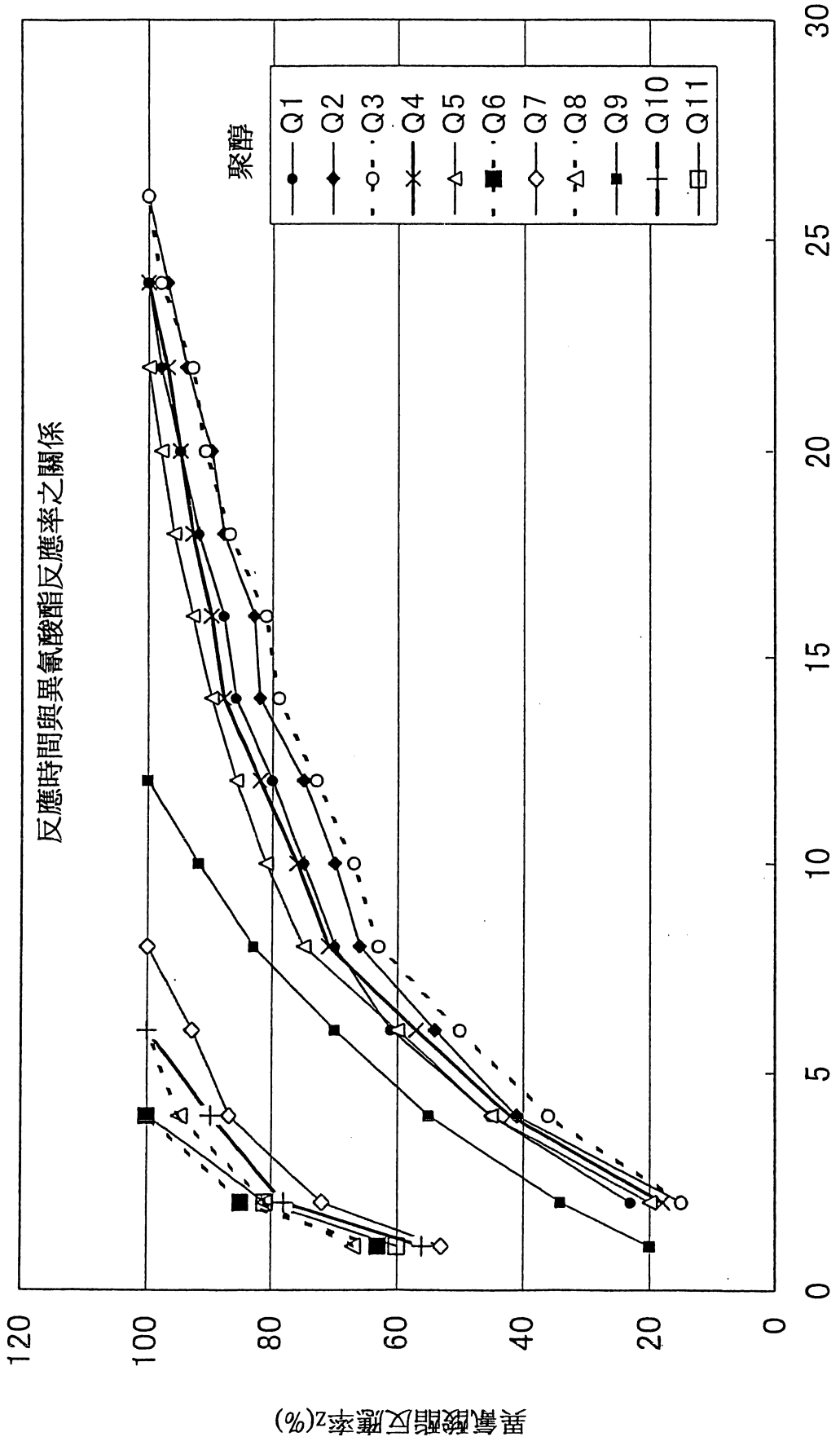
9710187



圖1


反應時間與異氰酸酯反應率之關係
聚醇
Q1
Q2
Q3
Q4
Q5
Q6
Q7
Q8
Q9
Q10
Q11
異氰酸酯反應率z(%)
反應時間(hr)
0
20
40
60
80
100
120
0
5
10
15
20
25
30

（此處由本局於收文時黏貼條碼）

97年4月30日修正替換頁 751583

# 發明專利說明書

公告本

（本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：93101873

※申請日期：93 年 01 月 28 日　　※IPC 分類：C08G 65/329

## 壹、發明名稱：

(中) 聚醚聚醇組成物及其製造方法

(英)

## 貳、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：(中) 旭硝子股份有限公司
(英) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED
代表人：(中) 1.石津進也
(英) 1.ISHIZU, SHINYA
地　址：(中) 日本國東京都千代田區有樂町一丁目一二番一號
(英) 12-1, Yurakucho 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8405 Japan
國籍：(中英) 日本　JAPAN

## 參、發明人：(共 3 人)

1.姓　名：(中) 鈴木千登志
(英) SUZUKI, CHITOSHI
地　址：(中) 日本國茨城縣鹿島郡神栖町大字東和田二五番地　旭硝子氨酯股份有限公司內
(英) c/o Asahi Glass Urethane Co., Ltd. 25, Oaza-towada, Kamisu-machi, Kashima-gun, Ibaraki, Japan

2.姓　名：(中) 福田博樹
(英) FUKUDA, HIROKI
地　址：(中) 日本國茨城縣鹿島郡神栖町大字東和田二五番地　旭硝子氨酯股份有限公司內
(英) c/o Asahi Glass Urethane Co., Ltd. 25, Oaza-towada, Kamisu-machi, Kashima-gun, Ibaraki, Japan

3.姓　名：(中) 豬飼滋
(英) IKAI, SHIGERU

地　址：（中）日本國茨城縣鹿島郡神栖町大字東和田二五番地　旭硝子氨酯股份有限公司內
（英）c/o Asahi Glass Urethane Co., Ltd. 25, Oaza-towada, Kamisu-machi, Kashima-gun, Ibaraki, Japan

## 肆、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：
【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】
1.日本　　；2003/01/28；2003-019062 ☑有主張優先權

地　址：（中）日本國茨城縣鹿島郡神栖町大字東和田二五番地　旭硝子氨酯股份有限公司內
（英）c/o Asahi Glass Urethane Co., Ltd. 25, Oaza-towada, Kamisu-machi, Kashima-gun, Ibaraki, Japan

## 肆、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：
【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】
1.日本　　；2003/01/28；2003-019062 ☑有主張優先權

## 玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關藉由複合金屬氰化物錯合物觸媒所製造之聚醚聚醇及其用途者。

【先前技術】

截至目前爲止，聚胺基甲酸乙酯彈性體、粘合劑、密封膠等原料之聚醚聚醇係利用具活化氫原子之啓發劑將環氧乙烷、環氧丙烷類之環氧烷聚合製造而成。環氧烷之代表性聚合觸媒者，公知者如:複合金屬氰化物錯合物（以下亦稱 DMC 觸媒）。DMC 觸媒爲含有有機配位基、金屬鹽之觸媒者，於六氰鈷酸鋅鹽（$Zn_3[Co(CN)_6]_2$）之中有有機配位基、水及 $ZnCl_2$ 所配位之化合物代表之。

近來，使用做爲有機配位基之第三丁醇的 DMC 觸媒之觸媒壽命明顯加長被報告指出（特開平 4-145143 號公報）。又，藉由利用特表 2000-513389 號公報使用第三丁醇等有機配位基之高活性 DMC 觸媒後，可減少觸媒使用量，亦可省略聚醚聚醇製造後 DMC 觸媒之去除步驟被記載。

又於特開平 9-132630 號公報中首先揭示由具有 10~1000ppm DMC 觸媒殘渣之聚醚聚醇或該聚醚聚醇與抗氧化劑所成之組成物具貯存安定性，使用該聚醚聚醇或組成物之異氰酸酯基末端預聚物中仍不致使貯存安定性變差。另外，特開平 9-132630 號公報中有例示做爲抗氧化劑之亞磷酸三酯者。惟爲獲得充份貯存安定性，務必使用 500ppm

以上之大量抗氧化劑者。

又，利用使用做爲有機配位基之亞乙二醇二甲醚等活性較低之 DMC 觸媒，製造聚醚聚醇後，精製步驟中使用磷化合物者公知者如特開平 6-502674 號公報 (美國專利 3391101 號明細書) 等。特開平 6-502674 號公報中揭示相對於最終生成聚醚聚醇使用約 500ppm 之 DMC 觸媒製造聚醚聚醇後，於鹼金屬氫氧化物等鹼觸媒中分解 DMC 觸媒後，使用磷酸化合物進行中和處理，進行中和鹽之去除方法者。如此，於 DMC 觸媒之去除步驟中，爲使 DMC 觸媒進行失活所使用之鹼中和時，使用磷酸化合物爲公知者。

另外，特開平 5-170857 號中揭示使用聚醚聚醇後，調製預聚物時藉由使 100ppm~10%之亞磷酸酯之共存，可製造熱安定性之預聚物者。

【發明內容】

本發明係提供一種解決上述課題者，可省略 DMC 觸媒之去除步驟之聚醚聚醇者，且，在做爲異氰酸酯基末端預聚物時不致使貯存安定性惡化之聚醚聚醇者。

本發明係爲解決該課題之下記發明者。

於複合金屬氰化物錯合物觸媒之存在下，含有使環氧烷進行開環聚合取得之聚醚聚醇與選自鄰磷酸、聚磷酸及聚偏亞磷酸之磷酸及/或該磷酸之部份酯所成之磷酸化合物的聚醚聚醇組成物者，該聚醚聚醇組成物相對於聚醚聚醇含有 1~30ppm 之源於該複合金屬氰化物錯合物觸媒之金屬

，相對於該聚醚聚醇有 0.5~100ppm 之該磷酸化合物者爲其特徵之聚醚聚醇組成物。

使該聚醚聚醇組成物與聚異氰酸酯進行反應所成之聚胺基甲酸乙酯樹脂。

使該聚醚聚醇組成物與聚異氰酸酯進行反應所成之異氰酸酯基末端預聚物。

於相對於最終生成物聚醚聚醇呈 1~30ppm 之源於複合金屬氰化物錯合物觸媒之金屬所成量之複合金屬氰化物錯合物觸媒之在下使環氧烷進行開環聚合製造聚醚聚醇後，未經由去除複合金屬氰化物錯合物觸媒之步驟，相對於該聚醚聚醇進行添加 0.5~100ppm 之選自鄰磷酸、聚磷酸及聚偏亞磷酸之磷酸及/或該磷酸之部份酯所成之磷酸化合物所成之聚醚聚醇組成物製造方法。

相對於最終生成聚醚聚醇爲 1~30ppm 源於複合金屬氰化物錯合物觸媒之金屬量的複合金屬氰化物錯合物觸媒之存在下，使環氧烷進行開環聚合後，製造聚醚聚醇之後，未經去除複合金屬氰化物錯合物觸媒之步驟，相對於聚醚聚醇進行添加 0.5~100ppm 之選自鄰磷酸、聚磷酸及聚偏亞磷酸之磷酸及/或該磷酸之部份酯所成之磷酸化合物後，取得聚醚聚醇組成物，更使該聚醚聚醇組成物與聚異氰酸酯進行反應者爲其特徵之聚胺基甲酸乙酯的製造方法。

相對於該最終生成聚醚聚醇爲 1~30ppm 之源於複合金屬氰化物錯合物觸媒金屬量之複合金屬氰化物錯合物觸媒之存在下使環氧烷進行開環聚合後製造聚醚聚醇之後，未經

去除複合金屬氰化物錯合物觸媒之步驟，相對於聚醚聚醇進行添加 0.5~100ppm 之選自鄰磷酸、聚磷酸及聚間磷酸之磷酸及/或磷酸之部份酯所成之磷酸化合物，取得聚醚聚醇組成物，更使該聚醚聚醇組成物與聚異氰酸酯進行反應者爲其特徵之聚氨酸酯基末端預聚物製造方法。

使用藉由本發明複合金屬氰化物錯合物觸媒所製造之聚醚聚醇後，可製造出控制與聚異氰酸酯相互反應之速度，且貯存安定性高之預聚物、聚胺基甲酸乙酯者。

【實施方式】

[發明實施之最佳形態]

(複合金屬氰化物錯合物觸媒)

本發明聚醚聚醇組成物相對於聚醚聚醇爲含 1~30ppm 之源於複合金屬氰化物錯合物觸媒之金屬。較佳者爲 2~20ppm、特別以 3~15ppm 爲最佳。當源於複合金屬氰化物錯合物觸媒之金屬超出 30ppm 之量時，則由聚醚聚醇製造聚胺基甲酸乙酯時不易控制反應。且，由聚醚聚醇所取得之預聚物安定性不良，對於聚胺基甲酸乙酯之機械物性有不良影響。反之，當不足 1ppm 時，則聚醇之粘度將明顯上昇，不易使用。

(複合金屬氰化物錯合物觸媒)

複合金屬氰化物錯合物觸媒係如下式 (1) 所示者。

$M^1_a [M^2_b (CN)_c]_d e (M^1_f X_g) h (H_2O) i (R)$ (1)

(式中，$M^1$、$M^2$ 爲金屬、X 爲鹵原子、R 爲有機配位基、a、b、c、d、e、f、g、h、i 爲依金屬原子價或有機配位基之配位數等所改變而得之數者)。

該式 (1) 中，做爲 $M^1$ 者以選自 Zn (II)、Fe (II)、Fe (III)、Co (II)、Ni (II)、Mo (IV)、Mo (VI)、Al (III)、V (V)、Sr (II)、W (IV)、W (IV)、Mn (II)、Cr (III)、Cu (II)、Sn (II)、及 Pb (II) 之金屬者宜，特別以 Zn (II) 或 Fe (II) 爲最佳。該式中，做爲 $M^2$ 者以選自 Fe (II)、Fe (III)、Co (II)、Co (III)、Cr (II)、Cr (III)、Mn (II)、Mn (III)、Ni (II)、V (IV)、及 V (V) 之金屬者宜，特別以 Co (III) 或 Fe (III) 爲最佳者。該括弧內之 II、III、IV、V 係代表原子價者。

該式 (1) 中，R 代表有機配位基，以至少一種選自醇、醚、酮、酯、胺及醯胺之化合物者宜。做爲有機配位基者以水溶性者宜，具體例如:1 種或 2 種以上選自第三-丁醇、正-丁醇、異-丁醇、第三-戊醇、異-戊醇、N，N -二甲基乙醯胺、亞乙二醇二甲醚 (乙二醇二甲醚)、二亞乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三亞乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、乙二醇單-第三-丁醚、異-丙醇、及二噁烷之化合物例者。做爲二噁烷者有 1，4 -二噁烷、1，3 -二噁烷，其中又以 1，4 -二噁烷爲較佳者。

特別理想之有機配位基爲 1 種或 2 種以上選自第三-丁

醇、第三-戊醇、及乙二醇單-第三-丁醚之化合物者。其中又以第三-丁醇或第三-丁醇與乙二醇單-第三-丁醚之混合物爲最理想者。

複合金屬氰化物錯合物觸媒可以公知製造方法進行製造之。如:於水溶液中使鹵化金屬鹽與鹼金屬氰甲酸酯相互反應取得之反應生成物中使有機配位基進行配位，再分離固體成份後，於有機配位基水溶液中進行洗淨該分離固有成份之方法，或於有機配位基水溶液中使鹵化金屬鹽與鹼金屬氰甲酸酯相互反應後，進行分離該取得之反應生成物（固體成份）後，於有機配位基水溶液中進行洗淨該分離固體成份之方法等可進行製造之。

做爲鹵化金屬鹽之金屬者如:該 $M^1$ 所示之例者，特別以 Zn（Ⅱ）或 Fe（Ⅱ）爲較佳者。最理想之鹵化金屬鹽爲 $ZnCl_2$ 者。做爲成鹼金屬氰甲酸酯之氰甲酸酯金屬例者如:該 $M^2$ 所示之例者，特別以 Co（Ⅲ）或 Fe（Ⅲ）爲較佳者。理想之鹼金屬氰甲酸酯具體例爲 $Na_3[Co(CN)]_6$、$K_3[Co(CN)]_6$ 者。另外，亦可以 $H_3[Co(CN)_6]$ 代替鹼金屬氰甲酸酯之使用。

又，藉由該方法取得之反應生成物經洗淨後，使過濾分離取得之濾餅（固體成份）進行乾燥後，可調製複合金屬氰化物錯合物觸媒，或，使含有反應生成物洗淨後之複合金屬氰化物錯合物觸媒之有機配位基水溶液分散於聚醇後，餾去其之後過剩量之水、有機配位基後，可調製生料狀之複合金屬氰化物錯合物觸媒。

做爲此時所使用之聚醇者如:聚醚聚醇例者。做爲聚醚聚醇者如:於乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三羥甲基丙烷、甘油等多價醇中使用鹼觸媒、陽離子觸媒後使環氧烷進行開環聚合後製造取得之羥基數 2~12、分子量 300~5000 之聚醚聚醇者宜。此聚醚聚醇亦可做爲之後製造聚醚聚醇時之啓發劑的使用者。

較佳之羥基數爲 2~8，特別以 2~3 爲最佳。環氧烷以碳數 3 以上之環氧烷爲宜，如:環氧丙烷、1，2-環氧丁烷、2，3-環氧丁烷、環氧氯丙烷、氧雜環丁烷、四氫呋喃等例。此等可併用 2 種以上者。又以環氧丙烷爲較佳者。

(聚醚聚醇)

本發明之聚醚聚醇係於該複合金屬氰化物錯合物觸媒之存在下使環氧烷進行開環聚合後所製造者。開環聚合反應中通常係使用啓發劑者。

做爲啓發劑者爲乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三羥甲基丙烷、甘油等多價醇、及此等中使用鹼觸媒、陽離子觸媒後，使環氧烷進行開環聚合後製造取得之羥基數 2~12、分子量 300~5000 之聚醚單醇、聚醚聚醇例者。羥基數以 2~8 者佳，特別以 2~3 爲最佳。啓發劑之羥基價以最終生成物之聚醚聚醇羥基價之 2 倍以上者宜，較佳者爲 3 倍以上。另外，做爲啓發劑者亦可使用聚酯聚醇、聚碳聚酯者。

啓發劑可使環氧烷及/或觸媒同時連續性導入反應器

後，進行環氧烷之聚合。做爲此時可使用之啓發劑者可使用低分子量之多價醇。低分子量多價醇之例者如:乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三羥甲基丙烷、甘油等分子量400以下之多價醇。

做爲附加於啓動劑之環氧烷者，以環氧烷爲碳數3以上之環氧烷爲宜，如:環氧丙烷、1，2-環氧丁烷、2，3-環氧丁烷、環氧氯丙烷、氧雜環丁烷、四氫呋喃等例。此等可併用2種以上者。又以環氧丙烷爲較佳者。另外，環氧乙烷不易單獨反應，而，與碳數3以上環氧烷混合後，加入聚合系後則可進行聚合之。特別理想之環氧烷爲環氧丙烷或環氧丙烷及環氧乙烷之組合者。亦可與環氧丙烷同時併用內酯等環狀酯。

本發明聚醚聚醇使環氧烷進行開環聚合後，未經去除觸媒步驟之聚醚聚醇者宜。

因此，複合金屬氰化物錯合物觸媒相對於最終生成聚醚聚醇使用 1~30ppm 之源於複合金屬氰化物錯合物觸媒之金屬量爲宜。較佳之使用量爲 2~20ppm，特別以 3~15ppm 爲最佳者。

當源於複合金屬氰化物錯合物觸媒之金屬量超出 30ppm 則將提高觸媒成本。且，由聚醚聚醇製造聚胺基甲酸乙酯時不易控制反應。更且，由聚醚聚醇所得預聚物安定性劣化，會對聚胺基甲酸乙酯之機械物性造成不良影響。又，不足 1ppm 則聚醇之粘度明顯提高，不處理有困難。

又，觸媒往聚合系之導入可於開始一併導入，亦可依序

分次導入。

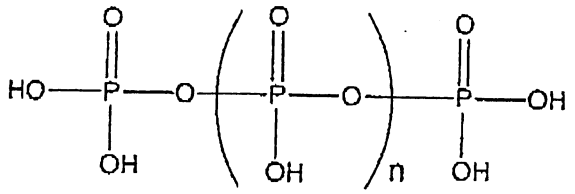
本發明聚醚聚醇之平均官能基數以 2~12 者宜，較佳者爲 2~8、更佳者爲 2~4。另外，羥基價以 5~100 者宜、5~70 更佳、5~35 特別理想。又，總不飽和度以 0.07meq/g 以下爲宜，0.03meq/g 以下特別理想。無特別限制下限，一般以 0.003meq/g 者宜。

（磷酸化合物）

本發明聚醚聚醇組成物相對於聚醚聚醇爲含有 0.5~100ppm 選自鄰磷酸、聚磷酸及聚偏亞磷酸之磷酸及/或該磷酸之部份酯所成之磷酸化合物。

當磷酸化合物含量超出 100ppm 時，則不易控制聚醇與聚異氰酸酯之反應。又，不足 0.5ppm 時，亦不易控制聚醇與聚異氰酸酯之反應。磷酸化合物含量以 1ppm 以上爲宜。又以 50ppm 以下較佳，以 30ppm 以下爲最佳。

鄰磷酸 ($H_3PO_4$) 係以 [O=P (OH) $_3$]所代表之化合物者。又，聚磷酸爲下式 (2) 所示。



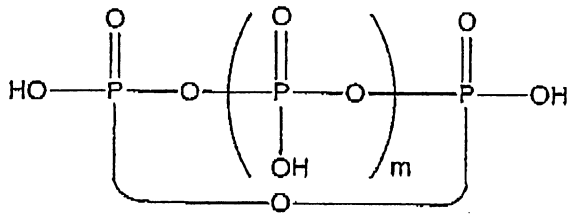
(2)

(式 (2) 中，n 爲整數。)

n 以 0~10 者宜、n 以 0~5 爲特佳者。最理想者以 n 爲

0 之焦磷酸 ($H_4P_2O_7$)、n 爲 1 之三磷酸 ($H_5P_3O_{10}$)、n 爲 2 之四磷酸 ($H_6P_4O_{13}$)。

另外，聚偏亞磷酸以式 (3) 代表之。



(3)

(式 (3) 中，m 爲整數。)

m 以 1~10 者宜，m 以 1~5 特別理想。最佳者以 m 爲 1 之三偏磷酸 ($H_3P_3O_9$)、m 爲 4 之四偏磷酸 ($H_4P_4O_{12}$) 者。

選自鄰磷酸、聚磷酸及聚偏亞磷酸之磷酸係指任意結合於磷原子之 OH 基數爲 3 以上多鹽基酸者，特別以結合於磷原子之 OH 基數爲 3~6 多鹽基酸爲較佳。

另外，本發明中亦可使用部份該磷酸之酯。部份磷酸之酯係指磷酸中未酯化所有 OH 基、殘留部份 OH 基之意者。亦即，如:鄰磷酸之部份酯係指鄰磷酸單酯與鄰磷酸二酯之意。

做爲酯者以具有碳數 1~18 之羥基之酯者宜，具有碳數 1~18 之烷基、碳數 1~18 之環烷基、碳數 1~18 之芳基者佳。

做爲該烷基例者如:甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、2-乙基己基、癸基、月桂基、硬脂烯基等例。又

，具有取代類苄基之芳香族基之烷基者亦可。做爲該芳基例者以碳數 1~10 之芳基爲宜，如:苯基例者。又，具有取代甲苄基、二甲苯基等烷基之基者亦可。做爲該環烷基例者如:環戊基、環己基等例者。

使聚醚聚醇與聚異氰酸酯進行反應之預聚物製造方法中，複合金屬氰化物錯合物觸媒殘渣殘留於聚醚聚醇時，其源於此複合金屬氰化物錯合物觸媒殘渣之金屬成份做爲聚異氰酸酯與聚醚聚醇之胺基甲酸乙酯化反應之觸媒作用，反應之控制有所困難。本發明所使用之磷酸化合物爲 5 價磷化合物者，具有 OH 基之特徵，吾人推定藉此使得氧化反應後所殘存之複合金屬氰化物錯合物呈不活性化者。

又，本發明效果無法於亞磷酸、亞磷酸酯類之磷化合物獲得者。此乃亞磷酸、亞磷酸酯類之磷化合物中因還原性強，導致 DMC 觸媒之不活性化因而有所困難。

另外，即使爲 5 價磷化合物，若不具鄰磷酸三酯之 OH 基，即使爲磷化合物亦無法獲得本發明之效果。此係因不具酸性質子而導致不適於 DMC 觸媒之氧化所致不活性化者。

本發明中，磷酸化合物及/或其部份酯方面，以 1 種以上選自鄰磷酸、鄰磷酸單烷酯及鄰磷酸二烷酯者爲較佳者。

本發明中在複合金屬氰化物錯合物觸媒之存在下使環氧烷進行開環聚合後，未經該觸媒之去除步驟下進行該磷酸化合物之添加爲宜。

磷酸化合物可照樣添加，亦可稀釋於其他溶媒後再行添

加，特別以水溶液添加方式最理想。使用水、其他溶媒時，由減壓乾燥，自聚醇去除水或溶媒者爲宜。

（用途）

本發明聚醚聚醇組成物具有易於控制與聚氰酸酯相互之反應性之效果者。即使極微量仍使含有源於 DMC 觸媒之金屬成份的聚醚聚醇與聚氰酸酯相互之反應性變高，出現不易控制反應速度之問題，惟，藉由本發明可解決之。特別是與聚異氰酸酯化合物反應後，做爲異氰酸酯基末端預聚物時，其異氰酸酯基末端預聚物不易凝膠化，因此可有效發揮其異氰酸酯基末端預聚物之貯存安定性良好的效果。本發明係由該聚醚聚醇組成物與聚異氰酸酯相互反應所成之異氰酸酯基末端預聚物者。

做爲可使用之聚異氰酸酯例者如:苄烯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、聚亞甲基聚苯基異氰酸酯等芳香族聚異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、二甲苯基二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯、賴胺酸二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯等脂肪族聚異氰酸酯、異氟爾酮二異氰酸酯、等脂環族聚異氰酸酯、或此等變性體例者。

做爲變性體例者如:具與低分子二醇、低分子三醇相互反應物之預聚物變性體、與水相互反應物之滴定體、三聚異氰酸酯骨架之三量體等例。

異氰酸酯基末端預聚物相對於聚醚聚醇組成物藉由使化學量論之過剩量聚異氰酸酯反應來製造。將聚烯化氧聚

醇組成物與聚異氰酸酯於乾燥氮氣流下，於溶媒存在下或不存在下，任意的胺基甲酸乙酯化觸媒之存在下，於60~100 ℃，藉由 1~30 小時之加熱反應後可製造。做爲胺基甲酸乙酯化觸媒者，以錫、鉛、鈦等有機金屬化合物者爲宜。尤以有機錫化合物爲較佳，如:二月桂酸二丁錫鹽、二辛酸二丁錫鹽、辛酸錫鹽等例。

本發明異氰酸酯基末端預聚物可用於公知之用途者。可用於與大氣中水份反應予以硬化之濕氣硬化性組成物，與聚胺、聚醚聚醇、低分子聚醇等硬化劑反應之 2 液型硬化性組成物、注型聚胺基甲酸乙酯彈性體之其他用途。

又，本發明由該聚醚聚醇組成物與聚異氰酸酯反應所成之聚胺基甲酸乙酯樹脂者。此聚胺基甲酸乙酯樹脂可以公知方法製造，可任意使用聚胺、低分子聚醇等硬化劑或該胺基甲酸乙酯化觸媒者。

[實施例]

以下藉由實施例及比較例具體說明本發明，惟，本發明未受限於此。又，聚醇 X 係使用 KOH 觸媒後，於二丙二醇進行環氧丙烷 (以下稱 PO) 之加成聚合，更以公知之方法精製、製造取得、其羥基價爲 74.8 之聚醇者。

(複合金屬氰化物錯合物觸媒之製造)

(參考例 1)

於 500ml 燒瓶中置入 10.2g 氯化鋅與 10g 水所成之水溶

液。於該燒瓶內之氯化鋅水溶液中以 300rpm (旋轉數/分鐘) 攪拌 4.2g 鉀六氰鈷酸酯 ($K_3Co(CN)_6$) 與 75g 水所成之水溶液同時以 30 分鐘滴入之。此同時使燒瓶內混合溶液維持 40 ℃。結束鉀六氰鈷酸酯水溶液之滴入後，更攪拌燒瓶內混合物 30 分鐘後，進添加由 40g 乙二醇單-第三-丁醚 (以下稱 EGMTBE) 、40g 第三-丁醇 (以下稱 TBA) 、80g 水及 0.6g 之聚醇 X 所成混合物，於 40 ℃下進行攪拌 30 分鐘之後，更於 60 ℃下進行攪拌 60 分鐘。利用直徑 125mm 之圓形濾板與微粒子用定量濾紙 (ADVANTEC 公司製之 No.5C) 於加壓下 (0.25MPa) 過濾取得之混合物後，進行分離含複合金屬氰化物錯合物之固體 (濾餅) 。

再將含取得複合金屬氰化物錯合物之濾餅移至燒瓶中，進行加入 18g EGMTBE 、18g TBA 及 84g 水之混合物後，進行攪拌 30 分鐘，與上述條件相同下進行加壓過濾取得濾餅。將取得濾餅移至燒瓶後，更加入 54g EGMTBE、54g TBA 及 12g 水之混合物後，攪拌 30 分鐘後，於 EGMTBE-TBA-水混合溶媒中取得複合金屬氰化物錯合物觸媒 (以下亦稱 DMC 觸媒) 之分散液 (生料) 。

於燒瓶中秤取約 5g 此生料，於氮氣流中大致晾乾後，80 ℃下進行減壓乾燥 4 小時。固體秤量之結果其固體觸媒成份之複合金屬氰化物錯合物濃度爲 4.65 質量%。混合添加 120 g 聚醇 X 於殘留生料後，減壓下，80 ℃進行餾去 3 小時揮發性成份、更於 115 ℃下進行 3 小時後，取得生料狀之觸媒 (觸媒 Y1) 。生料中固體觸媒成份之濃度爲 3.85

質量%者。

(參考例 2)

於 500ml 燒瓶中置入由 10.2g 氯化鋅與 10g 水所成之水溶液。於該燒瓶內之氯化鋅水溶液中以 300rpm (旋轉數/分)攪拌 4.2g 鉀六氰鈷酸酯與 75g 水所成之水溶液同時，以 30 分鐘進行滴入。此同時使燒瓶內混合溶液維持 40 ℃。鉀六氰鈷酸酯水溶液滴畢後，更攪拌燒瓶內混合物 30 分鐘後，進行添加 80g TBA、80g 水及 0.6g 聚醇 X 之混合物後，40 ℃下攪拌 30 分鐘，更於 60 ℃下攪拌 60 分鐘。取得混合物與參考例 1 同法進行過濾，分離複合金屬氰化物錯合物固體(濾餅)。

再將含取得複合金屬氰化物錯合物之濾餅移至燒瓶後，添加 36g TBA 及 84g 水之混合物後，攪拌 30 分鐘之後，與上述相同條件下進行加壓過濾取得濾餅。取得之濾餅移至燒瓶後，更加入 108g TBA 及 12 g 水之混合物攪拌 30 分鐘後，於 TBA-水混合溶媒中取得複合金屬氰化物錯合物觸媒之分散液 (生料)。

於燒瓶中秤取約 5g 之此生料，於氮氣流下大致晾乾後，50 ℃下進行減壓乾燥 4 小時。固體之秤量結果，其固體觸媒成份複合金屬氰化物錯合物之濃度爲 4.43 質量%。混合添加 120 g 聚醇 X 於殘留生料後，減壓下 50 ℃進行 2 小時揮發性成份之餾去，更於 60 ℃下進行 5 個小時後，取得生料狀之觸媒 (觸媒 Y2)。生料中固體觸媒成份之濃度爲

3.92 質量%者。

(於 5L 反應器下製造聚醇)

於例 A1~A11 (例 A1~A5 爲實施例、例 A6~A11 爲比較例) 下進行製造聚醇 Q1~Q11。以備有攪拌裝置之不銹鋼製 5L 耐壓反應器做爲反應容器之使用。

取得聚醇性狀如表 1 所示。又，羥基價、總不飽和度依 JIS K1557 爲基準方法進行測定之。Mw/Mn 係藉由凝膠滲透色譜 (GPC) 換算聚苯乙烯後進行測定之。觸媒殘渣以 Zn 與 Co 之含量示之。

(例 A1)

於反應容器中投入 587g 做爲啓發劑之聚醇 X 與 5.8g 之觸媒 Y1 (含 0.225g 之固體觸媒成份)。氮取代反應容器內氣體後，內溫昇至 120 ℃，加入 59g 之 PO 進行反應之。添加 PO 之同時降低反應容器內上昇之壓力，因此，以 20g/分鐘之速度下進行供給 2600g PO，再以 10g/分鐘之速度下進行供給 1300g 之 PO。於反應容器內供給 PO 時，使反應容器之內溫維持於約 120 ℃之同時，以 220rpm 旋轉速度進行攪拌後進行聚合反應。完成反應後，更於 120 ℃下加熱 60 分鐘及攪拌後，儘可能使未反應之 PO 進行反應後，70 ℃下進行 30 分鐘之減壓脫氣，之後，導入氮氣後，使反應容器內恢復呈常壓。

添加 85%鄰磷酸 ($H_3PO_4$) 水溶液於取得聚醇中，120

℃下進行減壓乾燥後，調製含 3.0ppm 鄰磷酸之聚醇 Q1。

(例 A2)

除鄰磷酸含量爲 5.5ppm 之外，與例 A1 同法製造聚醇 Q2。

(例 A3)

使用 5.7g 做爲觸媒之觸媒 Y2 (含 0.225g 之固體觸媒成份)，以磷酸雙 (2-乙基己基) 酯 [O=P (OH) $(OC_8H_{17})_2$] 與磷酸單 (2-乙基己基) 酯 [O=P $(OC_8H_{17})$ $(OH)_2$]之混合物 (大八化學工業股份公司製、AP-8:2-乙基己基酸磷酯、平均分子量 266) 取代鄰磷酸之使用其磷化合物量相對於聚醇投入 15ppm 之量除外，與例 A2 同法製造聚醇 Q3。

(例 A4)

使用 9.3g 做爲觸媒之觸媒 Y1 (含 0.36g 之固體觸媒成份) 之外，與例 A1 同法製造聚醇。

取得聚醇中添加 85%鄰磷酸水溶液，120 ℃下進行減壓乾燥後，調製含 8.5ppm 鄰磷酸之聚醇 Q4。

(例 A5)

除使用 2.32g 做爲觸媒之觸媒 Y1 (含 0.090g 之固體觸媒成份) 之外，與例 A1 同法製造聚醇。

於取得聚醇中添加 85%鄰磷酸水溶液，120 ℃下進

行減壓乾燥後，調製含 2.0ppm 之鄰磷酸聚醇 Q5。

(例 A6)

完全不添加鄰磷酸之外，與例 A1 同法製造聚醇 Q6。

(例 A7)

完全未添加鄰磷酸之外，與例 A4 同法製造聚醇 Q7。

(例 A8)

完全未添加鄰磷酸之外，與例 A5 同法製造聚醇 Q8。

(例 A9)

以亞磷酸 ($H_3PO_3$) 取代鄰磷酸使用之外，與例 A1 同法製造聚醇 Q9。

(例 A10)

以亞磷酸雙 (2-乙基己基) 酯 [$O=PH(OC_8H_{17})_2$]取代鄰磷酸使用之外，與例 A3 同法製造聚醇 Q10。

(例 A11)

以鄰磷酸三 (2-乙基己基) 酯 [$O=P(OC_8H_{17})_3$]取代

鄰磷酸使用之外，與例 A4 同法製造聚醇 Q11。

表 1

| 例 | 聚醇 | 羥基價 (mgKOH/g) | Mw/Mn | 25 ℃下之動粘度 (mPa.s) | 不飽和度 (meq/g) | 觸媒殘渣 (ppm) | 含磷酸化合物之量 (ppm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A1 | Q1 | 11.2 | 1.18 | 4650 | 0.0076 | 14.1 | 3.0 |
| A2 | Q2 | 11.4 | 1.20 | 4670 | 0.0075 | 13.7 | 5.5 |
| A3 | Q3 | 11.3 | 1.16 | 4570 | 0.0077 | 14.2 | 15 |
| A4 | Q4 | 11.4 | 1.14 | 4320 | 0.0071 | 22.1 | 8.5 |
| A5 | Q5 | 11.3 | 1.19 | 4980 | 0.0072 | 5.7 | 2.0 |
| A6 | Q6 | 11.5 | 1.18 | 4650 | 0.0076 | 14.5 | 0 |
| A7 | Q7 | 11.1 | 1.14 | 4320 | 0.0071 | 23.4 | 0 |
| A8 | Q8 | 11.7 | 1.19 | 4980 | 0.0072 | 5.2 | 0 |
| A9 | Q9 | 11.5 | 1.15 | 4450 | 0.0069 | 14.6 | 3.0 |
| A10 | Q10 | 11.4 | 1.18 | 4630 | 0.0070 | 14.8 | 15 |
| A11 | Q11 | 11.3 | 1.15 | 4330 | 0.0071 | 22.5 | 8.5 |

(含異氰酸酯基之胺基甲酸乙酯預聚物之製造)

(例 B1)

於附攪拌翼之 1L 玻璃製反應槽中投入 400g 之聚醇 Q1。120 ℃下進行 2 小時減壓脫氣後，更進行氮取代後，使反應槽內之聚醇冷卻至 40 ℃。反應槽中投入苄烯二

異氰酸酯（2，4一體與2，6一體之異構物混合物者，含80質量%之2，4一體。商品名:TDI-80、日本聚胺基甲酸乙酯工業公司製）其NCO指數僅爲200之量者。以100 rpm之旋轉速度攪拌內容物之同時，以30分鐘時間使反應槽昇溫至90℃，之後維持於90℃，進行反應之。反應中每一定時間取出部份內容物後，測定異氰酸酯基之含量z1（質量%），針對理論異氰酸酯基含量$z_0$（質量%），求出異氰酸酯反應率z（%）。該異氰酸酯基之含量$z_1$（質量%）確定呈含理論異氰酸酯基之量$z_0$（0.84質量%）以下後結束反應，取得含異氰酸酯基之胺基甲酸乙酯預聚物。

圖1顯示反應時間（hr）與異氰酸酯反應率z（%）相互之關係。另外，表2顯示含所取得異氰酸酯基之胺基甲酸乙酯預聚物於25℃之粘度與80℃下維持24小時後之粘度。

（例B2~B11）

以表2所示聚醇取代聚醇Q1使用之外，與例B1同法製造含異氰酸酯基之胺基甲酸乙酯預聚物。與例B1相同反應時間（hr）與異氰酸酯反應率z（%）相互之關係如圖1所示。表2顯示含取得異氰酸酯基之胺基甲酸乙酯預聚物於25℃之粘度與80℃下維持24小時後之粘度。例B1~B5爲實施例、例B6~B11爲比較例者。

表 2

| 例 | 聚醇 | 25 ℃下之粘度 (mPa.s) | 80 ℃下維持 24 小時後之粘度 (mPa.s) |
|---|---|---|---|
| B1 | Q1 | 31000 | 31900 |
| B2 | Q2 | 29700 | 30500 |
| B3 | Q3 | 29200 | 30400 |
| B4 | Q4 | 31200 | 32600 |
| B5 | Q5 | 30300 | 31900 |
| B6 | Q6 | 38700 | 48000 |
| B7 | Q7 | 40200 | 54200 |
| B8 | Q8 | 36500 | 46200 |
| B9 | Q9 | 33400 | 38900 |
| B10 | Q10 | 39800 | 54500 |
| B11 | Q11 | 41000 | 48600 |

圖 1 證明，本發明聚醚聚醇組成物 Q1~Q5 與聚異氰酸酯以緩慢速度下進行反應，因此，容易控制反應。另外，Q6~Q11 與異氰酸酯反應劇烈，而不易控制反應。又，由表 2 證明，本發明使用聚醚聚醇組成物之 Q1~Q5 的異氰酸酯基末端預聚物其貯存安定性佳，而 Q6~Q11 其異氰酸酯基末端預聚物則容易於貯存後上昇粘度，貯存安定性不良。

【圖式簡單說明】

圖 1 係代表反應時間 (hr) 與異氰酸酯反應率 z (%) 相互之關係。

## 伍、中文發明摘要

發明之名稱：聚醚聚醇組成物及其製造方法

本發明係提供一種可控制與聚氰酸酯之反應速度，特別是賦予良好貯藏安定性之聚氰酸酯基末端預聚物的聚醚聚醇組成物。

其特徵係於複合金屬氰化物錯合物觸媒之存在下含有使環氧烷進行開環聚合後而得之聚醚聚醇，與選自鄰磷酸、聚磷酸及聚偏亞磷酸之磷酸及/或該磷酸之部分酯所成磷酸化合物之聚醚聚醇組成物者，該聚醚聚醇組成物相對於聚醚聚醇爲含有 1~30ppm 之源於該複合金屬氰化物錯合物觸媒之金屬者，相對於該聚醚聚醇含有 0.5~100ppm 該磷酸化合物的聚醚聚醇組成物者。

## 陸、英文發明摘要

發明之名稱：

## 拾、申請專利範圍

第 93101873 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 97 年 6 月25 日修正

1.一種聚醚聚醇組成物，其特徵係含有，於複合金屬氰化物錯合物觸媒的存在下使環氧烷進行開環聚合而得之聚醚聚醇，與選自鄰磷酸、聚磷酸及聚偏亞磷酸之磷酸及/或該磷酸之部份酯所成磷酸化合物，之聚醚聚醇組成物者，該聚醚聚醇組成物爲，對聚醚聚醇含有 1~30 ppm 之來自該複合金屬氰化物錯合物觸媒之金屬，對聚醚聚醇含有 0.5~100ppm 之該磷酸化合物，

該複合金屬氰化物錯合物觸媒係如下式 (1) 所示：

$$M^1_a [M^2_b (CN)_c]_d e (M^1_f X_g) h (H_2O) i (R) \qquad (1)$$

(式中，$M^1$、$M^2$各自示鋅，鈷、X 爲鹵原子、R 爲有機配位基、a、b、c、d、e、f、g、h、i 爲依金屬原子價或有機配位基之配位數等所改變而得之數者)。

2.如申請專利範圍第 1 項之聚醚聚醇組成物，其中該磷酸化合物爲 1 種以上選自鄰磷酸、鄰磷酸單烷酯及鄰磷酸二烷酯者。

3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之聚醚聚醇組成物，其中該聚醚聚醇係於複合金屬氰化物錯合物觸媒之存在下

，使環氧烷進行開環聚合而得後，未經該複合金屬氰化物錯合物觸媒之去除步驟之聚醚聚醇者。

4.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之聚醚聚醇組成物，其中該聚醚聚醇爲，對最終生成聚醚聚醇使用 1~30ppm 之來自複合金屬氰化物錯合物觸媒金屬量之複合金屬氰化物錯合物觸媒而製造之聚醚聚醇者。

5.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之聚醚聚醇組成物，其中該複合金屬氰化物錯合物觸媒係含有 1 種或 2 種以上選自做爲有機配位基之第三丁醇、第三戊醇、及乙二醇單第三丁醚二噁烷之化合物者。

6.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之聚醚聚醇組成物，其可用於與聚異氰酸酯相互反應合成聚胺基甲酸乙酯樹脂。

7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之聚醚聚醇組成物，其可用於與聚異氰酸酯相互反應合成異氰酸酯基末端預聚物。

8.一種聚醚聚醇組成物之製造方法，其特徵係對最終生成聚醚聚醇而言來自複合金屬氰化物錯合物觸媒爲 1~30ppm 量之複合金屬氰化物錯合物觸媒之存在下，使環氧烷進行開環聚合而製造聚醚聚醇之後，未經複合金屬氰化物錯合物觸媒之去除步驟，對該聚醚聚醇而言添加 0.5~100ppm 之選自鄰磷酸、聚磷酸及聚偏亞磷酸之磷酸及/或該磷酸之部份酯所成之磷酸化合物所成者。

9.一種聚胺基甲酸乙酯之製造方法，其特徵係對最終生成聚醚聚醇而言來自複合金屬氰化物錯合物觸媒金屬爲

1~30ppm 量之複合金屬氰化物錯合物觸媒存在下，使環氧烷進行開環聚合，來製造聚醚聚醇之後，未經複合金屬氰化物錯合物觸媒之去除步驟，對該聚醚聚醇而言添加 0.5~100ppm 之選自鄰磷酸、聚磷酸及聚偏亞磷酸之磷酸及/或該磷酸之部份酯所成之磷酸化合物後，取得聚醚聚醇組成物，更使該聚醚聚醇組成物與聚異氰酸酯相互反應者。

10.一種異氰酸酯基末端預聚物之製造方法，其特徵係對最終生成之聚醚聚醇而言來自複合金屬氰化物錯合物觸媒金屬爲 1~30ppm 量之複合金屬氰化物錯合物觸媒之存在下，使環氧烷進行開環聚合，來製造聚醚聚醇之後，未經複合金屬氰化物錯合物觸媒之去除步驟，對該聚醚聚醇而言添加 0.5~100ppm 之選自鄰磷酸、聚磷酸及聚偏亞磷酸之磷酸及/或該磷酸之部份酯所成之磷酸化合物後，取得聚醚聚醇組成物，更使該聚醚聚醇組成物與聚異氰酸酯進行反應者。

柒、（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：