

公告本

412552

修正
補充
89年8月

00780

| | |
|------|-------------|
| 申請日期 | 85. 10. 16. |
| 案 號 | 85112617 |
| 類 別 | 608丁 3/12 |

Int. Cl⁶

A4
C4

中文說明書修正頁(89年8月)

(以上各欄由本局填註)

412552

發 明 專 利 說 明 書

| | | |
|--------------|---------------|---|
| 一、發明 名稱 | 中 文 | 聚異氰酸酯粒子 |
| | 英 文 | "POLYISOCYANATE PARTICLES" |
| 二、發明 人 | 姓 名 | 1. 奧利維，雷蒙 2. 蒙洛，羅伯 詹姆士 3. 米萊頓，馬克 路易斯 4. 史都華，約瑟夫 揚布洛德 5. 哲伍，阿倫 賈 |
| | 國 籍 | 1. 2. 3. 英國 4. 美國 5. 荷蘭 |
| 三、申請人 | 住、居所 | 1. 英國克利夫蘭郡史托克翁-翁-狄斯市諾頓區強遜路68號 2. 加拿大魁北克省韋斯特蒙市索姆維104號 3. 英國德拜雪兒郡克勞斯普市特理克勞斯12號 4. 美國路易斯安納州巴頓路吉市北車屋路10423號 5. 荷蘭瓦森納市巴洛尼蘭3號 |
| | 姓 名 (名稱) | 美商亨茲曼ICI化學公司 |
| 代 表 人 姓 名 | 國 籍 | 美國 |
| | 住、居所 (事務所) | 美國猶他州鹽湖市亨茲曼路500號 |
| | 代 表 人 姓 名 | 艾德華·納瓦德 |

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

公告本

412552

修正
補充
89年8月

00780

| | |
|------|-------------|
| 申請日期 | 85. 10. 16. |
| 案 號 | 85112617 |
| 類 別 | 608丁 3/12 |

Int. Cl⁶

A4
C4

中文說明書修正頁(89年8月)

(以上各欄由本局填註)

412552

發 明 專 利 說 明 書

| | | |
|------------|---------------|---|
| 一、發明 名稱 | 中 文 | 聚異氰酸酯粒子 |
| | 英 文 | "POLYISOCYANATE PARTICLES" |
| 二、發明 人 | 姓 名 | 1. 奧利維，雷蒙 2. 蒙洛，羅伯 詹姆士 3. 米萊頓，馬克 路易斯 4. 史都華，約瑟夫 揚布洛德 5. 哲伍，阿倫 賈 |
| | 國 籍 | 1. 2. 3. 英國 4. 美國 5. 荷蘭 |
| 三、申請人 | 住、居所 | 1. 英國克利夫蘭郡史托克翁-翁-狄斯市諾頓區強遜路68號 2. 加拿大魁北克省韋斯特蒙市索姆維104號 3. 英國德拜雪兒郡克勞斯普市特理克勞斯12號 4. 美國路易斯安納州巴頓路吉市北車屋路10423號 5. 荷蘭瓦森納市巴洛尼蘭3號 |
| | 姓 名 (名稱) | 美商亨茲曼ICI化學公司 |
| | 國 籍 | 美國 |
| | 住、居所 (事務所) | 美國猶他州鹽湖市亨茲曼路500號 |
| | 代 表 人 姓 名 | 艾德華·納瓦德 |

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

| |
|--------|
| 承辦人代碼： |
| 大類： |
| IPC分類： |

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權
 歐盟 1995.8.21 95113155.6

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於固體聚異氰酸酯粒子，特別是二異氰酸酯，更特別是二異氰酸二苯基甲酯(MDI)，其製造方法及其用途。

聚異氰酸酯為技藝中皆知且被廣泛用作原料，例如於製造聚胺基甲酸乙酯上。

聚異氰酸酯包括大範圍之具兩個或更多異氰酸酯基團之有機化合物。此化合物可包含芳族及/或脂族基團。廣泛被使用之聚異氰酸酯例子包括甲伸苯基二異氰酸酯(TDI)、二異氰酸二苯基甲酯(MDI)、萘-1,5-二異氰酸酯(NDI)、1,6-六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、對-伸苯基二異氰酸酯(PPDI)、反式-環己烷-1,4-二異氰酸酯(CHDI)、異佛爾酮二異氰酸酯(isophorone diisocyanate)(IPDI)及四甲基二甲苯二異氰酸酯(TMXDI)。

最重要之聚異氰酸酯之一為MDI。

為達到令人滿意的儲存穩定性及加工、處理及反應性質，異氰酸酯之種類被加以變型。

聚異氰酸酯之變型型式主要為液化產物如聚異氰酸酯之二聚化或三聚化形式，或聚異氰酸酯與包含異氰酸酯-反應基團之化合物之反應產物。

某些聚異氰酸酯，如二異氰酸-4,4'-二苯基甲酯，已可獲得薄片形式，但是其於健康及安全之觀點上產生問題因為其產生塵粉。

細分散之固體聚異氰酸酯粒子，例如MDI-粉末，之使用亦為已知，特別於結合劑及黏著劑中(詳如US-A 4569982)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

此等粉末係藉原子化液流而製得。因此，此小滴具廣泛之粒子大小分布，即為聚多分散的且具結合之趨向。導致結果為此粉末通常為直徑實質上小於1毫米，為不規則形狀且具大的大小分布。

於US-A 1456411係描述藉逐滴倒入熔融產物至水中並冷卻，以使液滴固化並形成固體顆粒來製造固體顆粒之4,4'-MDI。

然而此方法由於與水之反應導致大量之脲-基團形成及大量對產物品質有害之4,4'-MDI二聚物存在。

項發現固體聚異氰酸粒子可控制粒子大小及粒子大小分布來製備，且其係化學實質上與製造之起始物質相同。

特別是此等粒子具非常佳之流動性，其使得貯存或運輸之處理更容易及快速。再者，此等粒子產生之粉塵大量減少且低於可接受程度。

本發明因此係關於具粒子大小分布指數小於1.5之固體聚異氰酸粒子。此等粒子較佳係實質上無誘生之雜質。

"誘生雜質"一詞係包括於聚異氰酸起始物質轉變成未存在於起始物質之粒子時經異氰酸基團與異氰酸反應基團反應所形成之反應產物。

此等反應產物可為胺基甲酸乙酯、脲基甲酸酯、脲、縮二脲、醯胺、羰二亞胺或uretonimines，或異氰酸酯之二聚物或三聚物。

粒子大小分布指數(PSDI)為重量平均粒子大小與數目平均粒子大小之比例，重量平均粒子大小為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

$$\frac{\sum w_i D_i}{\sum w_i}$$

其中 w_i 為平均直徑 D_i 之粒子重量，且數目平均粒子大小為

$$\frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i}$$

其中 n_i 為平均直徑 D_i 之粒子數目。

於此所用直徑一詞意指粒子之最大量度。

較佳之聚異氰酸粒子為 PSDI 小於 1.3 者。最佳為 PSDI 不大於 1.1 者。

本發明之聚異氰酸粒子可為任何形狀，但較佳為球體的，且最佳為圓球形的。

根據本發明之聚異氰酸粒子可為一或多種聚異氰酸種類，較佳為一個或同源種類之混合物，如齊聚物，特別是同一種類，且可得自任何有機聚異氰酸酯。

有用的聚異氰酸酯可為脂族的、環脂族的、芳脂族的、雜環的或芳族的。

適合之聚異氰酸酯包括，如，六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯(isophorone diisocyanate)1,4-二異氰酸環己酯、4,4-二異氰酸二環己基甲酯及對-苯二甲基-二異氰酸酯。

較佳之聚異氰酸酯為芳族聚異氰酸酯，如仲苯基二異氰酸酯、甲仲苯基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯且特別是基於聚異氰酸酯之二異氰酸二苯基甲酯(MDI)如 4,4'-MDI、2,4'-MDI 或其混合物及具異氰酸酯官能性大於 2 之聚合 MDI

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

。

項發現特別有用之聚異氰酸酯之型式為"純"MDI。

"純"MDI，一詞意指包括含有至少85%，較佳為至少95%，且最佳為至少99%，以重量計之4,4'-MDI之聚異氰酸酯組合物。

一般而言，"純MDI"顯示強烈之二聚化趨勢。本發明特別的好處為根據本發明之"純MDI"粒子不包含任何誘生之二聚物基團。

本發明之聚異氰酸酯粒子通常具直徑0.1至5毫米。較佳之大小視固體聚異氰酸酯粒子之應用而定。對多數應用而言粒子大小為1至2.5毫米為較佳的，1.0至1.5毫米又更佳。具較大尺寸趨向於形成'爆米花'者為較不佳的。

於另一目的，本發明亦關於製備該聚異氰酸酯粒子之方法，其包括使熔融聚異氰酸酯接受造粒之處理(較佳為振動的)。

造粒之處理係已知於o.a.肥料之製備並述於如EP-A 320.153中。於造粒過程之進一步細節可見於如EP-A 542545、EP-A 569162、EP-A 569163及EP-A 570119，其係併於此作為參考。

於造粒處理中，使熔融的物質流經至少一個噴嘴，其視情況可為振動的，以形成物質液滴，其於冷卻介質中冷卻以形成物質之固體圓球或小粒。

冷卻通常於塔中進行，其中液滴滴落於逆流之氣流中。通常使用複數個噴嘴且液滴的大小係與噴嘴的大小與類型

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

五、發明說明 (5)

、被造粒物料之性質及物料經過噴嘴之流速有關。

冷卻介質較佳為非異氰酸酯-反應的且可為任為惰性氣體。較佳之氣體為氮氣。合適之冷卻介質及冷卻溫度的選擇與聚異氰酸酯起始物質之特性有關。例如，自純MDI製造粒子之較佳溫度為-20至-25°C。

與其它鬆密度粒子產物相較，經造粒產物具非常窄的大小分布。

雖然造粒處理通常不會對產品品質有負面影響，但通常添加如穩定劑，抗氧化劑或顏料之添加劑以增進如儲存及顏色穩定或氧化阻抗之性質。

本發明之聚異氰酸酯粒子可有利於用於製造聚異氰酸酯聚加成產物，如泡沫、彈性體、塗層、黏著劑、封膠、包膠劑或黏結劑。

實例

實例 1-4

4批純MDI小球於中間工廠規模造粒塔通常係依述於EP-A320.153之方法製造，但依製造4,4'-MDI所需加以改進。熔融質之進料速率為25公斤/小時及冷卻介質為液態氮。最常使用6孔平臺。

自各批次取出樣品並計算PSDI。結果示於表I-IV。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

表I：孔徑650微米(振動的)

| 篩徑 (毫米) | 以重量計 之大小保 留百分比 | 中值粒徑 | 中值粒子 重量 (克) | 總和1公斤 範圍內之 粒子數 | 範圍內以 數目計之 百分比 |
|------------|----------------------|------|-------------------|----------------------|---------------------|
| <0.3 | 0.01 | | | | |
| | | 0.15 | 0 | 61.34 | 5.2 |
| 0.3 | 2.81 | | | | |
| | | 0.65 | 0.13 | 211.85 | 17.95 |
| 1 | 0.19 | | | | |
| | | 1.09 | 0.63 | 3.04 | 0.26 |
| | | | | | |
| | | 1.29 | 1.04 | 869.75 | 73.68 |
| | | | | | |
| | | 1.55 | 1.8 | 31.64 | 2.68 |
| 1.7 | 0.88 | | | | |
| | | 1.85 | 3.06 | 2.88 | 0.24 |
| 2 | 0 | | | | |
| | | 2.18 | 5 | 0 | 0 |
| 2.36 | 0 | | | | |
| | | | | | |
| 總和 | 99.76 | | | 1,180.49 | |

重量平均粒子大小=1.3毫米

數目平均粒子大小=1.24毫米

PSDI=1.048

五、發明說明(7)

表II：孔徑650微米(未振動的)

| 篩徑 (毫米) | 以重量計 之大小保 留百分比 | 中值粒徑 | 中值粒子 重量 (克) | 總和1公斤 範圍內之 粒子數 | 範圍內以 數目計之 百分比 |
|------------|----------------------|------|-------------------|----------------------|---------------------|
| <0.3 | 0.01 | | | | |
| | | 0.15 | 0 | 61.34 | 3.99 |
| 0.3 | 5.01 | | | | |
| | | 0.65 | 0.13 | 377.7 | 24.58 |
| 1 | 36.02 | | | | |
| | | 1.09 | 0.63 | 575.86 | 37.47 |
| | | | | | |
| | | 1.29 | 1.04 | 463.04 | 30.13 |
| | | | | | |
| | | 1.55 | 1.8 | 56.1 | 3.65 |
| 1.7 | 0.8 | | | | |
| | | 1.85 | 3.06 | 2.62 | 0.17 |
| 2 | 0 | | | | |
| | | 2.18 | 5 | 0 | 0 |
| 2.36 | 0 | | | | |
| | | | | | |
| 總和 | 99.94 | | | 1,536.66 | |

重量平均粒子大小=1.215毫米

數目平均粒子大小=1.11毫米

PSDI=1.1

五、發明說明(8)

表 III：孔徑 520 微米(振動的)

| 篩徑 (毫米) | 以重量計 之大小保 留百分比 | 中值粒徑 | 中值粒子 重量 (克) | 總和1公斤 範圍內之 粒子數 | 範圍內以 數目計之 百分比 |
|------------|----------------------|------|-------------------|----------------------|---------------------|
| <0.3 | 0.01 | | | | |
| | | 0.15 | 0 | 61.34 | 3 |
| 0.3 | 7.89 | | | | |
| | | 0.65 | 0.13 | 594.83 | 29.12 |
| | | 1.09 | 0.63 | 1,287.61 | 63.04 |
| | | 1.29 | 1.04 | 82.56 | 4.04 |
| 1.4 | 2.83 | | | | |
| | | 1.55 | 1.8 | 15.73 | 0.77 |
| 1.7 | 0.18 | | | | |
| | | 1.85 | 3.06 | 0.59 | 0.03 |
| 2 | 0 | | | | |
| | | 2.18 | 5 | 0 | 0 |
| 2.36 | 0 | | | | |
| | | | | | |
| 總和 | 100.01 | | | 2,042.66 | |

重量平均粒子大小=1.1毫米

數目平均粒子大小=1.04毫米

PSDI=1.058

五、發明說明(9)

表IV：孔徑1040微米(振動的)

| 篩徑 (毫米) | 以重量計 之大小保 留百分比 | 中值粒徑 | 中值粒子 重量 (克) | 總和1公斤 範圍內之 粒子數 | 範圍內以 數目計之 百分比 |
|------------|----------------------|------|-------------------|----------------------|---------------------|
| <0.3 | 0 | | | | |
| | | 0.15 | 0 | 0 | 0 |
| 0.3 | 0.71 | | | | |
| | | 0.65 | 0.13 | 53.53 | 15.36 |
| 1 | 0.75 | | | | |
| | | 1.09 | 0.63 | 11.99 | 3.44 |
| 1.18 | 1.02 | | | | |
| | | 1.29 | 1.04 | 9.84 | 2.82 |
| 1.4 | 3.92 | | | | |
| | | 1.55 | 1.8 | 21.79 | 6.25 |
| 1.7 | 64.57 | | | | |
| | | 1.85 | 3.06 | 211.14 | 60.58 |
| 2 | 20.13 | | | | |
| | | 2.18 | 5 | 40.23 | 3.41 |
| 2.36 | 8.9 | | | | |
| | | 2.52 | 7.73 | 11.51 | 0.98 |
| 總和 | 100 | | | 348.52 | |

重量平均粒子大小=1.92毫米

數目平均粒子大小=1.8毫米

PSDI=1.067

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

五、發明說明 (10)

實例 5-6

稱取 250 克之冷凍小粒及將其倒經漏斗流至 42 毫米直徑之圓筒中測量經造粒純 MDI 批次之流動性範圍。

表 V 及 VI 所給平均流速為冷凍粒子批次之 4 次流速之平均速率。

表 V

| 目標粒子大小(毫米) | 平均流速(克/秒) |
|------------|-----------|
| 2.00 | 21.66 |
| 1.75 | 22.42 |
| 1.50 | 23.53 |
| 1.25 | 27.12 |
| 1.00 | 28.47 |

表 VI

| 目標粒子大小=1.25(毫米) | 平均流速(克/秒) |
|-----------------|-----------|
| 50%-60% | 26.48 |
| 60%-70% | 26.69 |
| 70%-80% | 26.84 |
| 80%-90% | 27.23 |
| 90%- | 27.15 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

由表 V 可看出流動性象徵性地隨粒子大小之變小而增加。

表 VI 顯示由所給粒子大小看出流動性隨著粒子大小分布減少而增加(於目標大小之粒子百分比愈高則粒子大小分布則愈窄)。

較高的流動性使得裝桶及卸空操作較快且較容易。

實例 7

將一批純 MDI 粒子及一批液態純 MDI 起始物質進行化學分析以證實造粒過程於化學上不會改變 MDI 起始物質。

表 VII

| | % NCO | % 二聚物(GPC) | % 氧化之 MDI (GC-ECD) |
|----------|-------|------------|--------------------|
| 液態純 MDI | 33.21 | 0.034 | 3.69 |
| 純 MDI 粒子 | 33.24 | 0.034 | 3.49 |

(GPC：膠滲透層析法；GC-ECD：氣相層析法-電子捕獲偵測器)

化學分析顯示純 MDI 粒子與液態 MDI 起始物質具極小或無不同處。

粒子及液態 MDI 所得之氣相層析顯然相同，表示造粒過程並未進一步在起始物質上產生雜質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

外

四、中文發明摘要(發明之名稱：聚異氰酸酯粒子)

具粒子大小分布指數(PSDI)小於1.5之固體聚異氰酸酯粒子且其較佳係實質上無誘生之雜質。亦關於用於藉造粒製備此粒子之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱："POLYISOCYANATE PARTICLES")

Solid polyisocyanate particles having a particle size distribution index (PSDI) of less than 1.5 and which are preferably substantially free of induced impurities. Also claimed is a method for the preparation of such particles by prilling.

89年6月9日修正
補充

六、申請專利範圍

公 告 本

1. 一種聚異氰酸酯粒子，其具有小於1.5之粒子大小分布指數，且實質上不含誘生之雜質，其中該平均粒徑係自0.1至5 mm。
2. 根據申請專利範圍第2項之粒子，其中該粒子大小分布係不大於1.1。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之粒子，其係呈球狀。
4. 根據申請專利範圍第3項之粒子，其係呈圓球狀。
5. 根據申請專利範圍第1或2項之粒子，其中該聚異氰酸酯包括芳族聚異氰酸酯。
6. 根據申請專利範圍第5項之粒子，其中該芳族聚異氰酸酯包括二異氰酸酯。
7. 根據申請專利範圍第6項之粒子，其中該二異氰酸酯包括二異氰酸二苯基甲酯。
8. 根據申請專利範圍第7項之粒子，其中該二異氰酸二苯基甲酯包括二異氰酸4,4'-二苯基甲酯。
9. 根據申請專利範圍第1或2項之粒子，其中該粒子之平均直徑係自1至2.5毫米。
10. 根據申請專利範圍第9項之粒子，其中該粒子之平均直徑係自1.0至1.5毫米。
11. 一種製備根據申請專利範圍第1或2項之粒子之方法，其包括使至少一種熔融態聚異氰酸酯進行造粒處理，其中該熔融態聚異氰酸酯係流經至少一個噴嘴以形成液滴，該液滴係於一非異氰酸酯可反應之冷卻介質中、於-20°C至-25°C之冷卻溫度下冷卻。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

本

訂

89年6月9日修正補充

六、申請專利範圍

公 告 本

1. 一種聚異氰酸酯粒子，其具有小於1.5之粒子大小分布指數，且實質上不含誘生之雜質，其中該平均粒徑係自0.1至5 mm。
2. 根據申請專利範圍第2項之粒子，其中該粒子大小分布係不大於1.1。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之粒子，其係呈球狀。
4. 根據申請專利範圍第3項之粒子，其係呈圓球狀。
5. 根據申請專利範圍第1或2項之粒子，其中該聚異氰酸酯包括芳族聚異氰酸酯。
6. 根據申請專利範圍第5項之粒子，其中該芳族聚異氰酸酯包括二異氰酸酯。
7. 根據申請專利範圍第6項之粒子，其中該二異氰酸酯包括二異氰酸二苯基甲酯。
8. 根據申請專利範圍第7項之粒子，其中該二異氰酸二苯基甲酯包括二異氰酸4,4'-二苯基甲酯。
9. 根據申請專利範圍第1或2項之粒子，其中該粒子之平均直徑係自1至2.5毫米。
10. 根據申請專利範圍第9項之粒子，其中該粒子之平均直徑係自1.0至1.5毫米。
11. 一種製備根據申請專利範圍第1或2項之粒子之方法，其包括使至少一種熔融態聚異氰酸酯進行造粒處理，其中該熔融態聚異氰酸酯係流經至少一個噴嘴以形成液滴，該液滴係於一非異氰酸酯可反應之冷卻介質中、於-20°C至-25°C之冷卻溫度下冷卻。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

本

訂

六、申請專利範圍

12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中至少一個噴嘴係振動的。
13. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中係以氮作為冷卻介質。
14. 根據申請專利範圍第1或2項之粒子，其係用以製備聚異氰酸酯聚合加成產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

訂