

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 구등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ B01J 31/10 C08G 65/20		(45) 공고일자 (11) 공고번호 (24) 등록일자	1997년03월06일 특1997-0002543 1997년03월06일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 (86) 국제출원번호 (86) 국제출원일자 (81) 지정국	특1993-0702404 1993년08월12일 PCT/US 92/00695 1992년02월06일 국내특허 : 미국	(65) 공개번호 (43) 공개일자 (87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자	특1993-0703071 1993년11월29일 WO 92/14548 1992년09월03일
(30) 우선권주장	654,496 1991년02월13일 미국(US)		
(73) 특허권자	이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 미리암 디. 메코너헤이 미합중국 19898 델라웨어주 월밍톤 마켓트 스트리트 1007		
(72) 발명자	도라이 수리아나라안 미합중국 14094 뉴욕주 록포트 링컨 애비뉴 익스텐션 7234 마르시 마리안느 미합중국 19803 델라웨어주 월밍톤 김슨 애비뉴 104 프렉크메이어 저프라이드 미합중국 19063 펜실바니아주 미디어 폭스캐처 레인 221 퀸 월러드 엘.		
(74) 대리인	미합중국 14051 뉴욕주 이스트 암허스트 대플드 드라이브 44 주성민, 김성택		

심사관 : 임창수 (책자공보 제4848호)

(54) 술폰산기를 함유하는 개질된 플루오르화 수지 촉매를 사용하여 테트라히드로푸란을 중합시켜 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜을 제조하는 방법

요약

내용없음.

명세서

[발명의 명칭]

술폰산기를 함유하는 개질된 플루오르화 수지 촉매를 사용하여 테트라히드로푸란을 중합시켜 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜을 제조하는 방법

[발명의 상세한 설명]

[발명의 배경]

본 발명은 촉매로서 술폰산기 및 카르복실산기를 모두 함유하는 플루오르화 수지 또는 술폰산기 함유 플루오르화 수지와 카르복실산기 함유 플루오르화 수지의 블렌드를 사용하여 테트라히드로푸란으로부터 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜을 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다. 본 발명의 중요한 면은 술폰산기 함유 플루오르화 수지를 촉매로서 사용하기 전에 먼저 활성화시키는 단계를 수반한다는 점이다. 이러한 활성화는 촉매를 부분 탈수시켜 수분 함량을 1,000 내지 2,000ppm(0.1 내지 0.2중량%) 이하로 감소시킨다. 또한, 촉매 수지는 그의 촉매 활성을 제어하기 위한 1종 이상의 다른 수지와 블렌딩될 수 있다.

[발명의 배경]

폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜(PTMEG)은 다관능성 우레탄류 및 폴리에스테르류(예, 폴리부틸렌 테레프탈레이트)와 병용하여 블록 공중합체의 제조에 널리 사용되는 화학 산업 제품이다. 이는 통상적으로, 테트라히드로푸란(THF)을 플루오로술폰산과 같은 강산 촉매와 반응시키고, 이어서 생성물을 물을 사용하여 권칭 및 수화시킴으로써 제조된다.

이러한 방법이 매우 성공적인 것으로 입증되었지만, 산 촉매를 회수하여 다시 재활용할 수 없기 때문에 원하는 만큼 효과적이지는 못하다. 더우기, 더 이상 쓸모없게 된 산의 폐기 처분은 그의 독성 및 부식성으로 인한 문제를 안고 있다.

미합중국 특허 제4,120,903호에는 펜던트(pendant) 술폰산기를 갖는 퍼플루오르화 이온 교환 중합체(PFIEP-SO₃H)를 촉매로 사용하여 THF를 중합시킴으로써 PTMEG를 제조하는 방법이 기재되어 있으며, 여기서 촉매는 충분히 낮은 용해도를 가짐으로써 생성물로부터의 분리가 용이하므로 이를 재사용할 수 있다. 그러므로, 강산 촉매에 관한 전통적인 폐기 처분 문제는 미합중국 특허 제4,120,903호, 칼럼 1의 반응식

(1)~(4)에 기초하여 해결이 가능하였으며, 여기서 P-SO₃H는 PFIEP-SO₃H와 같은 의미를 가진다. 이 PFIEP-SO₃H 촉매는 월러(F.J. Waller) 및 반 스코옥(R.W. Van Scoyoc)의 CHEMTECH, 1987년 7월호, 제438-441페이지에 자세히 설명되어 있다.

그러나, 상기 기술의 실시에는 2가지 결점, 즉 (1) 중합이 수분에 민감하여 촉매와 THF가 모두 사용전에 특별히 건조되어야 하고, (2) 이 방법을 사용하여 만든 PTMEG는 10,000 이상의 수평균 분자량을 가진다는 결점이 있다.

이러한 결점을 피하기 위해 하인슨(Heinson) 등이 상기 미합중국 특허 제4,120,903호의 PFIEP-SO₃H촉매를 사용하여 시도한 방법이 미합중국 특허 제4,163,115호에 기재되어 있다. 이 특허에서는 테트라히드로푸란의 중합을 아실륨 이온 전구물질, 즉 무수 아세트산과 같은 카르복실산 무수물 및 임의로 대응하는 카르복실산의 존재하에 수행함으로써 무수 반응 환경을 유지시켰다. PTMEG의 에스데르는 분자량을 목적인 통상의 범위로 또는 최대로 매우 높은 분자량으로 용이하게 조절함으로써 형성되었다. 그러나, PTMEG의 회수에는 비누화 또는 메탄올 첨가 분해(methanolysis)가 요구됨으로써 이 방법의 잇점이 경감되었다.

중합계종의 수분에 덜 민감하고, 250 내지 4,000의 소정 분자량 범위를 갖는 상업용 등급의 PTMEG를 수득할 수 있는 불용성 촉매는 특유의 잇점을 가진다.

본 발명은 사업적으로 중요한 분자량 범위인 250 내지 4,000의 분자량을 갖는 PTMEG의 개선된 제조방법에 관한 것으로, 수분을 상업용 중합 등급 재료에서 통상 볼 수 있는 양으로 함유하는 THF와 불용성 촉매를 중합에 적합한 조건하에 함께 중합시킨다. 소정의 중합이 일어난 후, 촉매는 재사용을 위한 반응과 및 통상 방법에 의해 단리된 PTMEG의 벌크로부터 분리시킬 수 있다. 촉매 또는 THF에 의해 계내에 도입된 수분 중 일부는 중합에 대한 연쇄 종결제로서 작용하며, 그러한 상태로 소모된다. 본 발명의 촉매는 펜던트 술포산기를 함유하는 퍼플루오르화 이온 교환 중합체(PFIEP-SO₃H)와 펜던트 카르복실산기를 함유하는 퍼플루오르화 이온 교환 중합체(PFIEP-SO₃H)와 블렌드이다. PFIEP-SO₃H/PFIEP-CO₂H는 그 자체로 사용될 수 있거나 또는 사용하기 전에 다른 불활성 중합체와 추가로 블렌딩시킬 수 있다. 대체적으로, 이들 촉매는 THF에 대한 활성 술포산 말단기의 접근 불량으로 인해 250 내지 4,000 범위의 소정의 분자량을 갖는 상업적 등급의 PTMEG를 수득할 수 없었다. 하지만, 이 접근은 (1) 촉매를 THF중에 팽윤시킨 후, 90°C까지 가열을 통한 부분 탈수에 의해 활성화시킴으로써 또는 (2) 촉매를 건조 THF로 침출시킴으로써 또는 (3) 촉매를 트리메틸 오르토포르메이트와 같은 탈수체를 사용하여 건조시킴으로써 또는 (4) 촉매중에 함유된 수분을 증류 제거시킴으로써 또는 상기 방법들의 병용을 통해 상당히 개선된다.

[발명의 개요]

본 발명의 촉매는 펜던트 술포산기를 함유하는 퍼플루오르화 이온 교환 중합체(PFIEP-SO₃H)와 펜던트 카르복실산기를 함유하는 퍼플루오르화 이온 교환 중합체(PFIEP-CO₂H)와의 블렌드이다. 이 촉매를 활성화시키는 단계는 소정의 저분자량 PTMEG를 제조하는데 있어서 극히 중요한 단계이다. 촉매의 활성화는 (1) 수분 함량을 임계 수준으로 감소시키기에 충분한 시간 동안 90°C로 가열하거나 또는 (2) 촉매를 건조 THF로 침출시키거나 또는 (3) 촉매를 탈수제, 예를 들면 트리메틸 오르토포르메이트로 건조시키거나 또는 (4) 촉매중에 함유된 수분을 증류 제거시키거나 또는 이상의 방법들의 병용을 통하여 촉매를 부분 탈수시킴으로써 충분히 개선된다.

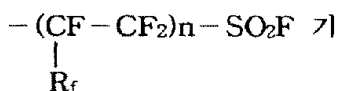
중합 공정은 배척식 또는 연속식으로 행할 수 있다. 물은 연쇄 종결제이며, 물의 농도가 PTMEG 생성물의 분자량에 영향을 미치기 때문에 물의 투입은 모니터로 조정한다. 반응과를 반응기로부터 제거한 후, 미반응된 THF와 촉매는 통상의 수단에 의해 제거하여 PTMEG 생성물을 얻는다.

[발명의 상세한 설명]

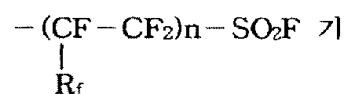
본 발명의 촉매는 술포닐 관능기를 갖는 용융 가공 가능한 제1중합체와 카르복실 관능기를 갖는 용융 가공 가능한 제2중합체를 블렌딩시키고, 관능기를 가수분해하여 이온화 가능한 관능기로 만들고, 최종적으로 염기가 가수분해에 사용된 경우에는 이온화 가능한 관능기를 대응하는 술포산기 및 카르복실산기로 산성화시킴으로써 제조된 PFIEP-SO₃H 와 PFIEP-CO₂H의 블렌드이다.

술포닐 관능기를 갖는 용융 가공 가능한 제1중합체는, 전형적으로 관능기 또는 펜던트 측쇄가 결합된 플루오르화 탄화수소 골격 사슬을 갖는 중합체이며, 이 펜던트 측쇄도 또한 관능기를 이 펜던트 측쇄는, 예를 들면

화학식 1



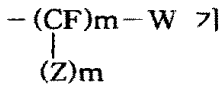
(여기서, R_f는 F, Cl 또는 C-1 내지 C-10 퍼플루오로알킬 라디칼이고, n은 1 내지 5의 정수임)를 함유할



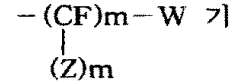
수 있다. 대체적으로, 중합체의 측쇄중의 관능기는 말단의 (여기서, R_f 및 n은 상기 정의한 의미를 가짐)로 존재한다. 이러한 종류의 플루오르화 중합체의 예는 미합중국 특허 제 3,282,875호, 제3,560,568호, 제3,718,627호, 제4,417,969호 및 제4,610,762호에 기재되어 있다.

카르복실 관능기를 갖는 용융 가공 가능한 제2중합체는, 전형적으로, 관능기 또는 펜던트 측쇄가 결합된 플루오르화 탄화수소 골격 사슬을 갖는 중합체이며, 이 펜던트 측쇄는 관능기를 가진다. 예를 들면, 이 펜던트 측쇄는

화학식 2



(여기서, Z는 F 또는 CF₃이고, m은 1 내지 12이며, W는 -COOR, -CF₂COOR 또는 -CN이고, R은 저급



알킬기)을 함유할 수 있다. 대체적으로, 중합체의 측쇄 중의 관능기는 말단의 $\text{--(CF)}_m\text{--W 기}$ 로 존재한다. 이러한 종류의 플루오르화 중합체의 예는 영국 특허 제1,145,445호 및 미합중국 특허 제3,506,635호에 기재되어 있다.

이어서, 제1 및 제2중합체는 예를 들면 미합중국 특허 제4,176,217호, 칼럼 7, 제43~55행 및 실시예 1에 기재된 바와 같이 블렌딩시킨다. 이어서, 생성된 블렌드를 필름 또는 펠렛 형태로 압출시키고, 염기를 사용하여 가수분해시키고, 이어서 산성화시켜 PFIEP-SO₃H와 PFIEP-CO₂H의 블렌드를 얻는다. 이들 중합체의 이온화 가능한 관능기를 가수분해하고 계속해서 산성화시키는 기술은 미합중국 특허 제4,176,215호, 칼럼 9, 제25~45행 및 실시예 1에 기재되어 있다.

본 발명의 측쇄는 그 자체로 사용될 수 있거나 또는 에틸렌적으로 불포화된 단량체로부터 제조된 1종 이상의 불활성 중합체와 블렌딩될 수 있다. 이와 같은 단량체로서는, 예를 들면 에틸렌, 스티렌, 염화비닐, 불화비닐, 불화비닐리덴, 클로로트리플루오로에틸렌, 비닐 에테르류, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르류, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 바람직하게는 약 20 내지 80%의 희석용 불활성 중합체를 함유하는 본 발명의 중합체들의 고상 블렌드는 당 업계에 잘 알려진 기술에 의하여 제조될 수 있다. 분말상, 과립상 또는 펠렛상이 개개 중합체를 먼저 서로 혼합한다. 이어서, 이러한 혼합물에 프레스, 스크류 압출기에서의 압출 또는 롤 밀 또는 고무 밀에서의 가공과 같은 각종 수단에 의하여 열 및 압력을 가한다. 본질적으로 균일한 블렌드를 형성하기 위해서는 단계들을 2회 이상 반복할 수 있다. 예를 들면, 압축 필름을 박편화시키거나 또는 소편으로 자른 후, 다시 프레스하여 필름을 형성할 수 있다. 압출된 중합체는 이 중합체를 압출시키면서 펠렛으로 잘게 절단시킬 수 있고, 이어서 이 펠렛을 재압출시킬 수 있다. 블렌드용 분말은 밀에서 분쇄시켜 제조할 수 있으며, 냉동 밀에서의 냉쇄(冷碎) 처리도 역시 유용한 기술이다.

본 발명에서 사용하기에 적합한 측쇄는 PFIEP-SO₃H 40~95%와 PFIEP-CO₂H 60~5%의 블렌드이다. 바람직한 측쇄는 PFIEP-SO₃H 70~95%와 PFIEP-CO₂H 30~5%의 블렌드이다. 또한, PFIEP-CO₂H 성분은 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 또는 이들 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 폴리클로로트리플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌 또는 퍼플루오로알킬 비닐 에테르(여기서, 알킬기는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유함) 또는 이들의 임의의 혼합물과의 공중합체와 같은 불활성 충전제로 대체시킬 수 있다.

측쇄 활성화는 소정의 저분자량 PTMEG를 제조함에 있어서 극히 중요한 단계이다. 활성화되지 않은 측쇄가 THF를 중합시키는데 사용되었을 때에는 통상 10,000 이상의 분자량을 갖는 PTMEG를 생성한다. 측쇄는 다음과 같은 방법들중 어느 하나의 방법 또는 이들 방법의 병용에 의해 활성화될 수 있다.

(1) 측쇄를 먼저 100°C의 오븐에서 0.1~100mmHg 범위의 감압하에 약 8시간 동안 건조시킨다. 이어서, 측쇄를 수분 함량이 50 내지 300ppm인 THF와 혼합하여 이 슬러리를 질소하에 85°C 이상에서 3시간 이상 가열한다. 활성화 온도의 바람직한 범위는 85~150°C이며, 지속 시간은 3시간 이상이어야 한다. 이러한 유형의 활성화는 THF가 이들 조건하에서는 중합되지 않기 때문에 유용하다. THF를 85°C 이상의 온도에서 중합시키는 것은 열역학적으로 불가능하다. 측쇄 활성화에 대한 한가지 납득할만한 설명은 계중에 존재하는 수분의 벌크가 이러한 온도에서 증발되어 측쇄를 탈수시킨다는 사실이다. (2) 측쇄를 0 내지 90°C 범위의 온도에서 건조 THF(수분 농도 100ppm)를 사용하여 수회 침출시킨다. 매회 측쇄를 THF로 침출시켜 측쇄중의 수분 농도를 감소시킨다. 대부분의 활성화 측쇄는 THF중의 수분 농도가 100ppm 이하로 감소될 때까지 THF로 침출시킴으로써 제조된다. 침출된 측쇄중의 추정 수분 농도는 약 2,000ppm이다. (3) 측쇄를 0.1~10mmHg로 유지된 진공 오븐에서 트리메틸 오르토포르메이트(TMOF) 존재하에 140~180°C로 건조시킨다. 측쇄에 대한 트리메틸 오르토포르메이트의 비는 0.5 내지 50중량%이다. 트리메틸 오르토포르메이트는 측쇄중에 존재하는 수분과 반응하여 둘다 고도로 휘발성인 메틸 포르메이트와 메탄올을 생성한다. 측쇄를 여러 단계에서 TMOF로 처리한다(사용된 TMOF의 총량은 측쇄의 양에 대해 0.5~50배임). 이어서, 측쇄를 진공 오븐에서 상기한 바와 같은 조건하에 8시간 동안 건조시켜 휘발성 반응 생성물과 함께 미반응 TMOF를 제거한다. 탈수된 측쇄중의 수분 농도는 약 1000~2000ppm이다. 탈수된 측쇄를 냉각시켜서 THF를 중합시키는데 사용할 수 있도록 준비한다. (4) 측쇄를 THF 존재하에 수분 증류 제거시킴으로써 건조시킨다. 이 습윤 측쇄를 THF와 혼합하고, THF/수분 혼합물을 대기압하에 용액의 표준비점에서 가열함으로써 또는 0°C~60°C 범위의 저온에서 진공 증류시킴으로써 증류 제거한다. 본 발명의 방법에서 사용되는 증류 THF의 양은 측쇄의 초기 수분 함량에 따라 측쇄 중량의 10 내지 20배 범위이다. 측쇄는 이 처리후 1000 내지 2000ppm의 잔류 수분을 함유하며, 이는 추가의 활성화 없이 그 자체로 사용될 수 있는 충분한 활성을 갖는다.

중합에 사용되는 THF는 중합용으로 시판되는 것들중 어느것이나 사용할 수 있다. THF의 수분 함량은 통상 10 내지 1,000ppm 사이에서 변한다. 과산화물 함량은 보통 0.002중량% 미만이다. THF는 바람직하지 않은

착색이나 산화물의 과도한 형성을 방지하기 위하여 부틸화 히드록시톨루엔과 같은 산화 억제제를 임의적으로 함유할 수 있다. 산화 억제제의 종류 및 농도는 중합에 거의 또는 전혀 영향을 끼치지 않는다.

본 발명의 계에 함유된 수분은 중합에 대한 연쇄 종결제로서 작용하며, 따라서 수분이 PTMEG 생성물의 수평균 분자량에 영향을 주기 때문에 수분 농도는 중요하다. 수분 농도가 낮을수록 보다 높은 평균 분자량을 제공한다. 수분 농도가 높을수록 보다 낮은 분자량을 제공한다. 수분이 너무 많이 존재하면, 전파 반응 속도가 매우 낮다. 이러한 이유로, 계의 수분 함량에 대해서는 주의하여야 한다. 수분은 THF 또는 촉매와 함께 계에 도입된다. 전술한 바와 같이, 중합 등급의 THF는 통상적으로 수분을 약 0.001 내지 0.1% 함유한다. 또한, 촉매는 강산성 술폰산기의 수화물을 단단히 유지하면서 수분을 함유한다. 촉매가 엄격한 조건하에서 진공 건조된 후에도, 최대 약 0.2중량%의 수분은 여전히 함유할 수 있을 것으로 추정된다. 반응 도중, 수분은 연쇄 종결제로서 소비되면서 계로부터 제거된다. 이러한 요인 때문에, 공정 과정 및 평형 조건에 접근되면서 반응계에 공급되는 THF의 수분 함량을 조절하여 배취에서 배취로 비교적 안정한 분자량을 소정 범위로 유지시키는 것이 필요하다.

본 발명의 방법은 배취식으로 또는 연속식으로 행할 수 있다.

배취식에 있어서는, 건조 질소가 느린 유동으로 퍼지고 교반기가 장착된 밀폐형 반응 용기에 THF를 충전시키고, 상기한 활성화 방법들중 하나 또는 몇가지 방법에 병합에 의해 활성화된 촉매를 THF에 대해 약 5 내지 45중량%, 바람직하기로는 약 25 내지 40중량% 범위의 양으로 충전시킨다. 이어서, 반응기를 교반 또는 진탕시키면서 온도를 주변 온도 내지 THF의 비점 범위로, 바람직하기로는 0 내지 65°C 범위로 유지시킨다. 보다 고온이 요구되면, 이 반응을 가압하에 행할 수 있다. 소정의 중합도에 도달했을 때(일반적으로 2 내지 60시간 후), 촉매를 여과, 원심 분리 또는 디캔테이션(decantation)에 의해 제거할 수 있으며, 필요에 따라서는 재사용전에 재차 건조시킬 수 있다.

중합 과정은 시료를 주기적으로 수집하여 예컨대 겔 투과 크로마토그래피로 분석하거나 히드록실가의 측정에 의해서 모니터링할 수 있다.

연속식에 있어서는, 연쇄 종결용 물을 소량 함유하는 THF 및, 임의로 또한 소량의 물을 함유하는 촉매를 반응기 내에 필수 농도 및 적합한 체류 시간을 제공하는 속도로 연속적으로 공급하고, 생성물과 과량의 반응물을 연속적으로 제거한다. 바람직하기로는, 촉매를 초기에 충전시키고, 적합한 스크린 또는 필터에 의해서 반응 대역에 유지시키고, 연속적인 사용을 위해 잔류시킬 수 있다. 연속식 계에 사용되는 반응기 체류 시간은 4 내지 40시간, 온도 조작 범위는 5° 내지 70°C, 반응기내 공급 속도는 시간 당 촉매 1g 당 THF 0.1 내지 1.0g이다.

반응기가 배취식 또는 연속식 반응기이건 간에 반응기를 반응기로부터 취출한 후, 미반응된 THF와 촉매는 통상의 기술에 의한 재활용으로 PTMEG 생성물을 수득하기 위해서 회수한다.

촉매가 어느 시간에 그의 활성을 상실하면, 전술한 한가지 이상의 활성화 방법에 의해서 촉매를 재활용시킬 수 있다.

배취식 및 연속식 중합 실험의 실시예를 이하에 기술한다.

[실시예 1]

(a) PFIEP-SO₃H 78중량% 및 PFIEP-CO₂H 22중량%를 함유하는 NR-55로 명명된 펠렛트화된(약 0.2mm 직경 × 0.5mm 길이의 원통형) 이온 교환 수지 블렌드의 배취를 THF중의 수분 함량이 80mcg(물 μg/THF ml)일 때까지 THF를 사용하여 반복 침출시킴으로써 활성화시켰다. 침출은 20°C에서 수행하였으며, 활성화된 촉매를 THF중에 5시간 유지시켜 비누화시켰다.

(b) 상기 (a)에서 제조한 미사용 촉매 45g과 THF 90.0g을 유리제 배취 반응기에 첨가하였다. 이어서, 반응기를 20°C로 냉각시켜 전파 반응시켰다. 2°C에서 1시간 후, 550의 수평균 분자량(M_n)을 갖는 PTMEG로 7% 전환되었다. 2시간이 지난 후에는 전환율은 M_n 911로 8.2%에 달하였다. 3시간이 지난 후에는 전환율은 M_n 933으로 10.6%로 증가하였다. 4시간 후에는 M_n 940으로 14.05% 전환되었고 수분 농도는 99mcg로 증가하였다.

이 촉매를 건조 THF로 세척하고, 물 0.15g을 반응기에 첨가하고, 다음날 새로운 THF 90g과 함께 동일 촉매 충전물의 재활용(Recycle) 1을 85°C로 4.5시간 가열한 후 중합의 재개를 위해 출발시켰다.

상기 데이터는 동일한 촉매 충전물의 4회 재활용을 통해 전개된 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[표 1]

THF를 PTMEG로 중합시키는데 있어서 수지 촉매의 성능

촉매	개시 ℃/시간	전파 반응 ℃/중요 시간/전환율/Mn	수분 농도(mcg) 및 중결시 처리
미사용	85/14.0	2/1시간/ 7.0% /550 2시간/ 8.2% /911 3시간/10.6% /933 4시간/14.0% /940	99mcg THF 세척 물 0.15g 첨가
재활용 2	85/11.0	2/2시간/ 2.0% /250	571mcg 고 H ₂ O/저 Mn. 건조 THF로 세척
재활용 3	85/18.0	2/1시간/ 7.0% /866 2시간/13.32%/864 3시간/16.9% /882 4시간/23.3% /896 5시간/27.0% /936 6시간/30.0% /949 7시간/ 2% /350	395mcg 6시간후 생성물 손실 건조 THF로 세척
재활용 4	85/14.0	2/1시간/ 7.5% /890 2시간/14.5% /905	중결

[실시예 2]

상기 실시예 1(a)에서 사용된 바와 같은 PFIEP-SOH 78%와 PFIEP-COH 28%의 또다른 시료를 산 처리하고, THF를 사용하여 수분 농도가 92mcg로 될 때까지 반복 세척하였다. 이 미사용 촉매(39g)와 건조 THF 77.0g을 배취식 반응기에 투입하고, 85℃로 20.0시간 동안 가열하여 중합을 개시하였다. 이어서, 반응기와 그의 내용물을 전파 반응 단계를 위해 2℃까지 냉각시켰다. 1시간 후, Mn 2300을 갖는 PTMEG로 2.0% 전환되었으며, 2시간 후에는 Mn 2,300으로 7.9%의 전환율이 측정되었고, 3시간 후에는 Mn 2,227에서 6.0%의 전환율이 측정되었다.

[실시예 3]

상기 실시예 1(a) 및 2에서 사용된 바와 같은 PFIEP-SOH 78%와 PFIEP-COH 28%의 촉매 시료 31.0g을 물에 담그고, 20℃에서 건조시킨 후, 건조 THF를 사용하여 침출시켰다. 이 미사용 촉매를 THF 63.4g에 첨가하고, 85℃로 19.5시간 가열하여 중합을 개시한 후, 전파 반응을 위해 7℃로 냉각시켰다. 1시간 후, Mn 1,400의 PTMEG로 10.0%가 전환되는 결과가 얻어졌다.

[실시예 4]

상기 실시예들에서 사용된 바와 같은 PFIEP-SOH 78%와 PFIEP-COH 28%의 촉매 2.0g을 건조 THF를 사용하여 수분 함량이 111mcg로 될 때까지 침출시켰다. 미사용 촉매 및 64.0g의 THF를 86℃로 12.0시간 가열하여 중합을 개시하고, 전파 반응을 위해 54℃로 냉각시켰다. 그 결과를 하기 표 2에 수록한다.

[표 2]

THF를 PTMEG로 중합하는데 있어서 수지 촉매의 성능

촉매	개시 ℃/시간	전과 반응 ℃/중요 시간/전환율/Mn	수분 농도(mcg) 및 중결시 처리
미사용	86/12.0	54/1시간/ 2.3% /2,800 2시간/ 5.1% /2,800 3시간/ 4.0% /2,800	- THF로 세척된 촉매
재활용 1	85/12.0	53/1시간/ 7.8% /2,800 2시간/10.7% /2,800	THF로 세척된 촉매
재활용 2	85/3.5	54/1시간/ 2.6% /2,800 2시간/ 5.0% /2,800	THF로 세척된 촉매
재활용 3	85/12.0	54/1시간/ 8.7% /2,800 2시간/ 7.7% /2,800	204mcg THF로 세척된 촉매
재활용 4	85/4.5	54/1시간/ 4.0% /2,300	THF로 세척된 촉매
재활용 5	85/12.0	54/1시간/ 6.0% /2,500	120mcg THF로 세척된 촉매
재활용 6	85/12.0	55/수집 데이터 없음	THF로 세척된 촉매
재활용 7	85/12.0	55/수집 데이터 없음	THF로 세척된 촉매
재활용 8	85/12.0	55/1시간/ 4.6% /2,500	245mcg THF로 세척된 촉매
재활용 9	85/12.0	60/1,4- 부탄디올 0.5g 첨가 1시간/ 3.4% /2,000 4시간/10.8% /1,400	THF로 세척된 촉매
재활용 10	85/12.0	60/1.5시간/ 9.8% /1,400 8시간/ 9.8% /1,400	THF로 세척된 촉매
재활용 11	85/12.0	56/1시간/12.3% /2,300 7시간/13.3% /2,300	THF로 세척된 촉매
재활용 12	85/12.0	55/1시간/11.5% /2,500	115 mcg THF로 세척된 촉매
재활용 13	85/12.0	55/0.5시간/14.5% /2,800 1시간/18.2% /2,800	1,4- 부탄디올 0.5g 첨가 THF로 세척된 촉매
재활용 14	85/18.0	65/1시간/ 6.0% /2,050 3시간/ 6.0% /2,050	119 mcg THF로 세척된 촉매
재활용 15	85/4.0	65/0.5시간/ 5.3% /2,000 1시간/ 6.6% /2,000	THF 없음 촉매 세척
재활용 16	85/12.0	65/1시간/ 5.8% /2,050 50/2시간/ 4.9% /2,000	128mcg THF로 세척된 촉매
재활용 17	85/15.0	55/1시간/ 4.8% /2,500 2시간/ 3.9% /2,500	THF로 세척된 촉매
재활용 18	90/12.0	60/0.5시간/10.62%/2,500 1시간/16.8% /2,500 2시간/18.0% /2,500	113mcg THF로 세척된 촉매
재활용 19	120/12.0	60/120℃에서 12시간 동안 진탕 결여에 의해 검게탄 촉매 반응 종결.	

실시에 5 내지 8은 PFIEP-SOH 80중량%와 PFIEP-COH 20중량%의 블렌드로부터 제조된 촉매를 사용하였다. 사용한 PFIEP-SOH 전구물질 수지는 11의 응용지수를 가졌다. 실시에 5 내지 7은 0.1mm 직경×0.5mm 길이의 원통형 펠렛으로 된 표준 입도를 가졌다. 실시에 8에서 사용한 촉매의 입도는 약 1/2로 작게 하였다. 실시에 9의 촉매는 PFIEP-SOH 80중량% 및 플루오르화 에틸렌 프로필렌 중합체 20중량%의 블렌드로부터 표준 입도로 제조되었으며, THF를 사용하여 통상 방법으로 추출시켜 건조시켰다.

실시에 5 및 6의 촉매는 THF중의 수분 농도가 166mcg로 될 때까지 45° 내지 50℃에서 건조 THF로 수차례 침출시킨 수지 70.0g으로 출발시켰다. 이 촉매 슬러리를 촉매 35g 및 THF 70g을 함유하는 거의 같은 분량들로 나누었다. 촉매 대 THF의 동일한 35 : 70중량비도 역시 실시에 7에서 유지시켰다. 실시에 8에서는 촉매 대 THF 중량비를 35 : 100 내지 35 : 72~76으로 변화시켰고, 실시에 9에서는 32 : 65로 변화시켰다.

실시에 5에서는 촉매 슬러리를 유리제 반응기에 투입시켰고, 실시에 6에서는 철제 반응기를 사용하였다.

실시에 7과 8에서는 산성 교환에 이어 건조 THF로 21℃에서 THF중의 수분이 74mcg로 될 때까지 세척하여 촉매를 제조하였다.

THF를 PTMEG로 중합시킴에 있어서 이들 촉매의 성능을 하기 표 3에 나타낸다.

[표 3a]

THF를 PTMEG로 증합시키는데 있어서 수지 촉매의 성능

촉매	개시 ℃/시간	전파 반응 ℃/중요 시간/전환률/Mn	중결시 수분 농도
실시예 5 (유리 반응기)			
미사용	90/12.0	육조의 일정 온도를 위한 가열의 실패; 불완전 개시	
재활용 1	90/2.0	63/1시간/ 1.8% /2,200 2시간/ 2.2% /2,200	164mcg

[표 3b]

실시예 6 (철제 반응기)			
미사용	90/12.0	육조의 일정 온도를 위한 가열기의 실패; 불완전 개시	
재활용 1	90/2.0	63/ 1시간/ 7.5% /2,450 1.5시간/10.5% /2,500 2.3시간/11.0% /2,500 19시간/10.5% /2,780	153mcg THF로 세척된 촉매
재활용 2	90/ 4.5	65/ 1시간/ 4.4% /3,040 1.5시간/ 5.0% /2,891 20시간/15% /2,882	THF로 세척된 촉매
재활용 3	90/36.0	60/2시간/ 5% /2,891 3시간/ 4% /2,852	122mcg THF로 세척된 촉매
재활용 4	90/14.0	60/1시간/ 11% /2,800 2시간/ 22% /2,852	119mcg THF로 세척된 촉매 CF ₃ CO ₂ H 2g 첨가
재활용 5	90/4.0	62/1시간/ 2% /1,300	175mcg THF로 세척된 촉매
재활용 6	90/12.0	67/1시간/ 5% /1,300 2시간/13.6% /1,300 3시간/13.5% /1,300	각주(1) 참조 THF로 세척된 촉매
재활용 7	90/12.0	60/1시간/ 5% /1,300 2시간/11% /1,300	각주(2) 참조 THF로 세척된 촉매
재활용 8	90/12.0	60/1시간/ 4.5% /1,300 2시간/ 6.9% /1,384 3시간/ 7.0% /1,300 5시간/ 4.5% /1,300	각주(3) 참조 반응 중결

각주:(1) 개시도중 전당 상실

(2) 개시 또는 전파도중 전당 없음

(3) 개시중 전당 없음

실시예 7			
미사용	85/3.0	8/1시간/ 2.0% /3,000	THF로 세척된 촉매
재활용 1	85/16.0	7/ 1시간/ 1.5% /저 Mn 2시간/ 6.5% /저 Mn 4.5시간/ 2.0% /저 Mn	THF로 세척된 촉매
재활용 2	85/16.0	7~23/2시간/ 2.5% /3,000 7시간/ 4.0% /3,000	THF로 세척된 촉매
재활용 3	85/16	7~9/1시간/ 6.0% /3,000	THF로 세척된 촉매
실시예 8			
미사용	86/16.0	6/1시간/ 1.0% /저 Mn 30/5시간/ 2.5% /저 Mn	200mcg THF로 세척된 촉매

[표 3c]

재활용 1	86/19.0	6/ 1시간/ 7% /3,200 2.5시간/10% /3,200 3.5시간/ 8% /3,200	114mcg THF로 세척된 촉매
재활용 2	86/4.0	8/1시간/ 7% /3,200	121mcg THF로 세척된 촉매 물 0.01g 첨가
재활용 3	86/13.0	6/0.5시간/ 3.0% /3,000 1.0시간/ 4.6% /3,000	143mcg THF로 세척된 촉매
재활용 4	86/17.0	6/0.5시간/16.0% /3,200 1.2시간/14.0% /3,200	114mcg 반응 정지
실시예 9			
미사용	85/16.0	51/0.5시간/ 4.8% /저 Mn 1.5시간/ 6.5% /저 Mn 4.0시간/ 7.3% /저 Mn	231mcg THF로 세척된 촉매
재활용 1	86/18.0	56/0.5시간/ 7.2% /2,350 1시간/ 7.8% /2,350 3시간/ 7.2% /2,350 5시간/ 9.7% /2,350	81mcg THF로 세척된 촉매
재활용 2	86/17.0	54/0.5시간/ 26% /3,200	131mcg THF로 세척된 촉매 물 0.025g 첨가
재활용 3	86/4.0	56/0.5시간/ 17% /3,200	THF로 세척된 촉매 물 0.049g 첨가
재활용 4	86/2.5	59/0.5시간/ 6.5% /3,000	149mcg 반응 종결

[표 4a]

실시예 10

연속 조작:THF의 공급량=0.9mL/분

촉매 = 70% PFIEP-SO₃H 30%와 PFIEP-CO₂H 120.13g

경과된 누적시간, 시간	THF의 수분 함량, mcg	PTMEG로의 전환, 중량%	수 평균분자량, Mn	THF의 물수
반응기 온도=65℃				
0	530	0	0	0
24	580	1.60	800	0.0104
41	630	1.50	717	0.0181
47	630	1.13	749	0.0201
65	491	2.70	792	0.0334
72	500	2.20	815	0.0375
88	606	3.20	880	0.0501
96	935	3.20	904	0.0562
117	-	4.00	940	0.0755
144	658	4.00	1,088	0.0969

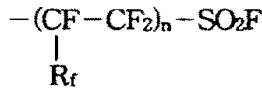
[표 4b]

162	539	4.00	1,004	0.1124
167	539	5.15	1,028	0.1178
187	409	8.90	1,200	1.1498
191	409	7.40	1,112	0.1555
210	409	11.90	1,080	0.2007
214	409	15.10	1,587	0.2089
234	376	13.90	1,572	0.2471
238	604	8.00	1,575	0.2515
239	604	7.00	2,124	0.2522
257	657	9.80	1,956	0.2717
반응기 온도는 68℃에서 257시간이었다. 반응기 온도를 262시간까지 61℃로 떨어뜨리고, 이 온도를 반응이 종결되는 689시간까지 유지시켰다.				
262	657	9.80	2,058	0.2768
304	550	9.00	2,948	0.3045
334	518	7.00	3,203	0.3187
355	578	11.75	1,931	0.3463
359	578	13.40	2,003	0.3521
383	-	11.00	2,641	0.3737
402	349	12.30	3,561	0.3879
407	447	14.07	3,819	0.3919
450	-	0.03	9,918	0.3919
501	-	14.80	4,636	0.4271
521	-	3.80	2,786	0.4330
525	-	3.90	3,113	0.4341
545	-	6.00	3,500	0.4415
549	-	12.80	2,760	0.4455
570	-	47.10	3,416	0.5080
689	-	1.20	3,480	0.5169

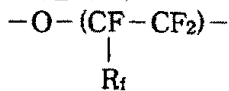
(57) 청구의 범위

청구항 1

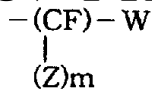
(a) 관능기 또는 펜던트(pendant) 측쇄가 결합된 플루오르화 탄화수소 골격 사슬을 가지며, 상기 펜던트



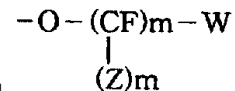
측쇄는 또한 관능기와 기(여기서, R_f는 F, Cl 또는 C-1 내지 C-10 퍼플루오로알킬 라디칼이고, n은 1 내지 5의 정수임)을 함유하고, 중합체의 측쇄중의 관능기는 말단의



SO₂F 기로 존재하는 중합체인, 술포닐 관능기를 갖는 용융 가공 가능한 중합체 40~95%와, (b) 관능기 또는 펜던트 측쇄가 결합된 플루오르화 탄화수소 골격 사슬을 가지며, 상기 펜던트



측쇄는 관능기와 가(여기서, Z는 F 또는 CF₃ 이고, m은 1 내지 12이며, W는 -COOR 또는



-CF₂COOR이고, R은 저급 알킬기임을 함유하고, 중합체의 측쇄중의 관능기는 말단의

기로 존재하는 중합체인, 카르복실 관능기를 갖는 용융 가공 가능한 중합체 60~5%, 및 (c) 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 또는 테트라플루오로에틸렌 또는 클로로트리플루오로에틸렌과 1종 이상의 헥사플루오로프로필렌 또는 퍼플루오로알킬 비닐 에테르(여기서, 알킬기는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유함) 또는 이들의 혼합물과의 공중합체중에서 선택된 불활성 충전제 최대 80%를 용융 블렌딩시켜서 생성된 중합체를 펠렛트화시키고, 그리고 (d) 상기 (c)의 펠렛트화된 용융 가공 가능한 중합체를 가수분해시키고, 이어서 필요시 산성화시켜 전환시킨 후, 중합체의 수분 함량을 1,000 내지 2,000ppm으로 감소시킴으로써 형성되는, 가수분해 및 이어서 필요시 산성화시킴으로써 형성된 펜던트 술포산기를 갖는 용융 가공 가능한 퍼플루오르화 이온 교환 중합체와 펜던트 카르복실산기를 갖는 용융 가공 가능한 퍼플루오르화 이온 교환 중합체의 블렌드로 이루어진 산성 중합체 수지 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매를 0.1~100mmHg(절대)의 압력하에 약 90℃에서 약 8시간 동안 오븐 건조시키고, 이어서 이 촉매를 수분 함량이 50 내지 300ppm인 테트라히드로푸란과 혼합하여 질소하에 85℃ 내지 150℃에

서 테트라히드로푸란의 중합을 방지하는 조건하에 3시간 이상 가열함으로써 촉매중의 수분 함량을 1,000 내지 2,000ppm으로 감소시킨 것인 산성 중합체 수지 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 촉매를 0° 내지 90°C의 온도에서 수분 함량이 100ppm 미만인 건조 테트라히드로푸란을 사용하여 테트라히드로푸란 침출제중의 수분 농도가 100ppm 이하로 감소되고 침출된 촉매중의 잔류 수분 농도가 1,000 내지 2,000ppm으로 될 때까지 반복 침출시킴으로써 촉매중의 수분 함량을 1,000 내지 2,000ppm으로 감소시킨 것인 산성 중합체 수지 촉매.

청구항 4

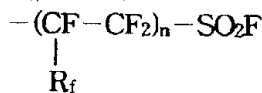
제1항에 있어서, 촉매를 0.1~10mmHg(절대)의 압력하에 140° ~180°C의 오븐에서 촉매 1부당 트리메틸 오르토포르메이트 0.5 내지 50부 존재하에 건조시켜 촉매중의 수분을 메틸 포르메이트로 전환시키고, 이어서 추가로 이 촉매를 오븐에서 진공하에 8시간 이상 가열하여 잔류하는 흔적량의 트리메틸 오르토포르메이트와 메틸 포르메이트를 휘발시키고 촉매중의 잔류 수분 농도를 1,000 내지 2,000ppm으로 감소시킴으로써, 촉매중의 수분 함량이 1,000 내지 2,000ppm으로 감소된 것인 산성 중합체 수지 촉매.

청구항 5

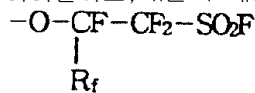
제1항에 있어서, 촉매 1중량부당 테트라히드로푸란 10 내지 20중량부 존재하에 상기 촉매로부터 수분을 추출 증류시켜서 얻은 습윤 촉매를 테트라히드로푸란과 혼합하고, 테트라히드로푸란/수분 혼합물 또는 공기 혼합물을 증류시켜서 촉매중에 남아있는 잔류 수분량이 1,000 내지 2,000ppm 범위인 촉매를 수득함으로써, 촉매중의 수분 함량이 1,000 내지 2,000ppm으로 감소된 것인 산성 중합체 수지 촉매.

청구항 6

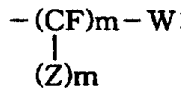
(a) 관능기 또는 펜던트(pendant) 측쇄가 결합된 플루오르화 탄화수소 골격 사슬을 가지며, 상기 펜던트



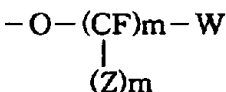
측쇄는 또한 관능기와 기(여기서, R_f는 F, Cl 또는 C-1 내지 C-10 퍼플루오로알킬 라디칼이고, n은 1 내지 5의 정수임)를 함유하고, 중합체의 측쇄중의 관능기는 말단의



40~95%와, (b) 관능기 또는 펜던트 측쇄가 결합된 플루오르화 탄화수소 골격 사슬을 가지며, 상기 펜던트



측쇄는 관능기와 기(여기서, Z는 F 또는 CF₃ 이고, m은 1 내지 12이며, W는 -COOR, -CF₂COOR 또는 -CN이고, R은 저급 알킬기임)를 함유하고, 중합체의 측쇄중의 관능기는 말단의



기로 존재하는 중합체인, 술포닐 관능기를 갖는 용융 가공 가능한 중합체 60~5%의 블렌드로 이루어진 산성 이온 교환 수지 촉매를 (c) 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 또는 테트라플루오로에틸렌 또는 클로로트리플루오로에틸렌과 1중 이상의 헥사플루오로프로필렌 또는 퍼플루오로알킬 비닐 에테르(여기서, 알킬기는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유함) 또는 이들의 혼합물과의 공중합체중에서 선택된 불활성 충전제 최대 80%와 용융 블렌딩시켜서 생성된 중합체를 펠렛트화시키고, 그리고 (d) 상기 (c)의 펠렛트화된 용융 가공 가능한 중합체를 가수분해시키고, 이어서 산성화시켜 전환시킨 후, 중합체의 수분 함량을 1,000 내지 2,000ppm으로 감소시킴으로써 형성된 펠렛트화된 퍼플루오르화 이온교환 수지 촉매를 투입된 테트라히드로푸란의 중량에 대해 5 내지 45%의 양으로 존재시키면서 수분 함량이 10 내지 300ppm인 테트라히드로푸란을 0° 내지 65°C의 온도에서 소정의 중합도에 도달할 때까지 2 내지 60시간 동안 교반 또는 진탕시켜 테트라히드로푸란을 중합시킴으로써 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜 생성물을 얻고, 이어서 상기 촉매로부터 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜을 분리시키는 것으로 이루어지는, 수평균 분자량 250 내지 4,000의 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 촉매를 사용하기 전에 촉매를 0.1~100mmHg(절대)의 압력하에 약 90°C에서 약 8시간 동안 오븐 건조시키고, 이어서 이 촉매를 수분 함량이 50 내지 300ppm인 테트라히드로푸란과 혼합하여 질소하에 0.1 내지 10mmHg의 압력 및 85 내지 150°C의 온도에서 테트라히드로푸란의 중합을 방지하는 조건하에 3시간 이상 가열함으로써 촉매중의 수분 함량을 사용전에 1,000 내지 2,000ppm으로 감소시킨 것인 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 촉매를 사용하기 전에 촉매를 0° 내지 90°C 범위의 온도에서 수분 함량이 100ppm 미만인 건조 테트라히드로푸란을 사용하여 테트라히드로푸란 침출제중의 수분 농도가 100ppm 이하로 감소되고 침출된 촉매중의 잔류 수분 농도가 1,000 내지 2,000ppm으로 될 때까지 반복 침출시킴으로써 촉매중의 수분 함량을 사용전에 1,000 내지 2,000ppm으로 감소시킨 것인 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 촉매를 사용하기 전에 촉매를 0.1 내지 10mmHg(절대)의 압력하에 140° 내지 180°C의 오븐에서 촉매 1부당 트리메틸 포르메이트 0.5 내지 50부 존재하에 건조시켜 촉매중의 수분을 메틸 포르메

이트로 전환시키고, 이어서 추가로 이 촉매를 오븐에서 진공하에 8시간 이상 가열하여 잔류하는 흔적량의 트리메틸 오르토포르메이트와 메틸 포르메이트를 휘발시키고 촉매중의 잔류 수분 농도를 1,000 내지 2,000ppm으로 감소시킴으로써, 촉매중의 수분 함량이 사용전에 1,000 내지 2,000ppm으로 감소된 것인 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 촉매를 사용하기 전에 촉매 1중량부당 테트라히드로푸란 10 내지 20중량부 존재하에 상기 촉매로부터 수분을 추출 증류시켜서 얻은 습윤 촉매를 테트라히드로푸란과 혼합하고, 테트라히드로푸란/수분 혼합물 또는 공비 혼합물을 증류시켜서 촉매중에 남아있는 잔류 수분량이 1,000 내지 2,000ppm 범위인 촉매를 수득함으로써, 촉매중의 수분 함량이 사용전에 1,000 내지 2,000ppm으로 감소된 것인 방법.

청구항 11

제1항의 펠렛트화된 퍼플루오르화 이온 교환 수지 1그램 당 수분 함량이 1000ppm 미만인 테트라히드로푸란을 시간당 0.1 내지 1.0g으로 공급하고, 4 내지 40시간 체류 시간 동안 5° 내지 70°C 범위의 온도에서 운전한 후 유출액을 회수하고, 추가로 감압하에 처리하여 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜 생성물로부터 과량의 테트라히드로푸란 및 흔적량의 휘발성분을 제거하는 것으로 이루어지는, 수평균 분자량 250 내지 4,000의 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜의 연소식 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 촉매를 사용하기 전에 촉매를 0.1~100mmHg(절대)의 압력하에 100°C 이상에서 약 8시간 동안 오븐 건조시키고, 이어서 이 촉매를 수분 함량이 50 내지 300ppm인 테트라히드로푸란과 혼합하고, 질소하에 0.1 내지 10mmHg(절대)의 압력하에 테트라히드로푸란의 중합을 방지하는 조건하에서 3시간 이상 가열함으로써, 촉매중의 수분 함량을 사용전에 1,000 내지 2,000ppm으로 감소시킨 것인 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 촉매를 사용하기 전에 촉매를 0° 내지 90°C 범위의 온도에서 수분 함량이 100ppm 미만인 건조 테트라히드로푸란을 사용하여 테트라히드로푸란 침출제중의 수분 농도가 100ppm 이하로 감소되고 침출된 촉매중의 잔류 수분 함량이 1,000 내지 2,000ppm으로 될 때까지 반복 침출시킴으로써, 촉매중의 수분 함량을 사용전에 1,000 내지 2,000ppm으로 감소시킨 것인 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 촉매를 사용하기 전에 촉매를 0.1 내지 10mmHg(절대)의 압력하에 140° 내지 180°C의 오븐에서 촉매 1부당 트리메틸 포르메이트 0.5 내지 5부 존재하에 건조시켜 촉매중의 수분을 메틸포르메이트로 전환시키고, 이어서 추가로 이 촉매를 오븐에서 진공하에 8시간 이상 가열하여 잔류하는 흔적량의 트리메틸 오르토포르메이트와 메틸 포르메이트를 휘발시키고 촉매중의 잔류 수분 함량을 1,000 내지 2,000ppm으로 감소시킴으로써, 촉매중의 수분 함량이 사용전에 1,000 내지 2,000ppm으로 감소된 것인 방법.

청구항 15

제11항에 있어서, 촉매를 사용하기 전에 촉매 1중량부당 테트라히드로푸란 10 내지 20중량부 존재하에 촉매로부터 수분을 추출 증류시켜서 얻은 습윤 촉매를 테트라히드로푸란과 혼합하고, 테트라히드로푸란/수분 혼합물의 공비 혼합물을 증류시켜 촉매중에 남아 있는 잔류 수분량이 1,000 내지 2,000ppm 범위인 촉매를 수득함으로써, 촉매중의 수분 함량이 사용전에 1,000 내지 2,000ppm으로 감소된 것인 방법.