上述相同之問題。

【0008】關於專利文獻 3 中所記載之方法，由於藉由礦酸中之含有水分、或與原料 THF 一併添加之水分而生成大量 OTF，除此以外，於使用礦酸之情形時亦需要利用鹼成分之中和步驟，故而製程繁雜化而難謂工業上有效之手段。

【0009】又，根據本發明者等之研究判明，即便如上述專利文獻 2 或 3 般使 2,3DHF 轉化為 OTF，亦難以藉由蒸餾將 OTF 與 THF 完全分離。又，判明存在如下問題：由於自 2,3DHF 向 OTF 之轉化反應為可逆反應，故而於水分較少之蒸餾塔之塔底部等所濃縮之 OTF 會再轉化為 2,3DHF，而含有於精製 THF 中。

【0010】本發明係鑒於上述情況而完成者，其目的在於提供一種可將四氫呋喃化合物中之 2,3DHF 容易地分離去除之於工業上有利之精製方法。又，提供一種可藉由使四氫呋喃化合物中之 2,3DHF 轉化為即便於蒸餾塔之塔底液中被濃縮亦不會變回 2,3DHF 之不可逆成分而降低四氫呋喃化合物之精製負荷的於工業上有利之精製方法。

【0011】進而，根據本發明者等之研究判明，使用 1,4-丁二醇作為原料之一而製造聚酯時與水一併副產之 THF 雖然可以廉價取得，但大量含有 2,3DHF，若直接用於聚醚多元醇之製造原料，則存在所獲得之聚醚多元醇發生著色之問題。

本發明係鑒於上述情況而完成者，其目的在於提供一種精製負荷較少地製造成為色相優異之聚醚多元醇之原料之 THF 的方法。

(解決問題之技術手段)

【0012】本發明者等為了解決上述問題進行了努力研究，結果發現：若對成為原料之 THF 中所含有之水分濃度、或反應器內液相中之水分濃度進行控制並與酸觸媒接觸，則可抑制藉由 2,3DHF 與水之反應所生成之 OTF，並且使 2,3DHF 轉化為可與 THF 容易地分離之高沸點化合物。又，發現若於成為原料之 THF 中添加含羥基化合物並與酸觸媒接觸，則可使 2,3DHF 轉化為可與 THF 容易地分離之高沸點化合物。進而，發現藉由使用利用該方法將 2,3DHF 分離去除後之 THF 作為原料，可獲得色相尤其優異之聚醚多元醇。本發明係基於該等見解而完成者。

【0013】即，本發明之主旨在於以下[1]~[21]。

[1]一種精製四氫呋喃之製造方法，其係使含有 2,3-二氫呋喃之原料四氫呋喃化合物與酸觸媒接觸而使 2,3-二氫呋喃轉化為高沸點化合物後，藉由蒸餾將四氫呋喃化合物與高沸點化合物分離者；其中原料四氫呋喃化合物中之水分量為 4900 wtpm 以下。

[2]一種精製四氫呋喃之製造方法，其係使含有 2,3-二氫呋喃之原料四氫呋喃化合物與酸觸媒接觸而使 2,3-二氫呋喃轉化為高沸點化合物後，藉由蒸餾將四氫呋喃化合物與高沸點化合物分離者；其中反應器內液相中之水分量為 4900 wtpm 以下。

[3]一種精製四氫呋喃之製造方法，其係於含有 2,3-二氫呋喃之原料四氫呋喃化合物中添加含羥基化合物，於酸觸媒之存在下使 2,3-二氫呋喃轉化為高沸點化合物後，藉由蒸餾將四氫呋喃化合物與高沸點化合物分離。

[4]如[2]或[3]之精製四氫呋喃之製造方法，其中，原料四氫呋喃化合物中之水分量為 4900 wtpm 以下。

[5]如[1]、[3]、[4]中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，反應器內液相中之水分濃度為 4900 wtpm 以下。

[6]如[1]至[5]中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，高沸點化合物之分子量為 100 以上。

[7]如[1]、[2]、[4]至[6]中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，高沸點化合物為 2,3-二氫呋喃縮合物。

[8]如[1]至[7]中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，原料四氫呋喃化合物中之 2,3-二氫呋喃濃度為 10 wtpm 以上且 5000 wtpm 以下。

[9]如[1]至[8]中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，原料四氫呋喃化合物係使用 1,4-丁二醇作為原料之一的聚酯製造步驟中所副產者。

[10]如[1]至[9]中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，精製四氫呋喃化合物中之 2-羥基四氫呋喃濃度為 800 wtpm 以下。

[11]如[1]至[10]中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，酸觸媒為固體酸觸媒。

[12]如[11]之精製四氫呋喃之製造方法，其中，固體酸觸媒為酸性陽離子交換樹脂。

[13]如[3]至[12]中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，含羥基化合物之添加量相對於 2,3-二氫呋喃以莫耳比計為 0.2 以上且 10 以下。

[14]如[3]至[13]中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，含羥基化合物為碳數 2~12 之脂肪族醇或具有脂環式結構之醇。

[15]如[3]至[14]中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，

高沸點化合物為烷氧基化合物。

[16]如[3]至[15]中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，含羥基化合物為具有 2 個以上羥基之化合物。

[17]如[16]之精製四氫呋喃之製造方法，其中，具有 2 個以上羥基之化合物為 1,4-丁二醇或聚四亞甲基醚二醇。

[18]如[16]或[17]之精製四氫呋喃之製造方法，其中，具有 2 個以上羥基之化合物係於製造聚四亞甲基醚二醇時副產而獲得之二聚物～六聚物之聚四亞甲基醚二醇。

[19]如[1]至[18]中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，利用蒸餾之分離所使用之蒸發罐或蒸餾塔之理論段數為 0 段以上且 100 段以下。

[20]如[1]至[19]中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，藉由利用蒸餾之分離而回收之餾出液之比率相對於原料四氫呋喃化合物之供給量為 80 wt%以上。

[21]一種聚醚多元醇之製造方法，其係對藉由如[1]至[20]中任一項之製造方法所獲得之精製四氫呋喃於開環聚合反應觸媒之存在下進行開環聚合反應。

(對照先前技術之功效)

【0014】 根據本發明，可藉由簡便之方法有效地去除四氫呋喃化合物中之 2,3DHF，並且可有效率地獲得高純度之四氫呋喃化合物。

【0015】 進而，根據本發明，可藉由簡便之方法自使用 1,4-丁二醇作為原料之一而製造聚酯時所副產之含 2,3DHF 之四氫呋喃化合物中有效地去除 2,3DHF，並且可藉由將精製後之四氫呋喃化合

物用於原料而製造著色較少之聚醚多元醇。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0016】 以下，對本發明之實施形態進行進一步詳細說明，但以下之說明為本發明之實施樣態之一例，本發明並不受該等內容所限定，可於其主旨之範圍內進行各種變形而實施。

【0017】 本發明之第一發明係一種四氫呋喃化合物之精製方法，其係使含有 2,3-二氫呋喃之成為原料之四氫呋喃化合物(以下有時簡稱為「原料四氫呋喃化合物」)與酸觸媒接觸而使 2,3-二氫呋喃轉化為高沸點化合物後，藉由蒸餾進行分離者，其特徵在於：原料四氫呋喃化合物中之水分量為 4900 wtpm 以下。

【0018】 本發明之第二發明係一種四氫呋喃化合物之精製方法，其係使含有 2,3-二氫呋喃之原料四氫呋喃化合物與酸觸媒接觸而使 2,3-二氫呋喃轉化為高沸點化合物後，藉由蒸餾進行分離者，其特徵在於：反應器內液相中之水分量為 4900 wtpm 以下。

【0019】 本發明之第三發明係一種四氫呋喃化合物之精製方法，其特徵在於：於原料四氫呋喃化合物中添加含羥基化合物，於酸觸媒之存在下使 2,3-二氫呋喃轉化為高沸點化合物後，藉由蒸餾進行分離。

【0020】 再者，本發明之精製方法係可有效率地獲得高品質之四氫呋喃化合物之方法，與四氫呋喃化合物之製造方法為相同含義。

【0021】

<原料四氫呋喃化合物>

於本發明中，所謂四氫呋喃化合物意指四氫呋喃與其衍生物。作為四氫呋喃衍生物，例如可列舉四氫呋喃之氫原子被取代為甲基、乙基、丙基等烷基之化合物。更具體而言，例如可列舉：2-甲基四氫呋喃、3-甲基四氫呋喃、2,5-二甲基四氫呋喃等。

【0022】 本發明之原料四氫呋喃化合物中之四氫呋喃之含量並無特別限定，通常為 10 質量%以上，較佳為 50 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，進而較佳為 95 質量%以上，尤佳為 98 質量%以上。

【0023】 2,3-二氫呋喃一般係四氫呋喃藉由熱或紫外線發生轉化而生成，因此有原料四氫呋喃化合物中所含有之四氫呋喃之比率越高，越容易獲得本發明之效果之傾向。

【0024】 於本發明中，作為原料四氫呋喃化合物，只要為含有 2,3DHF 者，則無特別限定，可使用藉由化學法所獲得者、組合生物法與化學法所獲得者、於化學製造步驟中所副產者等中之任一者。

【0025】 更具體而言，例如可列舉：藉由對利用瑞普法、丙烯法、丁烷法、丁二烯法、源自生質資源之醱酵之製造法所獲得之 1,4BG 進行脫水環化而獲得之 THF；由源自生質資源之糠醛所獲得之 THF；或於以 1,4BG 為原料而製造聚酯之步驟(例如由 1,4BG 與對苯二甲酸製造 PBT 之步驟、由 1,4BG 與琥珀酸製造聚琥珀酸丁二酯之步驟等)中藉由 1,4BG 之脫水環化反應而與水一併副產之 THF 等。該等方法係其本身屬已知之普遍被使用者。又，四氫呋喃衍生物亦可藉由已知方法而獲得。例如 3-甲基四氫呋喃可藉由 2-

甲基-1,4-丁二醇之脫水環化而獲得。

【0026】其中，於製造 PBT 之步驟中所副產之 THF 化合物(以下有時簡稱為「PBT 副產 THF 化合物」)雖然與藉由其他方法所獲得之 THF 化合物相比較廉價，但有於四氫呋喃中大量含有 2,3DHF 等雜質之傾向，若直接用於聚醚多元醇之製造原料，則存在所獲得之聚醚多元醇發生著色之問題。因此，於本發明中，尤佳為以該 THF 作為原料而實施上述精製方法，並使用所獲得之高純度之 THF 作為聚醚多元醇之製造原料。

【0027】於本發明中，原料 THF 化合物中之 2,3DHF 濃度較佳為 5000 wtpm 以下，更佳為 3000 wtpm 以下，進而較佳為 1000 wtpm 以下。下限並無特別限定，較佳為 10 wtpm 以上，更佳為 300 ppm 以上，進而較佳為 500 ppm 以上。

【0028】於原料 THF 化合物中之 2,3DHF 濃度較低之情形時，所製造之聚醚多元醇不易發生著色，因此使用本發明之方法去除 2,3DHF 之必要性較低，若 2,3DHF 濃度過高，則將 2,3DHF 轉化為可與四氫呋喃化合物容易地分離之高沸點化合物時(以下有時簡稱為「高沸化」)所需之酸觸媒之量變多，或酸觸媒之壽命變短，因此設備費用變得極大，有於工業上欠佳之傾向。

【0029】於本發明之第一發明中，原料 THF 化合物中之水分濃度為 4900 wtpm 以下，較佳為 3000 wtpm 以下，進而較佳為 1500 wtpm 以下，更佳為 500 wtpm 以下。下限並無特別限定，較佳為 10 wtpm 以上，更佳為 50 wtpm 以上。

【0030】於本發明之第二發明及第三發明中，原料 THF 化合物中之水分濃度較佳為 4900 wtpm 以下，更佳為 3000 wtpm 以

下，進而較佳為 1500 wtpm 以下，尤佳為 500 wtpm 以下。下限並無特別限定，較佳為 10 wtpm 以上，更佳為 50 wtpm 以上。

【0031】 若原料 THF 化合物中之水分濃度過高，則存在如下問題：於常壓蒸餾時，因共沸限制無法僅去除水分而包含於精製 THF 中，從而抑制製造聚醚多元醇時之聚合反應。又，由於原料四氫呋喃化合物中之水分濃度越高，2,3DHF 之水解反應越佔優勢，故而會於反應器中大量生成 OTF。原料四氫呋喃化合物中之水分濃度之下限並無特別限定，即便完全無水亦無妨，但進行脫水至未滿 10 wtpm 之情況就費用、勞力之方面而言於工業上欠佳。

【0032】 此處，於向原料 THF 化合物中添加含羥基化合物之情形時，含羥基化合物有時含有水。於該情形時，添加含羥基化合物後之原料 THF 化合物中之水分濃度係以與上述相同之方式計算。

【0033】 此處，原料 THF 化合物中之 2,3DHF 之沸點為 55°C，與 THF 之沸點(66°C)接近，而難以藉由蒸餾進行分離去除。2,3DHF 會於聚醚多元醇之製造步驟中容易地發生開環聚縮合，而轉化為使聚醚多元醇之色相變差之高沸點化合物。

【0034】 因此，有效的是預先使含有 2,3DHF 之原料 THF 化合物與酸觸媒接觸，而使 2,3DHF 轉化為可與四氫呋喃化合物容易地分離之高沸點化合物，藉由蒸餾等簡便方法將四氫呋喃化合物與高沸點化合物分離去除。

【0035】 又，亦有效的是藉由預先於酸觸媒之存在下向含有 2,3DHF 之原料 THF 化合物中添加含羥基化合物進行加成，而將 2,3DHF 轉化為可與四氫呋喃化合物容易地分離之高沸點化合物，藉由蒸餾等簡便方法將四氫呋喃化合物與高沸點化合物分離去除。

【0036】本發明之第三發明中所使用之含羥基化合物之種類並無特別限制，例如可列舉醇化合物及具有 2 個以上羥基之化合物(以下亦稱為二醇成分)。

【0037】醇化合物並無特別限制，例如可列舉脂肪族醇、具有脂環式結構之醇、具有羥基之芳香族化合物等。具體而言，例如可列舉：乙醇、丙醇、丁醇、丁烯醇、庚醇、己醇、己烯醇、環己醇、庚醇、癸醇、十二烷醇等碳數 2~12 之脂肪族醇或具有脂環式結構之醇、苯酚等具有羥基之芳香族化合物等。

【0038】於該等中，較佳為碳數 2~12 之脂肪族醇或具有脂環式結構之醇，更佳為所獲得之高沸點化合物藉由蒸餾而容易與 THF 分離之丁醇、己醇、十二烷醇等碳數 4~12 之脂肪族醇。

【0039】二醇成分只要為具有 2 個以上羥基之化合物，則無特別限制，較佳為 2 個羥基鍵結於 2 個不同碳上之脂肪族或脂環式化合物。具體而言，例如可列舉：乙二醇、丙二醇、丁炔二醇、丁烯二醇、丁二醇、戊炔二醇、戊烯二醇、戊二醇、己炔二醇、己烯二醇、己二醇、環己二醇、庚炔二醇、庚烯二醇、庚二醇、辛炔二醇、辛烯二醇、辛二醇、壬炔二醇、壬烯二醇、壬二醇、癸二醇、十一烷二醇、十二烷二醇等碳數 2~12 之脂肪族或脂環式化合物、聚醚多元醇等。作為聚醚多元醇，可較佳地使用聚四亞甲基醚二醇、聚三亞甲基醚二醇等。

【0040】於該等中，更佳為 1,4-丁二醇、二聚物~六聚物之聚醚多元醇，進而較佳為 1,4-丁二醇、二聚物~六聚物之聚四亞甲基醚二醇。

【0041】該等含羥基化合物可單獨使用，亦可以任意種類與比

率之組合使用數種。

【0042】關於含羥基化合物之添加量，相對於原料 THF 化合物中之 2,3DHF 量，以莫耳比計較佳為 0.2 以上，更佳為 0.3 以上，進而較佳為 0.5 以上，又，上限較佳為 10 以下，更佳為 5 以下，進而較佳為 3 以下，尤佳為 2 以下。再者，所添加之含羥基化合物於分子量不同之化合物混合存在之情形時，可以其平均分子量作為基準。若該莫耳比過低，則不易發生高沸化而難以處理。又，若過高，則所添加之含羥基化合物之成本變高，並且將未反應之含羥基化合物自反應液中去除時之蒸餾負荷變高，就熱量之觀點而言欠佳。

【0043】本發明中將原料 THF 化合物中之 2,3DHF 轉化為高沸點化合物之詳細機制並不明確，以下揭示假說。

【0044】認為藉由使 2,3DHF 與含羥基化合物於酸觸媒之存在下進行反應，而產生 2,3DHF 與羥基之加成反應或縮合反應，從而轉化為與 THF 相比高沸點之化合物。由於自該等 2,3DHF 所轉化之高沸點化合物之沸點高於 THF 之沸點，故而可藉由蒸餾而容易地分離。

【0045】認為於作為含羥基化合物使醇化合物於酸觸媒之存在下與 2,3DHF 反應之情形時，會產生烷氧基四氫呋喃作為高沸點化合物。作為例子，認為於向含有 2,3DHF 之 THF 化合物中添加甲醇進行加成之情形時，獲得甲氧基四氫呋喃(沸點 112°C)作為所獲得之高沸點化合物，於向 THF 化合物中添加乙醇進行加成之情形時，獲得乙氧基四氫呋喃(沸點 171°C)作為所獲得之高沸點化合物。

【0046】又，認為於作為含羥基化合物使二醇成分於酸觸媒之存在下與 2,3DHF 反應之情形時，會產生縮醛化合物作為高沸點化

合物。作為例子，認為於使 2,3DHF 與 1,4-丁二醇於酸觸媒之存在下進行反應之情形時，獲得加成有 1,4-丁二醇結構或 1,4-丁二醇之縮合聚合體結構之四氫呋喃衍生物作為高沸點化合物。

【0047】 又，於原料四氫呋喃化合物與酸觸媒接觸時，因存在相當量之水分而抑制 2,3DHF 向高沸點化合物之轉化，而副產出藉由蒸餾等簡便方法難以與四氫呋喃化合物分離之 OTF。OTF 若設為多段蒸餾或過量之回流比則亦可分離，但有尤其於四氫呋喃化合物之回收率較高之蒸餾時熱量之負荷較高，並且因於蒸餾塔底部被濃縮導致 OTF 變回 2,3DHF 而混入至精製四氫呋喃化合物中之虞。因此，藉由降低原料四氫呋喃化合物與酸觸媒接觸時之水分濃度，或降低反應器內液相中之水分濃度，變得可降低 OTF 之副產量而降低精製負荷。

【0048】 副產之 OTF 亦可不進行嚴格之分離去除而混入至製造聚醚多元醇時之原料中使用，但該成分若於低水分下與酸觸媒接觸則會容易地分解而轉化為 2,3DHF，因此聚醚多元醇之色相變差成為問題。因此，藉由本發明之方法對含有 2,3DHF 之原料四氫呋喃化合物進行精製後之四氫呋喃化合物(精製四氫呋喃化合物)中之 OTF 濃度較佳為 800 wtppm 以下，更佳為 100 wtppm 以下，進而較佳為 50 wtppm 以下，尤佳為 20 wtppm 以下。

【0049】 又，藉由本發明之方法而精製後之四氫呋喃化合物(精製四氫呋喃化合物)中之 2,3DHF 濃度通常為 24 wtppm 以下，較佳為 20 wtppm 以下，更佳為 15 wtppm 以下，進而較佳為 10 wtppm 以下。

【0050】

<四氫呋喃化合物之精製方法>

於本發明之方法中，使原料四氫呋喃化合物與酸觸媒接觸而使 2,3DHF 轉化為高沸點化合物後，藉由蒸餾將四氫呋喃化合物與高沸點化合物分離。又，於本發明之第三發明中，於原料四氫呋喃化合物中添加含羥基化合物，於酸觸媒之存在下使 2,3DHF 轉化為高沸點化合物後，藉由蒸餾將四氫呋喃化合物與高沸點化合物分離。藉此，即便不進行嚴格之分離亦可獲得 OTF 之含量較少之高純度之四氫呋喃化合物。

【0051】 作為高沸點化合物，只要為沸點高於 THF(沸點 66°C) 之化合物，則無特別限定，較佳為高於 OTF 之沸點(沸點 80°C)，更佳為具有 110°C 以上、進而較佳為 200°C 以上、尤佳為 250°C 以上之沸點之化合物。又，對於因高分子縮合物等之分解而無法測定沸點或不具有沸點之材料亦設為高沸點化合物。

【0052】 又，高沸點化合物之分子量通常為 90 以上，較佳為 100 以上，更佳為 120 以上，進而較佳為 160 以上，尤佳為 180 以上。分子量之上限並無特別限定，通常為 1000 以下。

【0053】 作為源自 2,3-二氫呋喃之高沸點化合物之例，可列舉：2,3DHF 進行開環聚縮合而成之二聚物以上之化合物等、藉由 2,3DHF 與醇化合物之加成反應而生成之烷氧基四氫呋喃化合物、藉由 2,3DHF 與二醇成分之加成反應而生成之縮醛化合物。

【0054】 於本發明中，作為酸觸媒，只要為顯示出酸鹼觸媒作用之酸觸媒，則無特別限定，就無需酸觸媒接觸後之溶液之中和處理等之方面而言，較佳為固體酸觸媒。

作為固體酸觸媒，例如作為較佳者可列舉：陽離子交換樹脂、

以蒙脫石為主成分之活性白土[例如水澤化學公司製造之 Galleon Earth(商品名)]、硫酸化氧化鋯、含氟磺酸之樹脂[例如 DuPont 公司製造之 Nafion(商品名)]、磷酸、雜聚酸(磷鎢酸、磷鉬酸、矽鎢酸)、磺酸化合物等。於該等中，更佳為陽離子交換樹脂、活性白土，進而較佳為陽離子交換樹脂。

【0055】作為陽離子交換樹脂，例如可列舉：具有磺酸作為交換基之強酸性陽離子交換樹脂、具有甲基丙烯酸或丙烯酸等之羧酸基作為交換基之弱酸性陽離子交換樹脂等酸性陽離子交換樹脂。又，離子交換樹脂之型式可選擇凝膠型及多孔型、高多孔型中之任一者。

【0056】於本發明中，作為使原料四氫呋喃化合物與酸觸媒接觸之形式、即 2,3DHF 之高沸化處理之反應形式，可使用固定床流通反應形式、懸浮床流通反應形式、批次反應形式等公知之反應形式。又，可使用之反應器並無特別限定，只要為以與反應槽、反應容器、反應釜、反應塔等相同之含義內容使用者，則可為任一者。於工業上較佳為可連續生產之固定床流通反應形式。

【0057】關於酸觸媒之使用量，若為固定床流通反應器，則相對於原料四氫呋喃化合物之每 1 小時之通液量，通常為 0.05 倍以上，較佳為 0.1 倍以上，更佳為 0.5 倍以上，上限通常為 10 倍以下，較佳為 5 倍以下，更佳為 3 倍以下。以滯留時間(反應時間)而言，通常為 3 分鐘以上，較佳為 6 分鐘以上，更佳為 30 分鐘以上，上限通常為 600 分鐘以下，較佳為 300 分鐘以下，更佳為 90 分鐘以下。若該值過小，則無法充分地進行 2,3DHF 之高沸化並且觸媒之交換頻度變高。又，若過大，則反應器之建設費變高，因此於工業

上不利。

【0058】 若為懸浮床流通反應器，則觸媒濃度通常為 0.5 wt% 以上，較佳為 3 wt% 以上，更佳為 5 wt% 以上，上限通常為 50 wt% 以下，較佳為 30 wt% 以下，更佳為 20 wt% 以下。又，滯留時間(反應時間)通常為 3 分鐘以上，較佳為 6 分鐘以上，更佳為 30 分鐘以上，上限通常為 600 分鐘以下，較佳為 300 分鐘以下，更佳為 90 分鐘以下。若該等值過小，則有無法充分地進行 2,3DHF 之高沸化並且觸媒之交換頻度變高之傾向。又，若該等值過大，則反應器之建設費變高，因此成為於工業上不利之傾向。

【0059】 於本發明之第一發明及第三發明中，反應器內液相中之水分濃度較佳為 4900 wtpm 以下，更佳為 3000 wtpm 以下，進而較佳為 1500 wtpm 以下，尤佳為 500 wtpm 以下。下限並無特別限定，較佳為 10 wtpm 以上，更佳為 50 wtpm 以上。

【0060】 於本發明之第二發明中，反應器內液相中之水分濃度為 4900 wtpm 以下，較佳為 3000 wtpm 以下，進而較佳為 1500 wtpm 以下，尤佳為 500 wtpm 以下。下限並無特別限定，較佳為 10 wtpm 以上，更佳為 50 wtpm 以上。於本發明中，所謂「反應器內液相中之水分濃度為特定值以下」意指將反應中之反應器內液相中之水分濃度維持為特定值以下。

【0061】 若反應器內液相中之水分濃度過高，則有水解反應佔優勢而大量生成 OTF 之傾向。又，即便完全無水亦無妨，但對反應器內之溶液中之水分進行脫水直至未滿 10 wtpm 之情況有就費用、勞力之方面而言於工業上不利之傾向。

【0062】 於本發明中，反應器內液相中之水分濃度可於反應器

內設置水分計而測定，亦可根據原料四氫呋喃化合物中之水分量及原料中之 OTF 等之脫水反應所產生之化合物量之和藉由計算而求出。

【0063】 反應溫度通常為 0℃ 以上，較佳為 15℃ 以上，更佳為 40℃ 以上，上限通常為 120℃ 以下，較佳為 100℃ 以下，更佳為 90℃ 以下。若該值過低，則副產之 OTF 之分解變難，因此有反應液中所含有之 OTF 之濃度變高之傾向。若該值過高，則有就對酸觸媒之熱負荷或加熱之熱量之觀點而言欠佳之傾向。此處，所謂反應溫度係反應器內之溫度，即，使原料四氫呋喃化合物與酸觸媒接觸而使 2,3DHF 進行向高沸點化合物之轉化反應之溫度。

【0064】 反應壓力並無特別限定，作為絕對壓力，通常為 10 kPa 以上，較佳為 100 kPa 以上，上限通常為 1000 kPa 以下，較佳為 500 kPa 以下。

【0065】 作為去除所生成之 2,3DHF 之高沸點化合物之方法，較佳為藉由蒸餾進行分離。作為用於分離之設備，可使用蒸發罐，亦可使用具有填充塔、層板塔等之蒸餾塔。

【0066】 蒸發罐或蒸餾塔之段數為任意，作為理論段數，較佳為 0 段以上，更佳為 1 段以上，進而較佳為 4 段以上，上限較佳為 100 段以下，更佳為 10 段以下。若為大於 100 段之段數，則有塔變得過大，導致用於設備建設之經濟性變差之情形。

【0067】 蒸餾塔之回流比通常為 0.01 以上，較佳為 0.05 以上，更佳為 0.1 以上，上限通常為 10 以下，較佳為 5 以下，更佳為 3 以下。若該值過小，則有無法進行充分分離之可能性，若過大，則有蒸發所需之熱量變得極大，因此於經濟性上變差之情形。

【0068】 又，藉由蒸餾而回收之餾出液(精製四氫呋喃化合物)之比率相對於原料四氫呋喃化合物之供給量較佳為 80 wt%以上，更佳為 90 wt%以上，進而較佳為 95 wt%以上。若該值過低，則有蒸發罐之罐底部或蒸餾塔之塔底部所含有之 THF 變多，而必須進行塔底部之溶液之廢棄或另外蒸餾之情形。於加入塔底部之溶液之廢棄或另外蒸餾製程之情形時，均成為於工業上不利之傾向。再者，於使用蒸餾塔之情形時，餾出液通常為自蒸餾塔之塔頂部所回收之液體。

【0069】 以上所詳述之本發明之四氫呋喃化合物之精製方法係有效率地獲得高純度之化合物之方法，本發明之精製方法係與四氫呋喃化合物之製造方法含義相同。

【0070】

< 聚醚多元醇之製造方法 >

藉由本發明之方法所精製之四氫呋喃化合物係有效地去除了 2,3DHF 之高純度之化合物，可尤其適宜地用作聚醚多元醇之製造原料。

【0071】 即，本發明之聚醚多元醇之製造方法之特徵在於：對藉由上述方法所獲得之四氫呋喃化合物於開環聚合反應觸媒之存在下進行開環聚合反應。

【0072】 於本發明中，成為開環聚合反應之原料之四氫呋喃化合物係藉由上述方法所獲得者。以下，將聚伸烷基醚二醇、具體而言為聚四亞甲基醚二醇作為代表例，對本發明之聚醚多元醇之製造方法進行說明。

【0073】

< 聚伸烷基醚二醇之製造方法 >

一般而言，四氫呋喃化合物等環狀醚容易被氧化而容易形成過氧化物。四氫呋喃化合物中之過氧化物濃度並無特別限制，為了抑制聚合時之著色或副反應，通常以 50 wtpm 以下使用。四氫呋喃化合物中之過氧化物濃度亦可藉由添加 2,6-二(第三丁基)對甲酚等抗氧化劑進行控制。

【0074】 於本發明中之開環聚合反應中，有時使用羧酸酐作為助劑(聚合反應起始劑)。具體而言，例如可列舉由碳數 2~12、較佳為 2~8 之脂肪族或芳香族羧酸所衍生之羧酸酐。成為酸酐之原料之羧酸較佳為單羧酸，但亦可使用多羧酸。作為上述羧酸之具體例，可列舉：乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、順丁烯二酸、琥珀酸等脂肪族羧酸；苯甲酸、鄰苯二甲酸、萘酸等芳香族羧酸。於該等中，就價格或易獲取性而言，較佳為由脂肪族羧酸所衍生之酸酐，就反應性或製造物之供需的觀點而言，更佳為乙酸酐。

【0075】 作為羧酸酐之使用量，相對於原料四氫呋喃化合物之合計 1 莫耳，通常為 0.03 莫耳以上，較佳為 0.04 莫耳以上，更佳為 0.05 莫耳以上，進而較佳為 0.06 莫耳以上，上限通常為 0.30 莫耳以下，較佳為 0.28 莫耳以下，更佳為 0.26 莫耳以下，進而較佳為 0.25 莫耳以下，尤佳為 0.22 莫耳以下。

【0076】 藉由設為上述上限值以下，於聚合時或未反應原料之蒸餾去除時等不易產生源自羧酸酐之著色，可防止所製造之聚伸烷基醚二醇二酯之色相變差，可抑制轉化率之降低所伴隨之生產量降低。又，藉由設為上述下限值以上，可使開環聚合反應充分地進行。

【0077】作為開環聚合反應觸媒，只要為具有可使四氫呋喃化合物開環聚合之能力之觸媒，則無特別限定，較佳為使用具有路易斯酸性之固體酸系觸媒。作為固體酸系觸媒，可適宜地使用包含金屬氧化物之固體酸觸媒。作為金屬，較佳為使用包含屬於週期表[根據 IUPAC 無機化學命名法修訂版(1998 年)]之第 3 族、第 4 族、第 13 族或第 14 族之金屬元素之金屬氧化物、或包含該等金屬元素之複合氧化物。具體而言，較佳為氧化鈮、氧化鈦、氧化鋯、氧化鋁、二氧化矽等金屬氧化物；氧化鋯-二氧化矽、氧化鈦-二氧化矽、二氧化矽-氧化鋁、氧化鈦-二氧化矽、氧化鈦-氧化鋯之類的複合氧化物。又，亦可使用於該等複合氧化物中進而含有其他金屬元素之複合氧化物。

【0078】作為製備固體酸觸媒之方法，例如可列舉如下方法：藉由於含有選自上述金屬元素中之 1 種以上之金屬之鹽或其烷氧化物之混合溶液中視需要添加酸、鹼或水，而形成沉澱物或凝膠作為固體酸觸媒前驅物。作為上述沉澱物或凝膠之製備方法，可列舉：共沉澱法、溶膠-凝膠法、混練法、含浸法等。於本發明中，較佳為如下方法：使金屬鹽及/或金屬烷氧化物擔載於適當之載體上，並於固相狀態(實質上不含有水之狀態)下與鹼或胺等鹼性物質接觸，經過該過程而獲得固體酸觸媒前驅物。

【0079】所獲得之固體酸觸媒前驅物可視需要進行過濾、清洗、乾燥後，於氮氣、氬氣等惰性氣體環境、空氣或稀釋氧氣等氧化性氣體環境下進行焙燒，而獲得所需之(複合)氧化物。焙燒溫度通常為 600°C 以上，較佳為 700°C 以上，上限通常為 1150°C 以下，較佳為 1000°C 以下。藉由於上述溫度範圍內進行焙燒，可獲得活

性、穩定性優異之固體酸觸媒。

【0080】開環聚合反應觸媒之使用量係根據反應形式為固定床或懸浮床而異，或者根據為連續反應或批次反應而異，於懸浮床連續反應之情形時，通常為反應體系之全部化合物中之 0.001~50 重量%，較佳為 0.01~30 重量%，尤佳為 0.1~20 重量%。

【0081】於本發明中，藉由於原料中使用四氫呋喃化合物、作為助劑之羧酸酐，可獲得聚伸烷基醚二醇二酯。聚伸烷基醚二醇二酯可藉由進行水解反應或酯交換反應等公知方法而轉化為聚伸烷基醚二醇。例如於使用 THF 作為四氫呋喃化合物且使用乙酸酐作為羧酸酐之情形時，可將聚四亞甲基醚二醇二甲酯(以下有時簡稱為「PTME」)與碳數 1~4 之脂肪族醇混合，藉由酯交換觸媒存在下之醇解反應而進行酯交換，藉此獲得 PTMG。

【0082】於本發明中，進行開環聚合反應之反應器並無特別限定，可使用槽型、塔型等一般使用者。又，反應方式只要為公知之方法，則無特別限定。作為具體之反應方式，可列舉：分別稱量一定量之四氫呋喃化合物、羧酸酐、及觸媒，並將該量添加至反應器中進行聚合之方法(批次方式)；將四氫呋喃化合物、羧酸酐及觸媒分別以於反應器內存在一定量之方式連續地供給，同時將包含作為目標產物之聚伸烷基醚二醇二酯之反應液連續地抽取之方法(連續方式)。其中，就生產性優異而言，較佳為連續方式。

【0083】開環聚合反應溫度通常為 30°C 以上，較佳為 33°C 以上，更佳為 35°C 以上，上限通常為 50°C 以下，較佳為 49°C 以下。若開環聚合反應溫度超過上述上限，則有聚伸烷基醚二醇二酯中產生著色之情形。又，若未滿上述下限，則有產率降低之情形。再者，

本發明中之所謂開環聚合反應溫度意指反應器內之液溫。

【0084】 反應壓力只要為反應體系可保持液相之壓力即可，通常自常壓～10 MPa、較佳為常壓～5 MPa 之壓力之範圍中選擇。反應時間並無特別限定，就聚伸烷基醚二醇二酯之產率、經濟性之觀點而言，通常為 0.1～20 小時、較佳為 0.5～15 小時之範圍。關於此處所謂之反應時間，於批次方式中意指自上升至反應溫度之時刻至反應結束而開始冷卻為止之時間，於連續方式中意指反應器中之聚合反應液之滯留時間。

【0085】 又，亦可視需要於反應器之後段添加未反應原料之回收步驟、所獲得之聚伸烷基醚二醇二酯之提取及水解步驟、觸媒之再生步驟等。於批次反應方式之情形時，可藉由於反應結束後先將觸媒與反應液過濾分離，並自反應液中蒸餾去除未反應原料，而容易地僅獲得聚合體。進而，反應後之觸媒可藉由於充分清洗後使附著之有機物燃燒而容易地恢復活性。

【0086】 於加入未反應原料之回收步驟之情形時，只要為使用氣液分離裝置或氣液接觸裝置等公知之方法，則無特別限定，較佳為包括向氣液接觸裝置供給包含聚伸烷基醚二醇二酯之反應液，將未反應原料分離並回收之步驟。又，該等未反應原料之回收步驟可為一種或組合數種。再者，所謂氣液接觸裝置意指於使惰性氣體與包含聚伸烷基二醇二酯之反應液接觸之步驟中所使用之裝置。

【0087】 於本發明中，所謂未反應原料意指低於目標聚伸烷基醚二醇之數量平均分子量之聚氧伸烷基二醇，具體而言亦包含二聚物～六聚物之聚伸烷基醚二醇或其二酯體。

【0088】 可於本發明之第三發明中使用之二醇成分可使用於

上述未反應原料之回收步驟中所獲得之二醇成分。於以 THF 為原料而製造聚四亞甲基醚二醇之情形時，可較佳地使用將二聚物～六聚物之聚四亞甲基醚二醇二酯或二聚物～六聚物之聚四亞甲基醚二醇於未反應原料之回收步驟中分離並作為二醇成分添加至 THF 化合物中的方法。於所獲得之未反應原料為二聚物～六聚物之聚四亞甲基醚二醇之二酯體之情形時，可進而經過水解步驟而轉化為二醇成分後，添加至 THF 化合物中。

【0089】 氣液接觸裝置並無特別限定，作為使液體分散於氣體連續相中之形式之氣液接觸裝置，例如可列舉填充塔、噴霧塔、洗滌器、濕壁塔等；作為使氣體分散於液體連續相中之形式之氣液接觸裝置，例如可列舉氣泡塔、板式塔、氣泡攪拌槽等。該等可單獨使用，亦可使用數種。其中，由於液體/氣體之比較小，可縮短滯留時間，可避免聚合物之加熱劣化，故而較佳為使液體分散於氣體連續相中之形式之氣液接觸裝置。更佳為可使氣液接觸面積較大之填充塔、噴霧塔、洗滌器，尤其是容易控制之填充塔有於工業上有利之傾向。上述填充塔中之填充物可為以拉西環或鮑爾環為代表之不規則填充物，亦可為規則填充物。

【0090】 作為氣液接觸裝置中所使用之惰性氣體，較佳為包含選自氮氣、氬氣、二氧化碳中之至少一種，於該等中，更佳為氮氣。

【0091】 通氣氣體相對於添加液量之添加體積比係根據塔內溫度及塔內段數而變化，通常為 10 以上且 100 以下。過大之體積比由於導致通氣氣體之損失，故而成為於工業上不利之傾向。塔段數係依存於滯留時間，較佳為 5～30 段。

【0092】 於使用氣液接觸裝置之情形時，於壓力通常為 10～

200 kPa、較佳為 20~100 kPa、處理溫度通常為 100~200°C、較佳為 140~180°C 下運轉。若上述處理溫度過低，則有無法進行殘留之未反應原料之充分分離之傾向，若過高，則有容易發生羧酸酐之分解，而源自分解產物之著色容易進一步顯著化之傾向。又，處理時間較佳為 10~240 分鐘，更佳為 15~180 分鐘，尤佳為 30~120 分鐘。若處理時間過短，則有未反應原料未充分地分離之傾向，若過長，則有羧酸酐之分解進行，而源自分解產物之著色容易顯著化之傾向。

【0093】 作為氣液接觸裝置之內部之材質並無特別限定，可使用公知之材質，例如可列舉：SUS、Hastelloy(商標名)、鈦、玻璃等。其中，就耐腐蝕性之觀點而言，較佳為 SUS、Hastelloy(商標名)。更具體而言，例如可列舉：SUS304、SUS316、SUS316L、SUS317、SUS317L、SUS329J4L 等。

【0094】 藉由進行此種氣液接觸處理，可於不引起所獲得之聚伸烷基醚二醇二酯之品質劣化之情況下高效率地回收未反應原料。

【0095】 本發明中所獲得之聚伸烷基醚二醇二酯之著色程度可利用 Hazen 色值美國公共衛生協會標準中所規定之 Hazen 色值 (APHA 值) 表示。APHA 值並無特別限定，通常為 35 以下，較佳為 30 以下，更佳為 25 以下，進而較佳為 15 以下。再者，Hazen 色值係使用[實施例]之項中所說明之方法所測得之值。

【0096】 又，本發明中所獲得之聚伸烷基醚二醇二酯之酸值並無特別限定，通常為 1.0 mgKOH/g 以下，較佳為 0.5 mgKOH/g 以下，更佳為 0.3 mgKOH/g 以下，進而較佳為 0.1 mgKOH/g 以下。此處，酸值係中和試樣 1 g 中所含有之酸所需之氫氧化鉀之 mg 數。

【0097】本發明中所獲得之聚伸烷基醚二醇二酯可藉由進行水解反應或酯交換反應等公知方法而轉化為聚伸烷基醚二醇。

【0098】作為酯交換觸媒，只要為用於水解反應或酯交換反應之公知者，則無特別限定，通常使用鋰、鈉、鉀、銻、銻等之鹼金屬烷氧化物。其中，較佳為鈉、鉀之烷氧化物。具體而言，可列舉：甲醇鈉、乙醇鈉、異丙醇鈉、甲醇鉀、乙醇鉀、異丙醇鉀等。其中，就通用性較高且廉價之方面而言，更佳為甲醇鈉。

【0099】水解反應或酯交換反應通常可於常壓或加壓下進行。反應壓力通常為 0.1~2.0 MPa，較佳為 1.0~1.5 MPa，反應溫度通常為 60~180°C 之範圍。

【0100】再者，聚伸烷基醚二醇之 APHA 值或酸值係與上述聚伸烷基醚二醇二酯之值相同。

【0101】如此，藉由使用利用本發明之方法所獲得之四氫呋喃化合物作為原料，可獲得酸值較低且色調尤其優異之聚伸烷基醚二醇。

【0102】進而，由上述聚伸烷基醚二醇二酯所獲得之聚伸烷基醚二醇可適宜地用於彈性纖維、熱塑性聚酯彈性體、熱塑性聚胺基甲酸乙酯彈性體、塗佈材料等用途。

[實施例]

【0103】以下，藉由實施例更詳細地說明本發明，但只要不超過本發明之主旨，則並不限定於以下之實施例。再者，以下之比較例、實施例中所使用之分析方法、反應器、觸媒等如下所述。

【0104】以下，藉由假定利用 PBT 副產 THF 化合物所進行之實驗例(實施例、比較例)更詳細地說明本發明。具體而言，以下之

比較例 1、2、實施例 1~4、6~8 係為了調查 PBT 副產 THF 化合物中主要含有之 2,3DHF、水分對 THF 化合物之精製步驟所產生之影響及對聚醚多元醇之著色之影響而使用於市售品之 THF 中添加有 2,3DHF、水之原料的模型實驗。又，比較例 3、實施例 5 係使用 PBT 副產 THF 化合物(實際液體)之實驗例。因此，本發明之技術範圍只要不超過其主旨，則並不受以下之實驗例限定。

【0105】

[原料分析]

THF 中之水分分析係使用卡氏法進行。有機成分之分析係藉由氣相層析法(裝置：島津製作所公司製造，型號 GC-2014，管柱 DB-1)進行，根據修正面積百分率而算出。各成分之係數係以 THF 作為基準，基於有效碳數而確定如下。

相對於 THF 之係數

2,3DHF 1.006

OTF 1.0629

再者，各成分之濃度(含量)係算出自 100 wt%減去水分濃度所得之值，並由該值根據氣相層析法之各成分之面積百分率而計算出剩餘成分之比率(wtppm)。

【0106】

[固定床反應器]

將三菱化學公司製造之強酸性陽離子交換樹脂(Diaion PK216LH)30 cc 填充至內徑 20 mm 之圓筒型玻璃反應器中，以 150 cc/hr 之流量將三菱化學公司製造之 THF 通液 6 hr。剛結束該處理後自反應器出口獲得之 THF 中所含有之水分為約 100 wtppm。使用

實施該處理作為預處理之反應器。

【0107】

[Hazen 色值]

聚伸烷基醚二醇二酯(具體而言為 PTME)之著色程度係利用 Hazen 色值美國公共衛生協會標準中所規定之 Hazen 色值(APHA 值)表示。Hazen 色值係使用將 Kishida Chemical 公司製造之 APHA 色數標準液(No.500)稀釋而製備之標準液，依據 JIS K0071-1(1998 年)進行比色而求出。色差計係使用日本電色工業公司製造之測色色差計 ZE-2000，於槽厚度：10 mm 之條件下進行測定。

【0108】

[數量平均分子量]

聚伸烷基醚二醇二酯(具體而言為 PTME)之數量平均分子量(Mn)係於製備 PTME 之四氫呋喃溶液後，使用 GPC 裝置[Tosoh 公司製造，製品名「HLC-8220」，管柱：TskgelSuperH2M-N(4 根)]進行測定。GPC 之校準係使用英國 POLYMER LABORATORIES 公司製造之 POLYTETRAHYDROFURAN 校準套組。

【0109】

[開環聚合反應觸媒]

作為 THF 之開環聚合反應觸媒係使用如下者：使 CARiACTQ15(註冊商標)(Fuji Silysia Chemical 公司製造之二氧化矽載體)含浸於 27.2%硝酸氧化鋯水溶液中並實施乾燥處理，其後，利用碳酸氫銨水溶液進行中和、清洗後，進行乾燥並於 900℃ 下進行焙燒處理而成者。

【0110】

<比較例 1>

於三菱化學公司製造之 THF 中添加和光純藥公司製造之 2,3DHF 並製備成 1000 wtpm。於玻璃製之 300 cc 燒瓶反應器中添加該原料 135 g、Daicel 公司製造之乙酸酐 16.5 g、觸媒(開環聚合反應觸媒)6 g，並於氮氣環境下、於反應溫度 40°C 下反應 6 小時。將自該反應液過濾分離觸媒而獲得之聚合反應液 100 g 放入至具備攪拌子之玻璃製圓底燒瓶中，一面以 500 cc/min 之流量通入氮氣，一面於常壓下、於浴溫 170°C 下加熱 2 小時將未反應原料蒸餾去除，而獲得 PTME。進行凝膠滲透層析(GPC)及比色分析，而確認所獲得之 PTME 之品質。將其結果示於表 1。

【0111】

<比較例 2>

於三菱化學公司製造之 THF 中添加蒸餾水並製備成 5000 wtpm，添加和光純藥公司製造之 2,3DHF 並製備成 1000 wtpm。於 25°C、0.2 MPa 之條件下以 30 cc/hr 使該原料流通至結束預處理之固定床反應器中。將反應開始後 24~48 hr 之液體儲存於製品槽中。儲存於該製品槽中之反應液中之 2,3DHF 為 0 wtpm，OTF 為 1220 wtpm，水為 5000 wtpm。

【0112】將該反應液 1000 g 放入至玻璃製梨型燒瓶中，一面以 30 cc/min 之流量通入氮氣，一面於常壓下、於浴溫 100°C 下加熱 2 小時，而餾出相對於原料為 99.8 wt% 之 THF。將該餾出液(簡單蒸餾後)之組成示於表 1。

使用該餾出液，以與比較例 1 相同之方式實施聚合反應，並確認所獲得之 PTME 之品質。將其結果示於表 1。

【0113】

<比較例 3>

將表 1 所示之組成之 PBT 副產 THF 化合物作為原料，藉由與比較例 1 相同之方法進行聚合反應，並確認所獲得之 PTME 之品質。將其結果示於表 1。

【0114】

<實施例 1>

於三菱化學公司製造之 THF 中添加和光純藥製造之 2,3DHF 並製備成 1000 wtpm。此時之水分濃度為約 100 wtpm。於 60°C、0.2 MPa 之條件下以 30 cc/hr 使該原料流通至結束預處理之固定床反應器中。將反應開始後經過 24~48 小時後之液體儲存於製品槽中。儲存於該製品槽中之反應液中之 2,3DHF 為 0 wtpm，OTF 為 0 wtpm，水為 100 wtpm。

【0115】 將該反應液 1000 g 放入至玻璃製梨型燒瓶中，一面以 30 cc/min 之流量通入氮氣，一面於常壓下、於浴溫 100°C 下加熱 2 小時，而餾出相對於原料為 99.8 wt% 之 THF。將該餾出液(簡單蒸餾後)之組成示於表 1。

【0116】 使用該餾出液，以與比較例 1 相同之方式實施聚合反應，並確認所獲得之 PTME 之品質。將其結果示於表 1。

【0117】

<實施例 2~4>

於三菱化學公司製造之 THF 中添加和光純藥製造之 2,3DHF，而製備表 1 所示之組成之原料。藉由與實施例 1 相同之方法使該原料流通至結束預處理之固定床反應器中之後進行蒸餾而餾出

THF，使用該餾出液實施聚合反應，並確認所獲得之 PTME 之品質。於表 1 中表示固定床之反應溫度、反應後之 OTF 生成量、該餾出液(簡單蒸餾後)之組成、PTME 之品質。

【0118】

< 實施例 5 >

將表 1 所示之組成之 PBT 副產 THF 化合物作為原料，藉由與實施例 1 相同之方法使其流通至結束預處理之固定床反應器中之後進行蒸餾而餾出 THF，使用該餾出液實施聚合反應，並確認所獲得之 PTME 之品質。於表 1 中表示固定床之反應溫度、反應後之 OTF 生成量、餾出液(簡單蒸餾後)之組成、PTME 之品質。

【0119】

< 實施例 6 >

於三菱化學公司製造之 THF 中添加和光純藥公司製造之 2,3DHF 並製備成 1000 wtpm，於所獲得者中添加和光純藥公司製造之己醇並製備成 3000 wtpm(相對於 2,3DHF 之莫耳比：2.06)。此時之水分濃度為約 100 wtpm。於 40°C、0.2 MPa 之條件下以 30 cc/hr 使該原料流通至結束預處理之固定床反應器中。將反應開始後 24~48 hr 之液體儲存於製品槽中。儲存於該製品槽中之反應液中之 2,3DHF 為 0 wtpm，OTF 為 0 wtpm，水為 100 wtpm。將該反應液 1000 g 放入至玻璃製梨型燒瓶中，一面以 30 cc/min 之流量通入氮氣，一面於常壓下、於浴溫 100°C 下加熱 2 小時而餾出相對於原料為 99.5 wt% 之 THF。

【0120】 使用該餾出液，以與比較例 2 相同之方式實施聚合反應，並確認所獲得之 PTME 之品質。於表 1 中表示固定床之反應溫

度、反應後之 OTF 生成量、餾出液(簡單蒸餾後)之組成、PTME 之品質。

【0121】

<實施例 7>

於三菱化學公司製造之 THF 中添加和光純藥公司製造之 2,3DHF 並製備成 1000 wtpm，於所獲得者中添加包含 PTMG 之二聚物～六聚物之平均分子量為 250 之低聚物並製備成 2500 wtpm(相對於 2,3DHF 之莫耳比：0.70)。此時之水分濃度為約 200 wtpm。於 25°C、0.2 MPa 之條件下以 30 cc/hr 使該原料流通至結束預處理之固定床反應器中。將反應開始後 24～48 hr 之液體儲存於製品槽中。儲存於該製品槽中之反應液中之 2,3DHF 濃度為 0 wtpm，OTF 為 37 wtpm，水為 200 wtpm。將該反應液 1000 g 放入至玻璃製梨型燒瓶中，一面以 30 cc/min 之流量通入氮氣，一面於常壓下、於浴溫 100°C 下加熱 2 小時而餾出相對於原料為 99.5 wt% 之 THF。

【0122】使用該餾出液，以與比較例 2 相同之方式實施聚合反應，並確認所獲得之 PTME 之品質。於表 1 中表示固定床之反應溫度、反應後之 OTF 生成量、餾出液(簡單蒸餾後)之組成、PTME 之品質。

【0123】

<實施例 8>

於三菱化學公司製造之 THF 中添加和光純藥公司製造之 2,3DHF 並製備成 1000 wtpm，於所獲得者中添加包含 PTMG 之二聚物～六聚物之平均分子量為 250 之低聚物並製備成 2500

wtppm(相對於 2,3DHF 之莫耳比：0.70)。此時之水分濃度為約 200 wtppm。於 60°C、0.2 MPa 之條件下以 30 cc/hr 使該原料流通至結束預處理之固定床反應器中。將反應開始後 24~48 hr 之液體儲存於製品槽中。儲存於該製品槽中之反應液中之 2,3DHF 為 0 wtppm，OTF 為 0 wtppm，水為 200 wtppm。將該反應液 1000 g 放入至玻璃製梨型燒瓶中，一面以 30 cc/min 之流量通入氦氣，一面於常壓下、於浴溫 100°C 下加熱 2 小時而餾出相對於原料為 99.8 wt% 之 THF。

【0124】使用該餾出液，以與比較例 2 相同之方式實施聚合反應，並確認所獲得之 PTME 之品質。於表 1 中表示固定床之反應溫度、反應後之 OTF 生成量、餾出液(簡單蒸餾後)之組成、PTME 之品質。

【0125】 [表 1]

	原料之組成			含羥基化合物		反應溫度 °C	OTF 之生成量 wtppm	簡單蒸餾後之組成			PTME 聚合反應		
	23DHF wtppm	水 wtppm	種類	濃度 wtppm	23DHF wtppm			OTF wtppm	水 wtppm	Mn	轉化率 %	PTME 色相 APHA	
						wtppm	wtppm						wtppm
比較例 1	1000	100				無反應器中之處理					2342	42.3	136
比較例 2	1000	5000	未添加		25	1220	25	850	5000		2175	36.0	80
比較例 3	813	100				無反應器中之處理					1848	45.2	257
實施例 1	1000	100	未添加		60	0	0	0	100		2163	41.9	10
實施例 2	981	1410	未添加		25	740	0	148	1400		2155	44.8	10
實施例 3	993	1260	未添加		60	0	0	0	1280		2131	45.6	4
實施例 4	948	3040	未添加		60	160	0	16	2420		2070	43.6	6
實施例 5	813	100	未添加		60	0	0	0	100		2065	46.8	8
實施例 6	1000	100	己醇	3000	40	0	0	0	100		2007	41.4	8
實施例 7	1000	200	低聚物	2500	25	37	0	17	200		2416	38.1	11
實施例 8	1000	200	低聚物	2500	60	0	0	0	200		2238	38.8	9

【0126】根據表 1 之結果可得知，藉由實施本發明，可由含有 2,3DHF 之 THF 化合物獲得純度較高之 THF 化合物，並且可使以所獲得之精製 THF 化合物作為原料而製造之 PTME 之色相顯著變佳。又，藉由降低原料中之水分濃度且抑制 OTF 之產生量，可降低精製之分離負荷，因此可削減設備機器費用或降低蒸氣使用量。

【0127】以上，使用特定樣態對本發明進行了詳細說明，但熟悉本技藝者明瞭可於不脫離本發明之意圖及範圍之情況下進行各種變更及變形。再者，本申請案係基於 2014 年 6 月 17 日提出申請之日本專利申請案(日本專利特願 2014-124326)、2014 年 6 月 30 日提出申請之日本專利申請案(日本專利特願 2014-134714)、2014 年 7 月 2 日提出申請之日本專利申請案(日本專利特願 2014-137186)、2015 年 3 月 20 日提出申請之日本專利申請案(日本專利特願 2015-058286)，藉由引用援用其全文。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種精製四氫呋喃之製造方法，其係使含有 2,3-二氫呋喃之原料四氫呋喃化合物與酸觸媒接觸而使 2,3-二氫呋喃轉化為高沸點化合物後，藉由蒸餾將四氫呋喃化合物與高沸點化合物分離者；其中原料四氫呋喃化合物中之水分量為 4900 wtpm 以下。

2. 一種精製四氫呋喃之製造方法，其係使含有 2,3-二氫呋喃之原料四氫呋喃化合物與酸觸媒接觸而使 2,3-二氫呋喃轉化為高沸點化合物後，藉由蒸餾將四氫呋喃化合物與高沸點化合物分離者；其中反應器內液相中之水分量為 4900 wtpm 以下。

3. 一種精製四氫呋喃之製造方法，其係於含有 2,3-二氫呋喃之原料四氫呋喃化合物中添加含羥基化合物，於酸觸媒之存在下使 2,3-二氫呋喃轉化為高沸點化合物後，藉由蒸餾將四氫呋喃化合物與高沸點化合物分離。

4. 如申請專利範圍第 2 或 3 項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，原料四氫呋喃化合物中之水分量為 4900 wtpm 以下。

5. 如申請專利範圍第 1、3 及 4 項中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，反應器內液相中之水分濃度為 4900 wtpm 以下。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，高沸點化合物之分子量為 100 以上。

7. 如申請專利範圍第 1、2 及 4 至 6 項中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，高沸點化合物為 2,3-二氫呋喃縮合物。

8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，原料四氫呋喃化合物中之 2,3-二氫呋喃濃度為 10 wtpm 以上且 5000 wtpm 以下。

9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，原料四氫呋喃化合物係使用 1,4-丁二醇作為原料之一的聚酯製造步驟中所副產者。

10. 如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，精製四氫呋喃化合物中之 2-羥基四氫呋喃濃度為 800 wtpm 以下。

11. 如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，酸觸媒為固體酸觸媒。

12. 如申請專利範圍第 11 項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，固體酸觸媒為酸性陽離子交換樹脂。

13. 如申請專利範圍第 3 至 12 項中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，含羥基化合物之添加量相對於 2,3-二氫呋喃之莫耳比為 0.2 以上且 10 以下。

14. 如申請專利範圍第 3 至 13 項中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，含羥基化合物為碳數 2~12 之脂肪族醇或具有脂環式結構之醇。

15. 如申請專利範圍第 3 至 14 項中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，高沸點化合物為烷氧基化合物。

16. 如申請專利範圍第 3 至 15 項中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，含羥基化合物為具有 2 個以上羥基之化合物。

17. 如申請專利範圍第 16 項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，具有 2 個以上羥基之化合物為 1,4-丁二醇或聚四亞甲基醚二醇。

18. 如申請專利範圍第 16 或 17 項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，具有 2 個以上羥基之化合物係於製造聚四亞甲基醚二醇時副

產而獲得之二聚物～六聚物之聚四亞甲基醚二醇。

19. 如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，利用蒸餾之分離所使用之蒸發罐或蒸餾塔之理論段數為 0 段以上且 100 段以下。

20. 如申請專利範圍第 1 至 19 項中任一項之精製四氫呋喃之製造方法，其中，藉由利用蒸餾之分離而回收之餾出液之比率相對於原料四氫呋喃化合物之供給量為 80 wt% 以上。

21. 一種聚醚多元醇之製造方法，其係對藉由申請專利範圍第 1 至 20 項中任一項之製造方法所獲得之精製四氫呋喃於開環聚合反應觸媒之存在下進行開環聚合反應。