

A6
B6

美國(地區) 申請專利, 申請日期: 1996,2,7 案號: 08/597,781, ☐有 ☒無主張優先權

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

五、發明說明(1)

發明領域

本發明係有關製備聚醚多元醇(其可用於製備聚氰基甲酸酯發泡體、彈性體、密合劑、塗覆劑及黏著劑)之方法。特別而言，本發明係一種使用雙金屬氰化物(DMC)催化劑之多元醇製備方法。此方法獨特地使用水或低分子量多元醇作為聚合反應之起始物，且產生具有降低含量之高分子量多元醇尾之多元醇。

發明背景

雙金屬氰化物(DMC)錯合物為以環氧化物聚合方法製備聚醚多元醇之高活性催化劑。此催化劑能製備即使在高分子量仍具有窄分子量分佈及非常低不飽和度(低單元醇含量)之聚醚多元醇。最近之改良已形成具有特殊活性之DMC催化劑。可參見，例如，美國專利第5,470,813號案。

雖然從1960年代即已知DMC催化劑，但由此催化劑製備多元醇之商業化劑係則係最近之現象，且最商業化之聚醚多元醇仍以氫氧化鉀製備之。DMC多元醇之商業化之延遲之一理由為一般傳統多元醇起始物(例如，水、丙二醇、甘油、三甲基丙烷等)起始DMC催化之環氧化物聚合反應非常緩慢，特別典型批式多元醇製備方法中。典型上，多元醇起始物與DMC催化劑被注入反應器且與少量環氧化物加熱，催化劑變具活性，剩餘環氧化物被連續加入反應器而完成聚合反應。

典型之使用KOH或DMC催化劑製備多元醇之批式方法中，所有多元醇起始物開始時被注入反應器，當KOH被作為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

催化劑時，習知此項技藝者皆知連續添加起始物(通常為諸如甘油或丙二醇之低分子量多元醇)及環氧化物，會產生與起起始時注入所有起始物而製得之產物相比具有較寬分子量分佈之多元醇。此為真實的，因為與KOH之烷氧化反應速率實質上與多醇分子量無關。若低分子量物種被連續引入，分子量分佈會變寬。

一般，具有寬分子量分佈之多元醇為非所欲，因為其具有相對高之黏度，其於聚氨基甲酸酯配方中會對可加工性產生不利之衝擊，特別是由多元醇製備預聚物時。此外，具有窄分子量分佈之多元醇一般產生具較佳物性之聚氨基甲酸酯。

熟習此項技藝者確信於DMC催化之多元醇合成中連續添加起始物亦產生具有相對寬分子量分佈之多元醇。因此，DMC多元醇合成技藝幾乎係教示開始時注入所有起始物至反應器，且於聚合反應期間連續添加環氧化物。一例外為美國專利第3,404,109號案(Milgrom)。Milgrom教示使用DMC催化劑及水為起始物製備聚醚多元醇之小規模方法。Milgrom教示於被玻璃瓶中注入DMC催化劑、所有使用之環氧化物及水，加熱封蓋之瓶子及內容物，使環氧化物產生聚合反應。Milgrom教示(第7欄)當使用大量的水產生低分子量之調聚物，較佳者係以增量方式添加水，因為大量的水會減少調聚反應之速率。增量方式添加起始物(水)被用以產生實際反應速率。因此，Milgrom將所有環氧化物於開始時注入反應器，但以增量方式添加起始物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3)

有趣地，Milgrom亦教示增量添加水亦可用於產生比在反應開始時添加所有水高者為寬之分子量分佈之調聚物。換言之，由DMC催化方法所預期之結果與以KOH催化方法獲得之結果相同；連續或增量增加起始物應產生具寬分子量分佈之多元醇。因此，熟習此技藝者由Milgrom得知增量添加起始物至DMC催化環氧化物聚合反應會產生較所有起始物於開始時即被注入所獲得者為寬之分子量分佈。

Heuvelsland(美國專利第5,114,619號案)教示製備聚醚多元醇之方法，其包含連續添加水及環氧化物至含有鋇或鋁之氧化物或氫氧化物催化劑之反應混合物。DMC催化之方法未被揭示。Heuvelsland之方法產生具有降低不飽和度之多元醇。Heuvelsland之方法產生具有降低不飽和度之多元醇。於鋇或鋁催化劑存在中連續添加水對多元醇分子量分佈之衝擊未被討論。Heuvelsland認知，不同於水，連續添加低分子量之二元醇、三元醇及聚氧伸烷基二醇不會降低多元醇之不飽和度。此外，以KOH取代鋇或鋁催化劑不會產生改善。

因為傳統多元醇起始物與DMC催化劑起始非常緩慢，較高分子量之多元醇起始物(例如，400~700分子量之丙氧基化甘油)一般被使用之。此等較高分子量之多元醇起始物較佳被免除，因其需使用專門反應各別合成之(例如，由甘油、環氧丙烷及KOH)。此外，KOH催化劑在其被作為DMC催化劑多元醇製備之起始劑前需由起始多元醇移除

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (4)

，因此即使最微量之基本物質會使DMC催化劑失去活性。因此，需要傳統之具有改良能力之KOH多元醇單元製備可與DMC催化劑有效使用之起始多元醇。一種能使DMC催化劑與諸始丙二醇或甘油之傳統起始使用之方法為值得的。

DMC催化劑之不尋常反應性對多元醇製造者存在另一挑戰：反應器阻塞。使用DMC催化劑於反應器中易成黏的多元醇膠，此等膠會依時間而累積，阻塞反應器，最後使反應器終斷。此等凝膠(其於一般KOH催化多元醇合成中不被察出)較佳係被移除。

如同於典型批式聚醚多元醇合成般於開始時注入所有起始物之結果為反應器通常不能被有效使用之。例如，由2000分子量之聚氧伸丙基二醇(2K二醇)起始物製備4000分子量之聚氧伸丙基二醇(4K二醇)，反應器於反應開始時幾乎半滿；製備50加崙之產物，需以25加崙之2K二醇起始物開始。有價值之方法會克服此“建立比例”之限制，且能有效使用反應器，而無關於起始物或產物之分子量。例如，有利者為具有僅以5加崙2K二醇起始物注入加50加崙反應器而仍製備50加崙4K二醇產物之選擇。

除DMC催化劑方法挑單外，商業上接受DMC催化多元醇因多元醇加工處理及性能之多變(特別是生產可撓性及模製聚氨基甲酸酯發泡體時)而受阻。DMC催化之多元醇通常無法被“滴入”為KOH催化多元醇設計之發泡體配方中，因為多元醇不會等化加工處理。DMC催化多元醇通常產生太多或太少之發泡體穩定性。多元醇中之一批一批之多變

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)

性產生不可預期之發泡配方。於具有DMC催化多元醇發泡體配方中之不可預期性之原因尚未被完全瞭解，且一致之結果仍難解。

需要一種製備DMC催化多元醇之改良方法。特別需要一種除去需以KOH催化各別合成多元醇起始劑且能使用簡單起始物(諸如，水-丙二醇及甘油)之方法。有價值之方法能除去多元醇凝膠產生之反應器阻塞之問題，且能有效使用反應器、克服建立比例限制。較佳者，此方法能產生具有相對窄分子量分佈之聚醚多元醇，因此等多元醇更易於加工處理且產生具有良好物性之聚氨基甲酸酯。亦需要於聚氨基甲酸酯配方中更一致之加工處理及實施之多元醇，特別是可撓性及模製發泡體中。

發明總述

本發明為一種製備雙金屬氟化物催化多元醇之改良方法。此方法包含於雙金屬氧化物(DMC)催化劑，連續添加之起始物(S_0)及選擇性之起始注入起始(S_1)存在中，藉由環氧化物之聚合反應製備聚醚多元醇。連續添加之起始物包含所用總起始物(總起始物 = $S_0 + S_1$)之至少約2當量%。雖然傳統製備DMC催化多元醇之方法於聚合反應開始時注入所有欲用起始物至反應器，但本發明方法獨特起將環氧化物及 S_0 於聚合反應期間連續添加至反應混合物。

本發明方法具有驚人且有價值之益處。首先，不同於其它DMC催化多元醇製備方法，本發明方法有效使用水或低分子量多元醇為起始物。之前，此等起始劑一般係被禁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

止，因其緩慢起始性質之故。第二，因為水或低分子量多元醇可被作為起始前，此方法免除於各別特定反應器中藉由KOH催化劑合成昂貴較高分子量多元醇起始物。第三，此方法固服使用DMC催化劑所伴隨之因多元醇凝膠配方產生之反應器阻塞問題。第四，本發明方法能有效使用反應器且克服許多建立比例限制。第五，本發明方法出人意外地製備具有窄分子量分佈之聚醚多元醇，其對於良好聚氨基甲酸酯物性為所期望的。雖然，習知技術教示避免連續添加起始物，吾等意外地發現於DMC催化多元醇合成中連續添加起始物不會產生具寬分子量分佈之多元醇。

本發明包含於DMC催化多元醇合成中藉由連續添加環氧化物及至少約2當量% S。製備聚醚多元醇。此多元醇提供對聚氨基甲酸酯配方具出人意外且有用之益處。特別是，與習知之DMC催化多元醇相比，此多元醇含有降低比例之高分子量尾(即，具數平均分子量大大於約100,000之多元醇)。

吾人意外發現具有降低最高分子量尾之多元醇較易於形成聚氨基甲酸酯系統一特別是可撓性模製發泡體一旦提供更可預期之加工處理及性能。吾之結果證明DMC催化多元醇所見視之聚氨基甲酸酯發泡體性能之多變性非常大，因為即使是小量之高分子量多元醇尾存在之故。本發明多元醇(其與無連續添加起始物製得之多元醇相比，含有降低量高分子量尾)提供改良之加工處理性，產生較少之緊密發泡體或發泡體致密之問題，且產生具優異物性之可撓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

性模製聚氨基甲酸酯發泡體。

圖示簡要說明

第1至5圖為使用連續添加起始物之本發明DMC催化方法(第1至3圖)或比較方法(第4至5圖)製備之聚醚多元醇樣品之凝膠滲透色譜(GPC)分析之結果。此等圖於範例5、比較例6及範例8作更完全解釋。

本發明之詳結描述

本發明方法包含於雙金屬氧化物(DMC)催化劑，連續添加之起始物(S₀)及選擇性之起始注入起始(S_i)存在中，藉由環氧化物之聚合反應製備聚醚多元醇。

一般，任何使用DMC催化劑之可聚合環氧化物可被用於此方法。較佳之環氧化物為環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷(第如，1,2-環氧丁烷、異環氧丁烷)、苯乙烯氧化物等，及其混合物。使用DMC催化劑及含羥基之起始物之環氧化物之聚合反應產生聚醚多元醇，其如此技藝所知者。

於DMC催化劑存在中與環氧化物共聚合之其它單體可被包含於本發明中，製備其它型式之環氧化物聚合物。例如，環氧化物與oxetane共聚合(美國專利第3,404,109號案所教示)產生聚醚，或與酸酐產生聚酯或聚醚酯(美國專利第5,145,883及3,538,043號案所教示)。

催化劑為雙金屬氧化物(DMC)催化劑。任何此技藝所知之DMC催化劑可適用於本方法中。此等此技藝所已知催化劑為水溶性金屬鹽(例如，氯化鋅)及水溶性金屬氧化物鹽(例如，六氟基鈷酸鉀)之反應產物。製備適當DMC催化

五、發明說明(8)

劑描述於許多參考文獻，包含，例如，美國專利5,158,922、4,477,589、3,427,334、3,941,849、5,470,813及5,482,908號案。此等教示在此被併入參考用。特佳DMC催化劑為六氟基鈷酸鉀。

DMC催化劑包含有機錯合劑。如先前參考案所教示，錯合劑為活化催化劑之所需。較佳錯合劑為水溶性含雜原子之有機化合物，其可與DMC化合物錯合。特別佳之錯合劑為水溶性脂族醇。較佳為第三丁基醇。DMC催化劑可包含，除有機錯合劑外，聚醚，如美國專利5,482,908號案。

用於本方法中之較佳DMC催化劑為如美國專利5,482,908及5,470,813號案所述之高活化催化劑。高活性使催化劑能於非常低濃度使用之，較佳為足以克服任何需將催化劑由完工之聚醚多元醇產物移除催化劑之低濃度。

本發明方法使用連續添加起始物(S_c)。傳統製備多元醇之方法，包含KOH催化及DMC催化方法，於聚合反應開始時注入催化劑及所有被使用之所有起始物，然後連續添加環氧化物。相對地，本發明方法當添加環氧化物時，連續添加至少約2當量%之總起始物。S_c可與環氧化物混合，或可以各別流體添加。

S_c較佳為水或低分子量多元醇。此申請案所定義之低分子量多元醇具有，或更多之羥基及少於約300之數平均分子量。適當之低分子量多元醇包含，例如，甘油、丙二醇、二丙二醇、乙二醇、三甲基醇丙烷、蔗糖、山梨糖醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

、三丙二醇等，及其混合物。較佳之連續添加起始物為水、丙二醇、二丙二醇、甘油及三甲基醇丙烷。 S_o 亦可為具有數平均分子量大於約300且少於目標多元醇產物之數平均分子量之多元醇。 S_o 可含有全部使用之起始組份；因此，本發明可用以僅由諸如丙二醇或甘油之基本起始物製備DMC催化多元醇。

S_o 亦可為作為DMC催化環氧化物聚合反應之起始劑之已知之其它活性之含氫化合物，包含，例如，醇、硫醇、醛及酮，其含有可稀醇化之氫，馬綸酯、酚、羧酸及酸酐、芳香胺、乙炔等，及其混合物。適合之活性含氫化合物之例子顯現於美國專利第3,900,518、3,941,849及4,472,560號案，其等教示在此被併入以供參考。

所用 S_o 之量為所用起始物總量之至少約2當量%。起始物(S_t)之總量為連續添加之起始物(S_o)的量加上起始注入起始物(S_i)之量。因此， $S_t = S_o + S_i$ ，連續添加起始物之當量%(eq%)等於 $[S_o / (S_o + S_i)] \times 100$ 。用於特定情況之 S_o 含量依許多因素而定，包含反應器尺寸，目標物分子量、 S_o 之一致性使用 S_o 之理由等。例如，若 S_o 僅係用以除去其它傳統DMC催化多元醇方法之高分子量多元醇尾時，所需 S_o 之量可能很少；用於此目的之較佳範圍為約2至約10eq%。相反地，其可能欲添加大部份或所有起始物作為 S_o ，特別是當望除去KHO為主之多元醇起始物時。

聚合反應期間 S_o 可於任何時間連續添加。例如，純環氧化物可於開始時添加，其後連續添加環氧化物及 S_o 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

另一方式中，於聚合反應較早階段時， S_0 與環氧化物一起添加，純環氧化物後添加。範例 19 例示後者方式。

本發明方法可選擇性地含有起始注入之起始物 (S_i)，其可與連續添加之起始物相同或相異。起始注入起始物可為習知多元醇製備之“後部”。例如，可以 DMC 催化製備 2000 分子量之聚氧伸丙基二醇 (2K 二醇)，然後，丟棄 90% 產物。殘留 10% 之 2K 二醇“後部”可作為製備另一批 2K 二醇 (較高分子量之二醇) 之 S_i 。下列範例 7 例示“後部”方法。

一般， S_i 為具有數平均分子量少於或等於由 S_i 製得之多元醇產物者之多元醇。再者， S_i 適當具有之羥基數係大於或等於且標多元醇產物者。 S_i 可為低分子量多元醇，諸如，甘油或丙二醇，但，作為 S_i 之量少於足以去 DMC 催化劑活性之量。但是，更特別地，當使用 S_i 時，其為較高分子量之多元醇，且具有欲被製備之多元醇之極微之羥基官能性。較性之 S_i 為具有 1 至 8 之平均羥基官能性、數平均分子量範圍為約 400 至約 30,000，且羥基數為約 560 至約 5mgKOH/g 之聚醚多元醇。

當 S_i 被包含於本發明方法中時，使用量係依許多因素而定，包含，例如，反應器尺寸、 S_i 之一致性， S_i 及目標產物之分子量、使用 S_i 之理由及其它因素。較佳者， S_i 使用時，其量為所用總始物之約 1 至 98eq%。當，例如， S_0 被用於除去其它傳統 DMC 催化多元醇製備中之高分子量多元

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

醇尾時，可使用98當量%之 S_1 。另一方面，當目標為主要由連續添加起始物產生多元醇時， S_1 可被完全忽略或不足使用之。

本發明方法可於惰性溶劑存在中實施。較佳惰性溶劑為脂族及芳族烴(例如，甲苯、己烷)及醚(例如，四氫呋喃)。適當期望使用惰性溶劑製備首批多元醇，特別是起始物主要由連續添加起始物組成時。其後之多元醇批可使用“後部”方法製得。

熟習此技者可瞭解有許多有價值方式使用本發明方法，每一者具有其優點。本方法之所有變形之一般趨勢為連續添加至少2eq%之起始物(於環氧化物聚合反應期間)。下述僅例示一些等變化。

使用本發明方法之一方式為以傳統製備多元醇起始物之方法開始。例如，其油被丙氧基化產生數百分子量之丙氧基化甘油多元醇，產物被精製除去 KOH 雜質。然後，此多元醇起始物與DMC催化劑混合，與某些環氧丙烷活化。含有少量小、丙二醇或甘油(S_0)之額外環氧丙烷被添加產生數千分子量之聚醚多元醇產物。此 S_0 含有所用總起始物之約2至10eq%。最後之聚醚三醇產物含有降低最之最高分子量多元醇尾(即，具有數平均分子量大約於100,000之多元醇，其係使用光掃描檢測器之凝膠滲透色析法測得)，其係與由無連續添加起始物製得之多元醇相比之。下列範例8-10及12-15例示此方式。

上述方法可用於製備含有聚醚三醇及聚醚二醇之混合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

物之產物。此混合物通常於配製具促進物性之聚氨基甲酸酯產物時為有價值的。於此改變方式中，連續添加之起始物為諸如丙二醇之二醇，或之醇／二醇之混合物（例如，甘油及丙二醇）。最約多元醇產物含有所欲比例之聚醚二醇及三醇組份。範例 12-15 例示使用此方法製備之醇／二醇之混合物。

本發明之另一方法中，許多或所有總起始物與環氧化物連續添加至含有活性 DMC 催化劑之反應混合物。此克服由 KOH 製備多元醇起始物之需求之方法係例示於範例 1~5。反應混合物起始僅含有 DMC 催化劑及溶劑（例如，甲苯）且無 S_1 。含有小比例之水或低分子量多元醇起始物 (S_0) 之環氧化物被連續添加至反應混合物，活化催化劑。然後，一部份反應產物被作為加成聚合反應之起始物 (S_1)。因此，DMC 催化多元醇使用傳統低分子量多元醇起始物（諸如，丙二醇或甘油），藉油將其連續添加至反應混合物成功地製得；相反地，此等起始物不被之用於傳統方法（其中，所有起始物於開始時被注入），因為其易於使 DMC 催化劑失去活性。

連續添加大部份任何其望部份之起始物之能力對於方法功效具有重要結果。反應器尺寸及起始材料典型上限制可被用以製備特定產物之“建立比例”。此種建立比例限制藉由本發明方法大量克服。

例如，若吾等欲由 2000 分子量二醇起始物 (2K 二醇) 製備 100 加崙 4000 分子量之聚氧伸丙二基二醇 (4K 二醇)。於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

傳統方法中，反應器注以約50加崙之2K二醇及DMC催化劑，並加入環氧丙烷製備100加崙之4K二醇。方法之功效以2(100加崙／50加崙)之建立比例限制之；僅需一半反應器空間作為起始劑用。

考慮如何使用連續添加起始物改良此方法：於本發明之一方法中，反應器僅被注以10加崙之2K二醇起始物，製備100加崙之4K二醇產物(10/1建立比例)。20%(20加崙)之最終4K二醇產物衍生自2K二醇起始物。殘餘之起始物要件藉由包含1.6重量%之丙二醇於環氧丙烷供料中使其符合之。因此，80加崙之最終產物為4K二醇，其衍生自作為S₀。而添加之丙二醇。總述之，本發明方法提供較佳反應器使用且降低相對昂貴2K二醇起始物之需求量。由2K二醇製備4K二醇之明顯潛在建立比例限制消失：吾等選一方便之建立比例及二醇起始物(最高達4K莫耳重量)，且與環氧化物連續添加計算量之起始物(S₀)，製備4K二醇產物。

除上述之方法功效益處外，本發明方法具有許多益處。第一，本發明可將水及低分子量多元醇起始物用於DMC催化多元醇合成。相對而言，傳統DMC催化劑多元醇方法使用錯合起始物(例如，丙氧基甘油)以避免低分子量多元醇起始物之緩慢起始之問題。

第二，因水或低分子量多元醇可被作為起始物，本方法除去於各別特定反應器內藉由KOH催化合成昂貴之較高分子量多元醇起始物之需求。此等多元醇起始物需於可被用於起始DMC催化合成前移除KOH殘質，因為鹼性使DMC催

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

化劑失去活性。傳統之具有藉化能力之KOH多元醇單元一般僅被需求於製備可被與DMC催化劑有效使用之起始物多元醇。總述之，本發明方法克服傳統DMC催化多元醇合成之主要限制。

第三，本發明方法出人意外地產生具有低分子量分佈之聚醚多元醇。其為良好聚氨基甲酸酯物性所需求的。技藝一般教示於KOH催化方法中連續添加起始物會產生具有非常寬分子量分佈之多元醇。吾人意外發現於DMC催化多元醇合成中連續添加起始物產生具窄分子量分佈之多元醇(參見範例5及比較例6)。

本發明方法可被用於產生不同聚醚多元醇產物。此等多元醇較佳為具有數平均分子量範圍為約400至約30,000，更佳為約500至約10,000。多元醇具有平均羥基官能性範圍約1至約8，較佳為約2至約3。此外，多元醇較佳具有羥基數目範圍為約560至約5mgKOH/g，更佳為約280至約15mgKOH/g。與使用KOH製備之多元醇相比，此多元醇具有低不飽和度。較佳者，多元醇具有少於約0.02meq/g之不飽和度。更佳為少於約0.008meq/g。

本發明包含以本發明方法製備之聚醚多元醇。多元醇藉由連續添加環氧化物及至少約2eq% S_0 於DMC催化多元醇合成而製備之。此等多元醇提供驚人及有價值之聚氨基甲酸酯配方之益處。特別是，相較於習知DMC催化多元醇此多元醇含有降低比例之高分子量多元醇尾。

高分子量多元醇尾之量係藉由凝膠滲透透色析法(GPC)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

分析，使用光掃描檢測器定量之（參見範例 A）。以此技術，吾等發現藉由本發明之方法明顯降低樣品中高分子量多元醇尾之量。“高分子量多元醇尾”為多元醇產物之部份，藉由範例 A 所述 GPC 技術測得之數平均分子量大大於約 100,000。聚合反應期間連續添加 2eq% 之起始物產生好處。

一般，由本發明方法製備之多元醇樣品中高分子量多元醇尾之量取決於產物分子量；按比例地，更高分子量尾係存在於具有較高數平均分子量之多元醇內。使用典型之 6 小時環氧化物添加時間於 130℃ 聚合，高分子量多元醇尾之量及多元醇產物之數平均分子量間之關係為：

$$y = P_z x^2$$

其中 y 為高分子量多元醇尾之量 (ppm)，x 為以 1000 除之多元醇產物之數平均分子量， P_z 具有約 30 至約 40 之值。例如，8000 莫耳重量聚氧伸丙基二醇計算之尾之大約量為 $35 \times (8000/1000)^2 = (35)(64) = 2240$ 。此同意約 2000 ppm 之實驗測量值。如第 3 表所示，較快環氧化物添加（更嚴格條件）產生較大量尾。

多元醇樣品內高分子量多元醇之量可如上所述藉由 GPC 直接測量之。另一計量尾之數目為“重要發泡體測試”計算多元醇樣品。此測試中，聚氨基甲酸酯使用敏感性配方製備，其被設計用以於當樣品內具有數平均分子量約 3000 之高分子量多元醇尾含量超過 300 ppm 時產生發泡體崩潰。發泡體測試之詳細顯現於範例 B。此發泡體測試提供商用聚氨基甲酸酯發泡體配方中相似之成功及可預期性能之重

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (16)

要訊息。

吾人意外發現具有降低量高分子量尾之多元醇較易配製成聚氨基甲酸酯系統，特別是可撓性模製發泡體，因其提供更可預期之加工處理及性能。吾之結果顯示先前之DMC催化多元醇見視之聚氨基甲酸酯發泡體性能之多變性主要由於即使少量之高分子量多元醇尾存在之故。本發明之多之元醇--特別是具有羟基數目範圍約50至約60mg/KOH/g且含有少於約300ppm高分子量尾(以凝膠滲透層析術測之)者--提供改良之加工處理性，產生較少如堅密發泡體或發泡體崩潰之問題，且產生具有優異物性之可撓性模製聚氨基甲酸酯發泡體。

下列範例僅例示本發明。熟習此項技藝者會瞭解本發明精神及申請專利範圍內之許多變化。

範例 1-2

以DMC催化之連續添加起始物製備聚醚多元醇

以EP-A-0743093之範例8-11中所述製備之鋅六氟基硼酸鹽／第三丁基醇錯合催化劑(30mg)被懸浮於足夠甲苯中(200ml)，達1公升不銹鋼反應器之攪拌器。含有1.9wt%丙二醇之環氧丙烷(20g)被加入反應器，混合物於130℃加熱以活化催化劑。(於此範例中，丙二醇為“連續添加起始物”或“S。”。

反應器壓力於約2-3分鐘內下降，顯示催化劑之活化。額外之環氧丙烷／丙二醇混合物(280g 31.9wt%丙二醇)於2.5小時被連續添加至130℃反應器。甲苯藉由真空汽提

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

移除。額外之環氧丙烷／丙二醇混合物(300g)於下一2.5小時連續添加至130℃反應器。所形成產物為4000分子量二醇(羥基數=28mgKOH/g)，其具有50ppm之DMC催化劑程度。此產物之一半(300g)自反應器移除且被分析(參見範例1，第1表)。

於殘餘之300g之4000分子量二醇(含50ppm之活化DMC催化劑)，額外之環氧丙烷／丙二醇混合物(300g；1.9wt%丙二醇)於130℃，5小時內被連續添加。(於此範例中，丙二醇為“S₀”，而範例1所製且留於反應器內之4000分子量二醇為“S_i”或“起始注入起始物”。)所形成產物為4000分子量二醇(羥基數目=28mgKOH/g)，其具有25ppm之DMC催化劑程度。二醇產物被移除並分析之(參見範例2，第1表)。

範例3-5

藉由DMC催化及連續添加起始物製備聚醚多元醇。

依循範例1-2之一般方法製備8000分子量之二醇(由水)，6000分子量之三醇(由甘油)或2000分子量二醇(由丙二醇)。

300克之8000分子量二醇(羥基數目=14mgKOH/g)，其含有50ppm之活化鋅六氟基鈷酸鹽催化劑，被作為S_i(起始存在之起始物)，其含有0.20wt%之水，於2小時130℃被連續添加至多元醇起始物／催化劑混合物(S_i)。(此處，“S₀”為水)。所形成產物為8000分子量二醇(羥基數目=13.5mgKOH/g)，其具有DMC催化劑程度為25ppm。產物被移

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

除並分析之(範例 3 , 第 1 表)。

相似地, 300g之6000分子量三醇(羥基數=28mgKOH/g)被作為 S_1 , 以製備另一6000分子量三醇。含有1.5wt%甘油之環氧丙烷(300g)於130℃, 2小時期間連續添加至 S_1 。(此處, “ S_0 ”為甘油。)產物為6000分子量之二醇(羥基數=27.7mgKOH/g), 其具有25ppm之DMC催化劑程度(範例 4 , 第 1 表)。

300g之2000分子量二醇(含有50ppm之活性鋅六氟基鉍酸鹽催化劑) S_1 , 如上所述般製得2000分子量之二醇。連續添加之起始物, S_0 , 為丙二醇。含有3.8wt%之丙二醇之環氧丙烷(300g)如上所述般被連續添加之。產物為2000分子量之二醇(羥基數目=56.2mgKOH/g), 其含有25ppm之DMC催化劑(範例 5 , 第 1 表)。

第 2 圖為起注入之2000分子量起物(S_1)之GPC追蹤。

第 3 圖(其實際上與第 2 圖相同)為由2000分子量 S_1 製得之2000分子量多元醇產物之GPC追蹤。

比較例 6

連續添加起始物之功效=KOH催化

此例描述欲由含 2500ppm 氫氧化鉀催化劑之300g 之1400分子量醇製備2000分子量二醇。1400分子量始物以傳統方式, 藉由添加環氧丙烷至425分子量之聚氧伸丙基二醇, 使用KOH催化, 首先被製備之。1400分子量二醇具有之羥基數=80mgKOH/g, $M_n=1476$; 高峰分子量=1683, 且 $M_w/M_n=1.11$ 。第 4 圖顯示1400分子量二醇起始物之GPC追蹤。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)

如範例 5 般，連續添加之起始物， S_0 ，為丙二醇。含有 3.8wt% 丙二醇之環氧丙烷 (300g) 於 4 小時期間連續添加至 KOH/1400 分子量多元醇混合物。產物為 2000 分子量之二醇 (羥基數 = 64.2mgKOH/g)。

參見比較例，第 1 表。第 5 圖顯示 2000 分子量二醇產物之 GPC 追蹤。

如第 4 及第 5 圖證實，於 KOH 催化方法情況中連續添加起始物產生具有寬分子量分佈之多重分散產物。熟習此技藝者可預期使用連續添加起始物之 DMC 催化方法得相似結果。但是，出人意外地，於 DMC 催化聚合反應期間連續添加丙二醇至 S_1 產生單分散產物。(比較第 4、5 圖與第 2、3 圖)。

範例 7

使用連續添加起始物製備聚醚二醇之後部方法

由鋅六氟基鈷酸鹽 / 第三丁基醇錯合催化劑、環氧丙烷及 725 分子量之聚醚多元醇起始物 (羥基數 = 155mgKOH/g) 以傳統方式製備 4000 分子量之聚氧伸丙二基二醇。聚醚二醇為由丙二醇及環氧丙烷以 KOH 催化製得之純化產物。於 130℃，3.3 小時期間將環氧丙烷添加至 725 分子量之二醇及 DMC 催化劑產生含有 125ppm DMC 催化劑之 4000 分子量二醇。其具有羥基數 = 30mg KOH/g；不飽和度 = 0.0049meq/g； $M_w = 3960$ ； $M_n = 3700$ ，且 $M_w/M_n = 1.07$ 。

反應器被排放移除約 80% 之產物。殘餘之 4000 分子量二醇 ("後部"，約 150 克) 被作為另一聚合反應操作之起

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

始物 (S_1)。含有 1.8wt% 之丙二醇之環氧丙烷 (600g) 於 130℃, 5 小時期間被連續添加至 4000 分子量之二醇後部。此處, S_0 為丙二醇。所形成產物為 4000 分子量之二醇, 其含有 25ppm 之 DMC 催化劑。其具有羥基數 = 29mgKOH/g; 不飽和度 = 0.0049meq/g; $M_w=4600$; $M_n=3930$, 且 $M_w/M_n=1.17$ 。

範例 8-10

連續添加 5-22% 起始物 (水) 之功效

8000 分子量之聚氧伸丙基二醇由起始注入之 2000 分子量之聚氧伸丙基二醇 (S_1) 及含有不同量水之環氧丙烷製得之。

1 公升之不銹鋼反應器被注入鋅六氟基鈷酸鹽 / 第三丁基醇之錯合物 (0.015g, 最終多元醇中為 25ppm) 及 2000 分子量之聚氧伸丙基二醇 (S_1) (PPG-2025 二醇, 使用量顯示於第 2 表)。含不同量 (125 至 500ppm, 參見第 2 表) 水 (S_0) 之環氧丙烷 (20g) 被添加至反應器, 混合物於 130℃ 加熱, 使催化劑活化。於壓力下降發生後 (約 5~10 分鐘), 殘餘之環氧丙烷 / 水混合物於 1 小時期間添加至反應器。(相較於典型之商業方法, 其為非常快速添加環氧丙烷, 且預期產生具有相對寬分子量分佈之產物)。環氧丙烷中之水為所用總起始物之 5.5 至 22%。每一情況中之產物為 8000 分子量之聚氧伸丙基二醇 (參見範例 8-10, 第 2 表)。

比較例 11

無連續添加起始物

依循範例 8-10 之程序, 所用之環氧丙烷不含添加之水。因此, 惟一存在之起始物為起始注入之 2000 分子量聚氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

伸丙基二醇 (S_1)。環氧丙烷如上所示於1小時期間添加之，形成之8000分子量二醇被隔離且測其性質(參見比較例11第，第2表)。

範例8-10與比較例11之結果證實連續添加5.5至22%之水形成之起始物之出人意外且具價值之優點。連續添加水造成具有實質上較窄分子量分佈及戲劇化降低黏度之8000分子量之聚氧伸丙基二醇產物(參見第2表)。

範例 12-15

連續添加2-9%起始物之功效

以38公升(10加侖)之規格依循範例8-10之程序，製備用於製備可撓性片狀原料聚氨基甲酸酯發泡體(三醇，所有第二羥端基，羥基數=52mgKOH/g。

起始存在之起始物， S_1 ，為LHT-240三醇(甘油／環氧丙烷加合物，羥基數=240mgKOH/g)。催化劑為鋅六氰基鉍酸鹽／第三丁基醇錯合物，使用量為於最終多元醇中為25ppm。於130℃活化催化劑後，混合之環氧丙烷及環氧乙烷供料(約20重量%E0)於130℃，4小時期間添加，至達羥基數約69mgKOH/g為止。聚合反應終止時，引入25%端蓋之環氧丙烷，其於130℃，2小時期間添加。於範例12-13中，水(200-500ppm)被包含於混合之P0/E0供料且亦包含於被作為端蓋之25%環氧丙烷。於範例14及15中，丙二醇(2000ppm)與P0/ED供料及P0端蓋同向添加，但依為分開流。添加之水或丙二醇代表所用起始物總量之2至9%。環氧化物之總供料時間為3-6小時。所形成之聚醚三醇具有約52mg

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (22)

KOH/g之羥基數(參見第3表)。此等產物實際上為三醇／二醇混合物，因添加環氧丙烷至水或丙二醇造成此等材料之增加二醇含量。

此等多元醇樣品之每一者通過範例A所述“重要發泡體測試”(下述)。發泡體測試中“通過”暗示多元醇樣品含有少於約300ppm之高分子量多元醇尾；即，以凝膠滲透色譜術(GPC)測試大於約100,000之數平均分子量多元醇。對每一樣品，高分子量多元醇尾之量亦由GPC分析估量之。

比較例 16 及 17

依循範例12-15之程序，惟，添加作為端蓋之25%環氧丙烷不含水或丙二醇。產物為具有羥基數約52mgKOH/g之聚醚三醇。

此等樣品皆無法通過範例A之“重要發泡體測試”。此結果暗示此多元醇含有大於約300ppm之高分子量多元醇尾。GPC結果確認存在多於約200ppm之高分子量多元醇尾(參見第3表)。

範例 18

以連續添加水製備4000分子量二醇

於此範例中，使用水作為S。且PPG-725 二醇為S₁製備4000分子量聚氧伸丙基二醇。水代表所用起始物總量之33%。

反應器注入PPG-725二醇(150克)及鋅六氟基鈷酸鹽／第三丁基醇錯合物(0.030克，以EP-A-0743093之範例8-11製備)。催化劑於130℃以純環氧丙烷(22克)活化之。反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (23)

器內之壓力於15分鐘內下降145-83KPa(21psig至12psig)，追蹤催化劑活化。然後以3克／分鐘添加含水(1500ppm，0.15重量%)之環氧丙烷，至總共添加450克為止。

一半之多元醇產物由反應器流出(約300克)，且添加額外300克之含1500ppm水之環氧丙烷。所形成聚醚多元醇具有羥基數=26mgKOH/g，不飽和度=0.047meq/g， $M_n=4272$ ， $M_w=4478$ ， $M_{\text{峯}}=4278$ ，且 $M_w/M_u=1.048$ 。第1圖顯示由此產物所得之GPC追蹤。

範例 19

以連續添加製備PPG-725二醇

此範例顯示如何藉由連續添加含有10重量%丙二醇之環氧丙烷製備PPG-725。

反應器注入PPG-425二醇(425分子量聚氧伸丙基二醇，150克)及鋅六氟基鈷酸鹽／第三丁基醇催化劑(0.075克，依EP-A-0743039之範例8-11製備之)。催化劑以純環氧丙烷(23克)活化之。於26分鐘內，反應器壓力下降，添加更多之環氧丙烷(105克)。此時，產物之所預期分子量為725克／莫耳。供料由純環氧丙烷變成存在於環氧丙烷中之丙二醇混合物(10重量%)。此混合物(495克)以4克／分鐘添加。環氧化物之總添加時間為約2小時。產物為725分子量聚氧伸丙基二醇，其含有約100ppm之注化DMC催化劑。

然後，使用PPG-725 二醇作為起始物，以“傳統方法”4克／分添加純環氧丙烷(450克)至150克PPG-725二醇製備2900分子量聚氧伸丙基二醇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (24)

範例 A

凝膠滲透色譜術 (GPC) 技術

使用來穩定化之四氫呋喃 (可自 Burdick 及 Jackson 購得) 為逃脫溶劑 (流速 = 1 mL / 分) 以凝膠滲透色譜法分析聚醚多元醇樣品。儀器包含 Hitachi 均等高壓泵、Hitachi 自動樣品注入系統 (或手動閥注射器)、單一 Plgel 5 μ m MIXED-D 300 $\times$ 7.5mm 管 (可由 Polymer Laboratories 得之) 及 Sedex 蒸發光掃瞄檢測器 (得自 Richard Scientific)。電動 Valco 開關閥被用來限制到達檢測器之樣品量。

儀器被計刻度以決定一般 100,000 分子量聚苯乙烯標準樣品 (由 Polymer Laboratories 得之) 之逃脫時間。多元醇樣品藉由溶解 1 重量 % 多元醇於四氫呋喃而製備之。樣品經由 0.2 μ m 注射過濾器過濾之，且 250 μ l 注射物製備於色譜管上。操作期間，色譜流出物通過檢測器，至半分鐘過去，標準 100,000 分子量聚苯乙烯樣品逃脫時間到達為止 (約 6 分鐘)。此時，殘餘樣品 (大部份為較低分子量材料) 由檢測器轉向至廢料流。樣品流至檢測器，至操作終止，再次建立基準線。

樣品中高分子量多元醇尾 (即，逃脫最高達 100,000 分子量聚苯乙烯標準物之逃脫體積之多元醇) 之面積由電子積分決定之。高分子量尾之濃度使用高分子量尾面積、已知濃度聚苯乙烯標準物及峯面積對數 Vs. 濃度刻度曲線對數計算之。所得數值為相同多元醇樣品之二個別測量之平

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)

均值。

範例 B：重要發泡體測試

傳統一次使用之撈性聚氨基用酸酯發泡體使用下列“應力”配方以平混合及倒出。配方以“應力”特化之，其係因為其故意製成對高分子量多元醇尾之存在具感應性。若尾含量大於約 200ppm，發泡體崩潰可被觀察到。

B 側由欲被分析之多元醇樣品 (100 份，一般為 3000 分子量聚醚元醇)、水 (6.5 份)、二氯甲烷 (15 份)、A-1 催化劑 (Air Product 之產物，0.1 份)、T-9 催化劑 (Air Product 之產物，0.25 份) 及 L-550 界面活性劑 (Dow Corning 之產物，0.5 份) 製得。甲苯二異氰酸酯 (78.01 份，110NC0/0H 指數) 快速加至 B 一側組份，成份被充份混合且倒入餅盒中。發泡體產生且固化，且記錄 % 凝固 (或崩潰)。

前述範例僅用以作例示說明，下列申請專利範圍界定本發明範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (26)

第 1 表：使用DMC催化劑及連續添加起始物製備聚醚多元醇

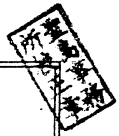
範 例 #	起始注入 之起始物 (S _i)	連續添加 之起始物 (S _c)	於P0中S _c 之濃度 (重量%)	催化劑	催化劑 程度 (ppm)	多元醇物理性質						
						OH #	不飽和度	黏度	峯MW	Mn	Mw/Mn	
1	無 (甲苯)	丙二醇	1.9	Zn-Co "A"	50	28.2	0.007	997	3080	2800	1.22	
2	4K二醇	丙二醇	1.9	Zn-Co "A"	25	28.3	0.007	1040	3040	2750	1.21	
3	8K二醇	水	0.20	Zn-Co "B"	25	13.5	0.007	3790	9400	8130	1.22	
4	6K三醇	甘油	1.5	Zn-Co "A"	25	27.7	0.007	2210	4760	5070	1.26	
5	2K二醇	丙二醇	3.8	Zn-Co "A"	25	56.2	0.007	380	2340	1880	1.16	
C6	1.4K二醇	丙二醇	3.8	KOH	2500	64.2	0.052	---	3300, 1830, 1030	1790	1.31	

Zn-Co "A" 為鉍六氟鉍酸鹽／第三丁基醇錯合物催化劑，粉末，由共申請案序號 08/435,116 案之範例 8-11 所述者製得。
 Zn-Co "B" 為鉍六氟鉍酸鹽／第三丁基醇／聚醚多元醇錯合物催化劑，由美國專利 5,482,908 案所述製得。
 P0/起始物混合物於 2~5 小時連續添加(參見範例)

五、發明說明 (27)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



第 2 表：連續添加起始物：添加水之量對多元醇性質之作用

範例 #	起始注入之起始物 (S _i)	連續添加之起始物 (S _e)	P0 中 S _e 之濃度 (ppm)	催化劑	催化劑程度 (ppm)	多元醇物理性質						
						OH #	不飽和度	黏度	峯 MW	Mn	Mw/Mn	
8	2K二醇	水	500	Zn-Co "A"	25	12.0	0.009	4090	4940	5790	1.51	
9	2K二醇	水	250	Zn-Co "A"	25	15.1	0.010	4500	4910	5890	1.59	
10	2K二醇	水	125	Zn-Co "A"	25	14.1	0.010	5000	4760	5860	1.73	
C11	2K二醇	無	0	Zn-Co "A"	25	14.4	0.011	9260	4150	5640	2.17	

Zn-Co "A" 為鋅六氟鉻酸鹽／第三丁基醇錯合物催化劑，粉末，由共申請案序號 08/435,116 案之範例 8-11 所述者製得。
P0/起始物混合物於 1 小時期間連續添加。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



第 3 表：連續添加起始物：添加低程度起始物對多元醇性質之作用

範例#	連續添加之起始物 (S _c)	P0中 S _c 之濃度 (重量%)	P0帽蓋 (%)	供料時間 (h)	發泡體測試	凝膠形成?	多元醇物理性質 OH # (mg KOH/g)	尾 (>100K mw, in ppm)
12	水	500	25	6	通過	無	51.7	180
13	水	200	25	6	通過	無	52.6	180
14	丙二醇	2900	25	3	通過	無	52.8	144
15	丙二醇	1760	25	3	通過	無	51.5	300
C16	無	0	25	6	失敗	是	51.7	396
C17	無	0	25	3	失敗	是	51.8	648

重要發泡體測試之細節顯示於範例 B。
尾為具有以凝膠滲透色譜法 Mn > 100,000 之多元醇 (參見範例 A)。

五、發明說明 (28)

四、中文發明摘要（發明之名稱：經由連續加入起始劑以製備雙金屬催化之聚醚多元醇的方法、藉由該方法所製得之聚醚多元醇以及由該聚醚多元醇獲得之聚氨基甲酸酯）

雙金屬氰化物催化之多元醇藉由改良方法製備，其中，於環氧化物聚合反應期間起始物質被連續地添加，此方法包含連續添加起始物質（ S_c ），及選擇性之起始注入之起始物質（ S_i ）。連續添加之起始物質包含所用總起始物之約2當量%。此方法能於DMC催化多元醇合成中使用水及低分子量多元醇起始物質。此外，此方法產生具有降低量之高分子量多元醇尾之聚醚多元醇，該高分子量多元醇尾會對聚氨基甲酸酯發泡方法產生不利影響。

英文發明摘要（發明之名稱：PROCESS FOR THE PREPARATION OF DOUBLE METAL CYANIDE-CATALYZED POLYETHER POLYOLS BY CONTINUOUS ADDITION OF STARTER, POLYETHER POLYOL PREPARED THEREBY, AND POLYURETHANE OBTAINED FROM SUCH POLYETHER POLYOL

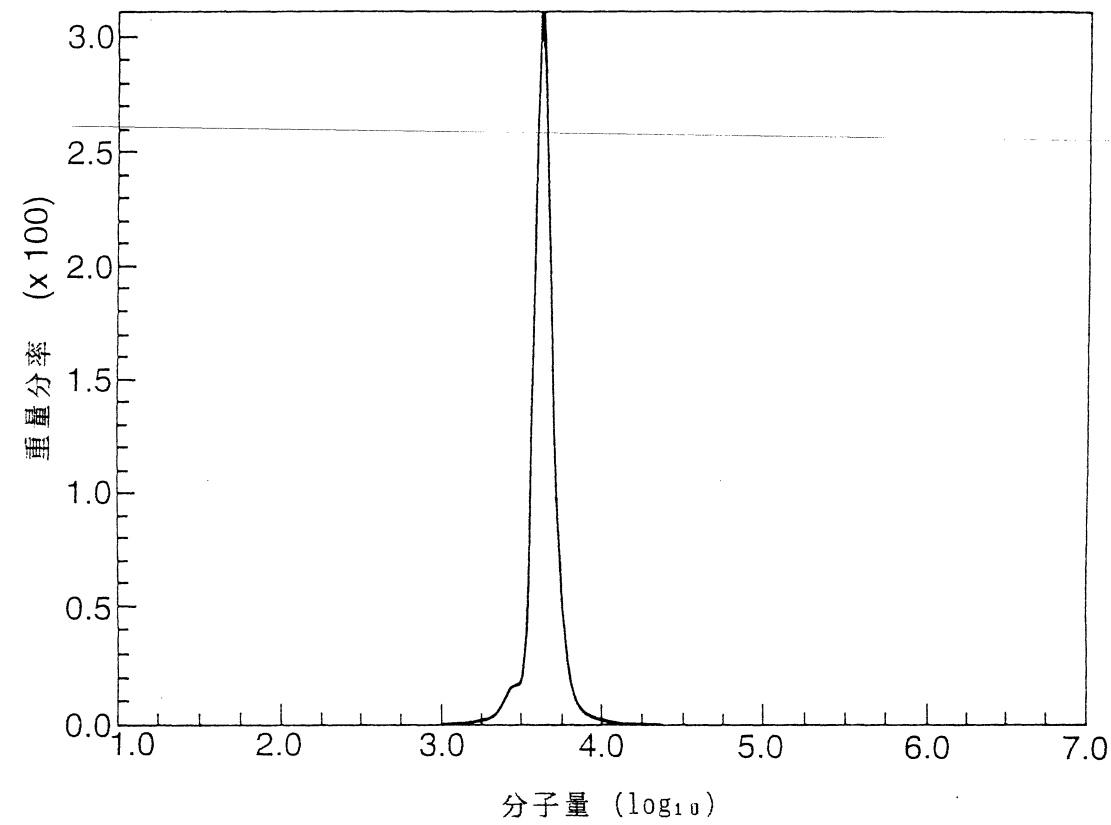
Double metal cyanide-catalyzed polyols are made by an improved process in which a starter is continuously added during polymerization of the epoxide. The process includes a continuously added starter (S_c), and optionally, an initially charged starter (S_i). The continuously added starter comprises at least about 2 equivalent percent of the total starter used. The process enables the use of water and low molecular weight polyol starters in DMC-catalyzed polyol synthesis. In addition, the process gives polyether polyols having reduced levels of high molecular weight polyol tail, which can adversely affect polyurethane foam processing.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

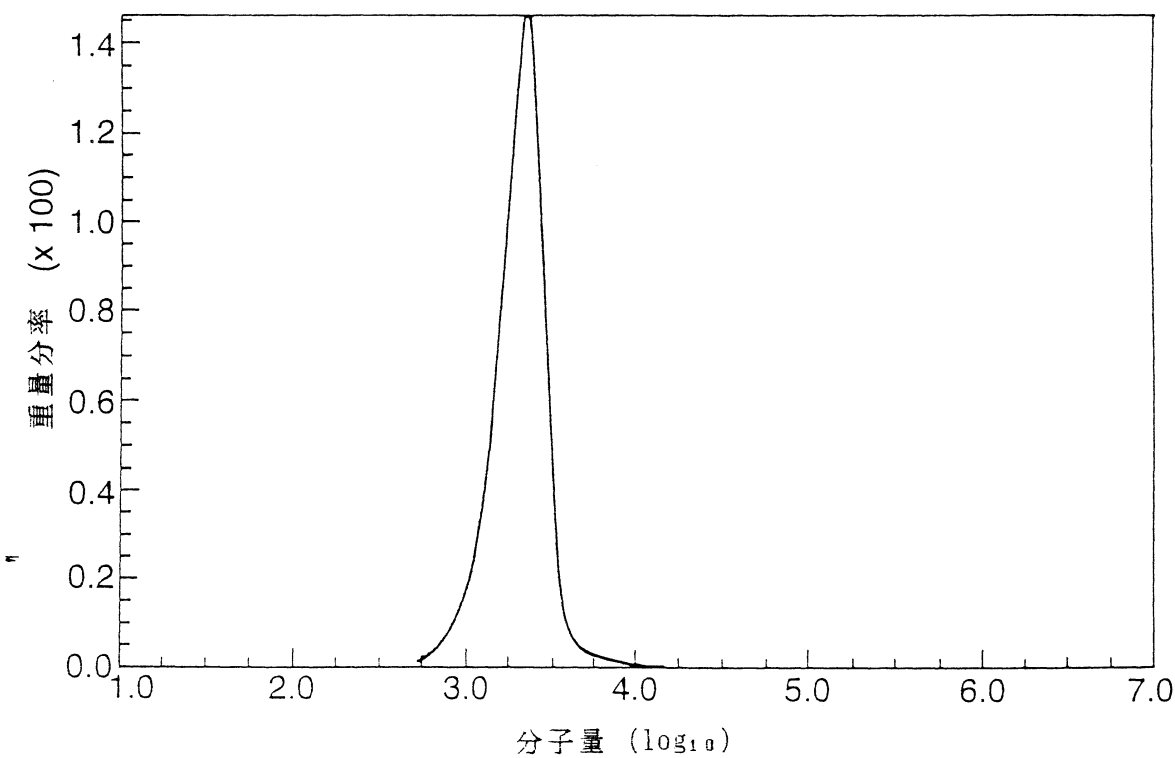
裝

線

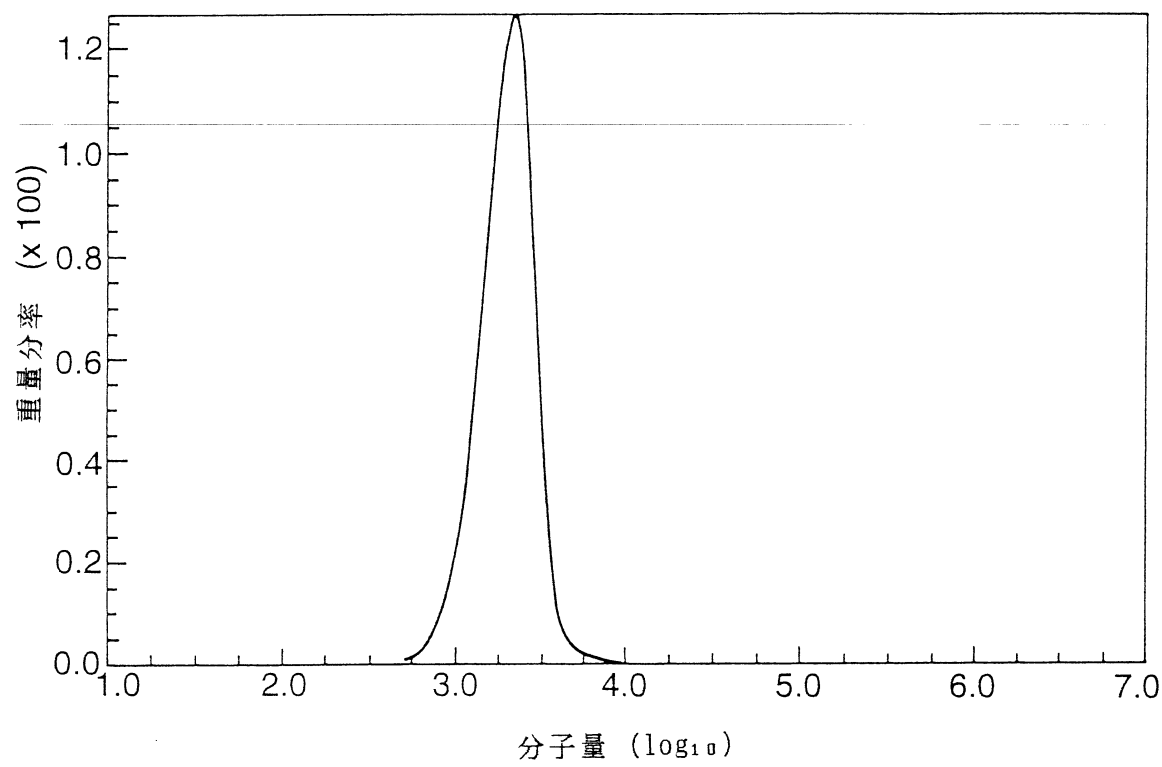
第 1. 圖



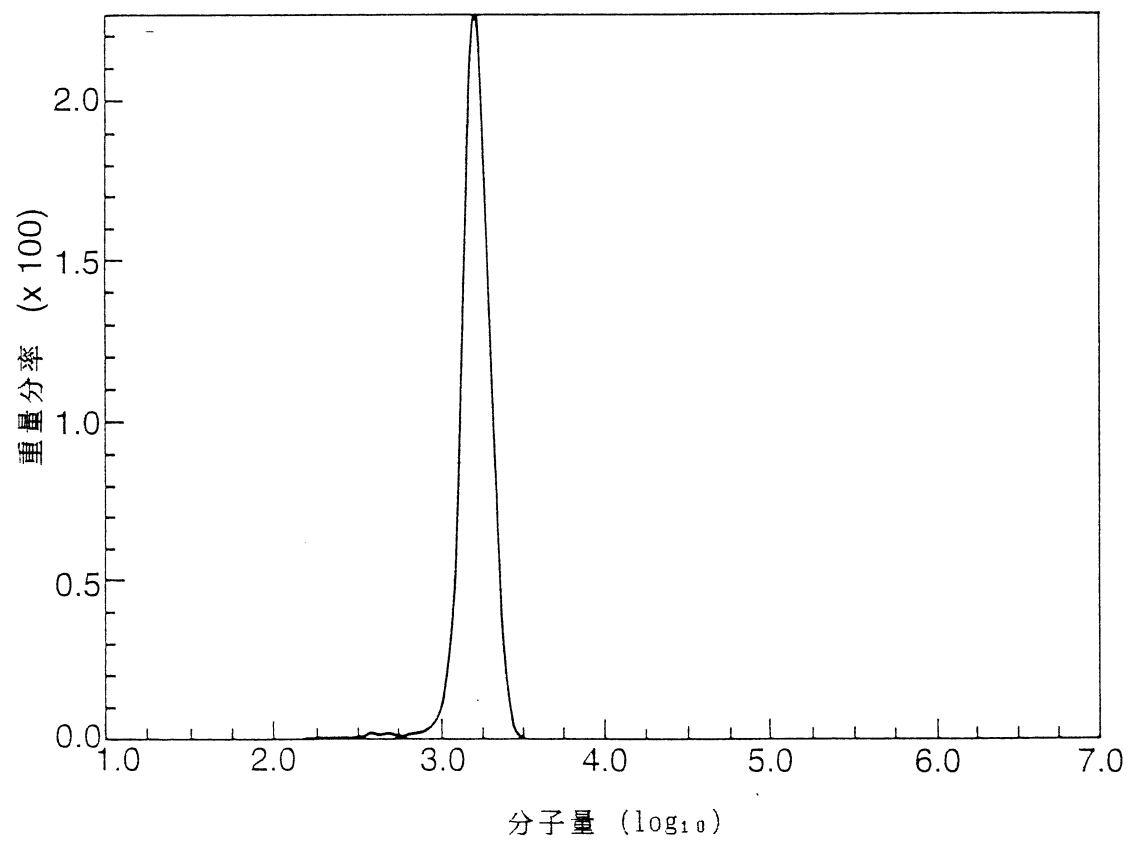
第 2. 圖



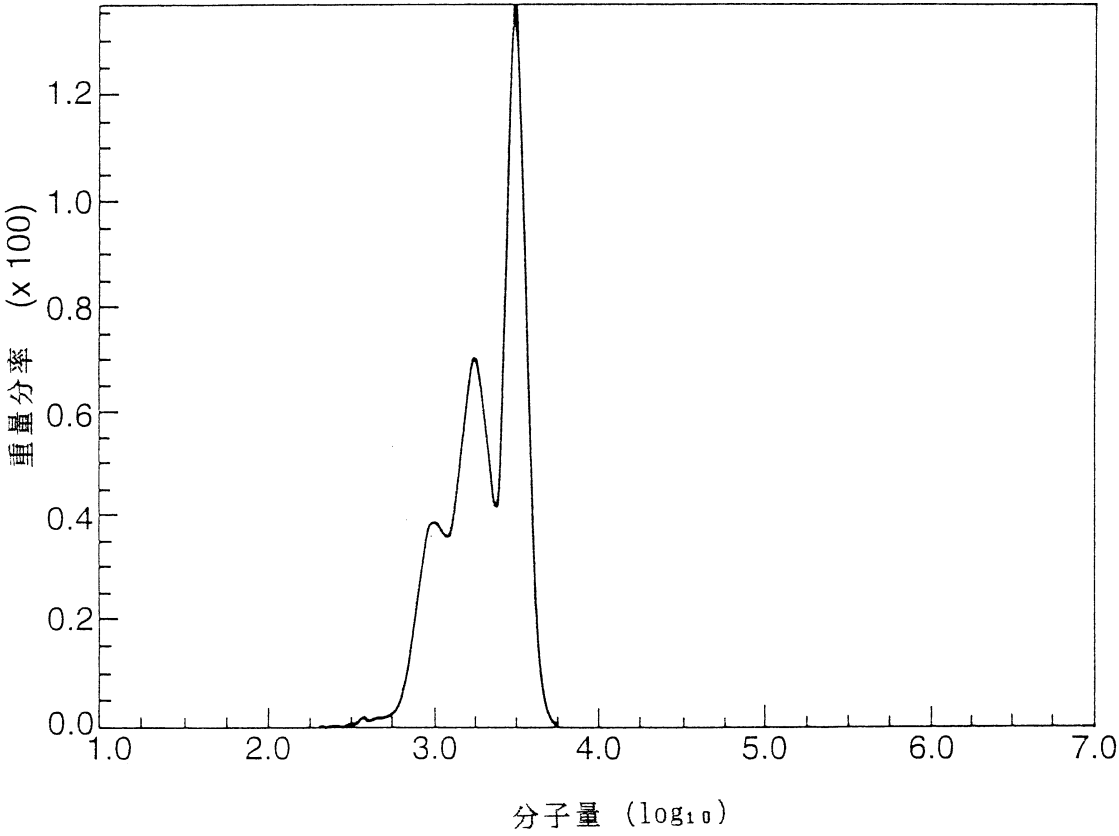
第 3. 圖

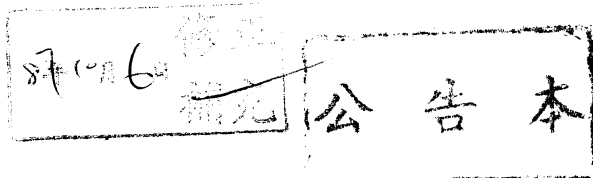


第 4. 圖



第 5. 圖





申請日期	86. 2. 5
案 號	8610 1429
類 別	C08G 59/00

A4
C4

518345

(以上各欄由本局填註)

煩請委員明示

第86101429號
專利再審查案

發明

專利說明書

修正頁

修正日期：87年10月

一、發明名稱	中 文	經由連續加入起始劑以製備雙金屬催化之聚醚多元醇的方法、藉由該方法所製得之聚醚多元醇以及由該聚醚多元醇獲得之聚氨基甲酸酯
	英 文	PROCESS FOR THE PREPARATION OF DOUBLE METAL CYANIDE-CATALYZED POLYETHER POLYOLS BY CONTINUOUS ADDITION OF STARTER, POLYETHER POLYOL PREPARED THEREBY, AND POLYURETHANE OBTAINED FROM SUCH POLYETHER POLYOL
二、發明人	姓 名	喬瑟 F. 帕薩斯
	國 籍	美 國
	住、居所	美國賓州哈佛鎮葛蘭達爾路400號公寓K-54
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·阿可化學技術公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國德拉瓦州格林維爾肯耐特公路4001號238室格林維爾路口二
	代 表 人 姓 名	約翰 M. 華格納

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

第86101429號專利申請案申請專利範圍修正本

91年11月7日

1. 一種在下列成份存在下藉由聚合環氧化物來製備聚醚多元醇之方法，
 - (a) 一雙金屬氰化物(DMC)催化劑；
 - (b) 一連續添加之起始劑(S_o)；及
 - (c) 選擇性地，一起始注入起始劑(S_i)；其中，該 S_o 包含至少2當量%之所用總起始劑；且其中該環氧化物及該 S_o 於聚合反應期間係連續地添加至該反應器。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該環氧化物係選自環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷及其混合物。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該DMC催化劑為鋅六氰基鈷酸鹽催化劑。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其特徵在於該DMC催化劑為鋅六氰基鈷酸鹽／第三丁基醇錯合物。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於與無連續添加起始劑製得之聚醚多元醇相比，所形成之聚醚多元醇含有降低含量之高分子量多元醇尾。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其特徵在於該 S_o 含有2至10%之總起始劑。
7. 如申請專利範圍第1至6項中任一項之方法，其特徵在於該 S_o 係選自水及低分子量多元醇。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其特徵在於該 S_o 係選自甘油、三甲基醇丙烷、丙二醇、二丙二醇及三丙二

六、申請專利範圍

醇之低分子量多元醇。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該 S_i 包含多元醇中間產物，其具有2至8之平均羥基官能性，平均28至560mgKOH/g之羥基數，及400至4000之數平均分子量。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該 S_i 包含前聚合反應製得之聚醚多元醇後部。
11. 一種聚醚多元醇，其係由申請專利範圍第1至10項中任一項之方法製得，且包含少於 y ppm之高分子量尾，其中 $y = P_z X^2$ ， x 為聚醚多元醇之數平均分子量除以1000，且 P_z 具有30至40之數值，其中，該尾具有大於100,000(使用蒸發光掃描檢測器及聚苯乙烯標準物，之凝膠滲透色譜法測得)之數平均分子量。
12. 如申請專利範圍第11項之聚醚多元醇，其具有50至60mgKOH/g之羥基數且含有小於300ppm之高分子量多元醇尾。
13. 如申請專利範圍第11或12項之聚醚多元醇，由此獲得一聚氨基甲酸酯。
14. 如申請專利範圍第11或12項之聚醚多元醇，由此獲得一呈發泡體形式之聚氨基甲酸酯。