

本 局 註 冊

申請日期：90-7-5 案號：90702358

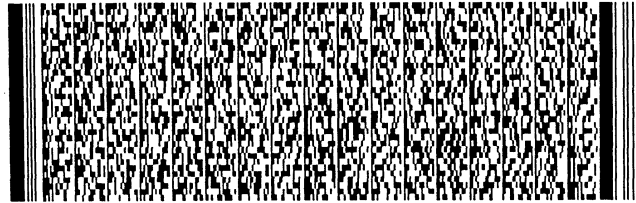
類別：C08G18/48 C08G18/76

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

575593

一、發明名稱	中文	撓性聚胺甲酸酯發泡體之製法
	英文	PROCESS FOR PREPARING A FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM
二、發明人	姓名 (中文)	1. 傑哈 約瑟夫 布雷斯 2. 艾瑞克 輝真斯 3. 詹-威廉 林斯萊 4. 赫曼 猶金 傑門 摩瑞歐
	姓名 (英文)	1. GERHARD JOZEF BLEYS 2. ERIC HUYGENS 3. JAN-WILLEM LEENSLAG 4. HERMAN EUGENE GERMAIN MOUREAU
	國籍	1. 比利時 2. 比利時 3. 荷蘭 4. 比利時
	住、居所	1. 比利時 哈佛里市 布雷街19號 2. 比利時 哈佛里市 比得杜桑摩路3號 3. 比利時 楚蘭羅市 萊克特街10號 4. 比利時 天能市 普茲街7號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商亨茲曼國際公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. HUNTSMAN INTERNATIONAL, LLC
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國 猶他州 鹽湖市 亨茲曼路500號
	代表人 姓名 (中文)	1. 馬尼斯 卡瑞爾 克里斯提思 摩思
代表人 姓名 (英文)	1. MARNIX KAREL CHRISTIANE MOENS	



本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
歐洲專利機構 EP	2000/02/14	00102963.6	無
歐洲專利機構 EP	2000/07/20	00115637.1	無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

本發明係關於製備撓性聚胺甲酸酯發泡體之方法及此等具明確性能之發泡體。

本發明更明確關於在模中用具高含量氧乙烯之聚氧乙烯聚氧丙稀多元醇和具高含量4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)之聚異氰酸酯製備撓性聚胺基甲酸酯發泡體之方法。用具高含量氧乙烯(E0)之多元醇和具高含量4,4'-MDI之聚異氰酸酯製備撓性發泡體之方法項描述於歐洲專利第547765號。該歐洲專利第547765號所示之實例得到具低回彈能力之低密度發泡體；但未模製。

同在申請中之歐洲專利申請案第99105419.8號揭示一種藉由4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯，具高含量氧乙烯之多元醇和水製造經模製聚胺甲酸酯材料(如撓性聚胺甲酸酯發泡體)之方法。可在製造每個部件後製造重複性模製品，順利脫模無需處理該模。現已令人驚訝地發現，如果使用具高含量氧乙烯和高含量第一羥基之多元醇，可獲得易脫模性及其它良好性能：載荷能力、抗撕裂強度、蠕變性能、壓縮變定和伸長性能，且該發泡體具有回彈性能改良，尤其在低密度。

因此，本發明關於一種製備具15-150 千克/米³總體視密度之撓性聚胺甲酸酯發泡體之方法，其包括在模中於水存在下使聚異氰酸酯和異氰酸酯-反應性組合物反應，其中該反應係以40至120之異氰酸酯指數進行，該聚異氰酸酯由a) 80-100 重量%二苯基甲烷二異氰酸酯(聚異氰酸酯a)和b) 20-0 重量%另一種聚異氰酸酯(聚異氰酸酯b)組成，該



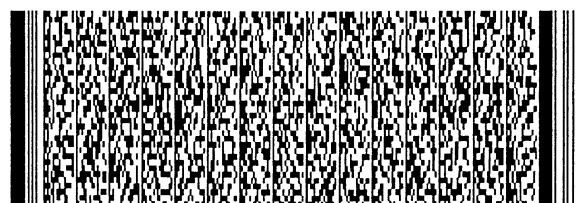
五、發明說明 (2)

二苯基甲烷二異氰酸酯包括至少40重量%、較佳至少60重量%且最佳至少85重量%4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯和/或該二苯基甲烷二異氰酸酯之變體(該變體在25°C為液體且具至少5重量%之NCO值),且其中該異氰酸酯-反應性組合物由a) 70-100且較佳80-100重量%聚醚多元醇和b) 30-0且較佳20-0重量%一種或多種其它異氰酸酯-反應性非為水之化合物組成,該聚醚多元醇具有2-8之平均名義官能度、750-5000之平均當量、2000-12000之平均分子量和60-90重量%氧乙烯(E0)含量以及以該多元醇中一級和二級羥基數目計70-100%之一級羥基含量。

本發明進一步關於一種經模製之撓性聚胺甲酸酯發泡體,其具有15-150千克/米³(ISO 845)、較佳15-54且最佳25-50千克/米³之總體視密度,較佳1-15、最佳4-12千帕之載荷能力(40%壓縮CLD,ISO 3386/1),及佔該發泡體重量30-65重量%、較佳35-60重量%之氧化烯含量,包含1.5:1-9:1(重量/重量)比之氧乙烯和氧丙基,具有40-80%、較佳50-80%且最佳55-80%之回彈能力(ISO 8307)。

可很容易將此等發泡體脫模,甚至不需使用內用脫模劑及重複性使用外用脫模劑,如同在申請中歐洲專利申請案第99105419.8號所述。

此等發泡體進一步顯示良好回彈、撕裂強度、蠕變、伸長和壓縮變定值,尤其在較低密度。下表顯示本發明發泡體之此等性能之一般和較佳範圍及其檢測方法。



五、發明說明 (3)

	一般範圍	較佳範圍	檢測方法
撕裂強度，牛頓/米	150-600	250-550	ISO/DIS 8067
蠕變，%	2-5	2.2-4.5	見下*
伸長，%	100-200	120-200	ISO 1798
壓縮變定(乾燥，50%)，%	1-15	1-10	ISO 1856
(潮溼，50%)，%	0-10	0-8	

*蠕變係以A. 古寧漢(Cunningham)等人尤泰克'94記錄(Utech' 94 proceeding)第5篇論文所述方法測量。

在本文中，以下術語具以下含義：

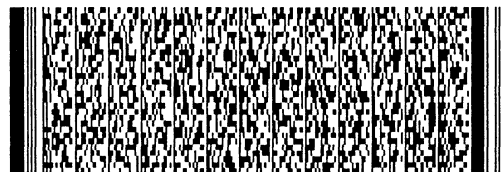
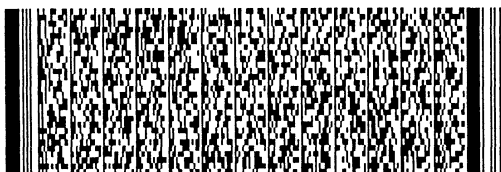
1) 異氰酸酯指數或NCO指數或指數：

調配物中所存在NCO基團對異氰酸酯反應性氫原子之比，以百分數給出：

$$\frac{[\text{NCO}] \times 100}{[\text{活性氫}]} \quad (\%)$$

換言之，NCO-指數表示實際用於調配物之異氰酸酯和與用於調配物中異氰酸酯反應性氫反應理論所需異氰酸酯量之百分數。

應注意到，本文所用異氰酸酯指數可用包含異氰酸酯組分和異氰酸酯-反應性組分之實際發泡製程之視點看。預備步驟所消耗用於產生經改性聚異氰酸酯(包括技藝上稱為預聚物之異氰酸酯衍生物)之異氰酸基或預備步驟中所消耗活性氫(即，與異氰酸酯反應生成經改性之多元醇或多元胺)不應考慮用於計算異氰酸酯指數。只應考慮實際發泡階段中所存在之游離異氰酸基和游離異氰酸酯-反應



五、發明說明 (4)

性氫(包括水之氫)。

2) 在本文中，用於計算異氰酸酯指數之"異氰酸酯-反應性氫原子"指存在於反應性組合物之羥基和胺基中之全部活性氫原子；這意味，為在實際發泡製程中計算異氰酸酯指數，可認為一個羥基包含一個反應氫，一個一級胺基包含一個反應氫，一個水分子包含兩個活性氫。

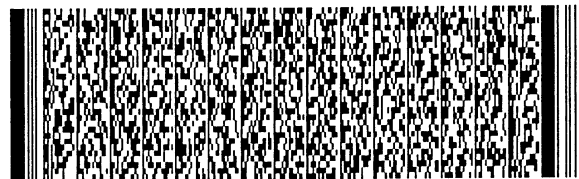
3) 反應系統：一種組合混合物，其中該聚異氰酸酯係保持於一個或多個獨立於異氰酸酯-反應性組分之容器。

4) 在本文中，"聚胺甲酸酯發泡體"指由用發泡劑使聚異氰酸酯與異氰酸酯-反應性含氫化合物反應獲得之多孔產物，特別包括用水作反應性發泡劑(包括水與異氰酸酯基反應獲得脲鍵和二氧化碳及產生聚脲-胺甲酸酯發泡體)和多元醇、胺基醇和/或多元胺作異氰酸酯-反應性化合物反應獲得之多孔產物。

5) 在本文中，"平均名義羥基官能度"用於表示多元醇或多元醇組合物之數均官能度(每分子之羥基數目)，假定為其製備所用之引發劑之數均官能度(每分子之活性氫原子數目)，雖然在實施中經常在一定程度上較小，因為有一些終端不飽和度。

6) 除非另外指明，"平均"指數目平均。

聚異氰酸酯a) 較佳選自1) 包含至少40重量%、較佳至少60重量%且最佳至少85重量%4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯之聚異氰酸酯，2) 經碳化二亞胺和/或脲坦亞胺(uretonimine)改性之聚異氰酸酯1)之變體，該變體具有



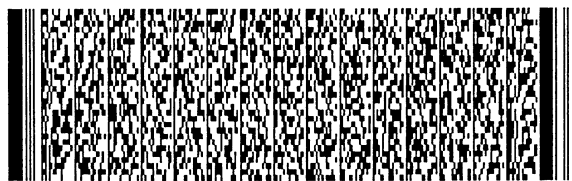
五、發明說明 (5)

20 重量% 或更多之NCO 值，3) 經胺基甲酸酯改性之聚異氰酸酯1) 之變體，該變體具有20 重量% 或更高之NCO 值，且為過量聚異氰酸酯1) 和具2-4 之平均官能度及至多1000 之數均分子量之多元醇之反應產物，4) 具10 重量% 或更多、較佳20 重量% 或更多之NCO 值之預聚物，該預聚物為過量前述聚異氰酸酯1-3) 或其混合物和具2-8 之平均名義官能度、2000-12000 之平均分子量且較佳15 至60 毫克KOH/克之羥值之聚醚多元醇之反應產物，及5) 前述聚異氰酸酯之混合物。

聚異氰酸酯1) 包括至少40 重量% 之4, 4'-MDI。此等聚異氰酸酯為技藝上所熟悉，且包括純4, 4'-MDI、4, 4'-MDI 和多至60 重量% 之2, 4'-MDI 和2, 2'-MDI 之異構混合物。應注意到，異構混合物中2, 2'-MDI 之量係處於相當不純水平、一般不超過2 重量%，餘者多至60 重量% 為2, 4'-MDI。諸如此等之聚異氰酸酯為技藝上所熟悉和商業上獲得；例如 Suprasec™ (商標) MPR，自漢茲曼專用化學品分公司獲得 (Huntsman Specialty Chemicals Division)，為漢茲曼國際LLC 公司 (Huntsman International LLC) 之商業。

經碳化二亞胺和/或脲坦亞胺改性之以上聚異氰酸酯1) 之變體亦為技藝上所熟悉且可商業上獲得；如得自漢茲曼專用化學品公司之 Suprasec 2020。

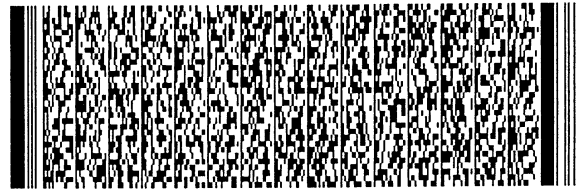
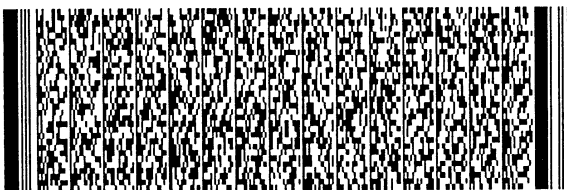
以上聚異氰酸酯1) 之經胺基甲酸酯改性之變體為技藝上所熟悉，其實例為貝爾公司 (Bayer) 之 Desmodur™ (商標) PF。



五、發明說明 (6)

具10重量%或更多、較佳20重量%或更多NCO值之前述預聚物亦為技藝上所知。製造此等預聚物所用之多元醇係選自聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇，其具有2-8之平均名義官能度、2000-12000之平均分子量、較佳15-60毫克KOH/克之羥值、5-40重量%氧乙烯含量(該氧乙烯較佳至少部分位於該聚合物鏈之末端)或50-90重量%氧乙烯含量(該氧乙烯較佳無規分布於聚合物鏈上)；最佳使用具60-90重量%氧乙烯含量之多元醇。如果使用此等自具有2000-12000分子量多元醇之預聚物，與用於製造發泡體之具2000-12000平均分子量之此等多元醇總量相比，預聚物中之此等多元醇量較佳小於50重量%，更佳小於30重量%。其它聚異氰酸酯b)可選自脂系、脂環系、芳脂系及(較佳)芳系聚異氰酸酯，如以其2,4和2,6-異構物形式之甲苯二異氰酸酯和其混合物以及二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)和其具大於2之異氰酸基官能度作為"粗"或聚合物MDI(聚亞甲基聚亞苯基聚異氰酸酯)之低聚物之混合物。亦可使用甲苯二異氰酸酯和聚亞甲基聚亞苯基聚異氰酸酯之混合物。

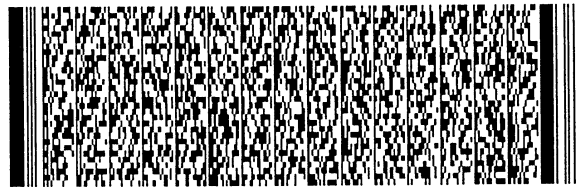
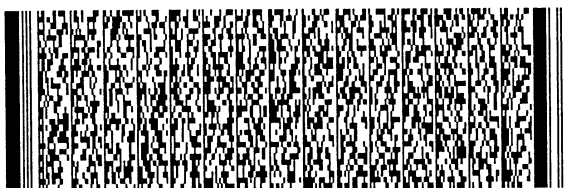
具高含量EO和高一級羥基含量之多元醇a)係選自具有以聚醚多元醇重量計60-90重量%、較佳65-85重量%EO含量以及以多元醇中一級和二級羥基數目計70-100%且較佳80-100%一級羥基含量者。此等聚醚多元醇含其它氧化烯基，如氧丙烯和/或氧丁烯基；此等聚醚多元醇較佳為聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇。此等多元醇具有2-8且較佳2-6之平均名義官能度，其平均當量為750-5000，較佳1000-4000、



五、發明說明 (7)

分子量為2000-12000，較佳2000-10000。只要聚合物鏈端有足夠氧乙烯基，得以滿足一級羥基含量之需要，聚合物鏈上之氧乙烯基和其它氧化烯基之分布可為無規分布型、嵌段共聚物分布或其混合分布形式。亦可使用多元醇之混合物。製備此等多元醇之方法為我們所熟悉，此等多元醇可實際獲得，例如自殼公司(Shell)之Caradol™(商標)3602和自BASF之Lupranol™(商標)9205。

其它異氰酸酯-反應性化合物可以0-30重量%，較佳0-20重量%且更佳0-10重量%之量使用，可選自具2000或更多分子量之聚醚多元胺、聚酯多元醇和聚醚多元醇(不同於以上所述)，特別選自此等其它聚醚多元醇，該聚醚多元醇可選自聚氧乙烯多元醇、聚氧丙烯多元醇、具小於60重量%或大於90重量%氧乙烯含量之聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇以及具小於70%一級羥基含量之聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇。較佳聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇為其中所有或部分氧乙烯基在聚合物鏈末端(所謂EO封尖或EO封端多元醇)之具5-40%氧乙烯含量者，以及具60-90重量%氧乙烯含量、所有氧乙烯基和氧丙烯基無規分布且一級羥基含量以該多元醇中一級和二級羥基數目計一級羥基含量為20-60%含量者。此等其它聚醚多元醇較佳具有2-8、更佳2-6之平均名義官能度和較佳2000-12000、更佳2000-10000之平均分子量。另外，其它異氰酸酯-反應性化合物可選自增鏈劑和交聯劑，該化合物為具有低於2000、較佳高至1000之分子量且官能度為2-8之異氰酸酯-反應性化合物。此等增鏈劑和交

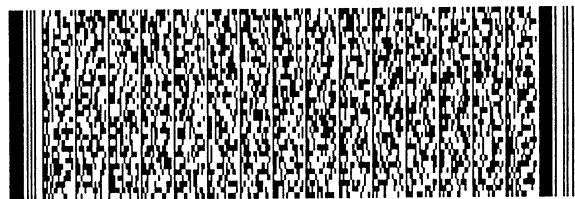
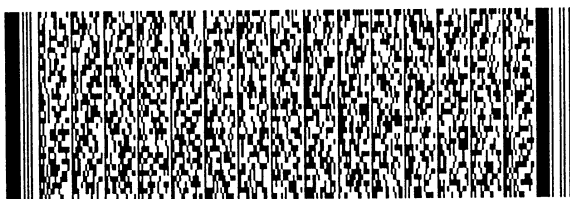


五、發明說明 (8)

聯劑之實例為乙二醇、丁二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、甘油、三羥甲基丙烷、四級戊四醇、蔗糖、山梨糖醇、單-、二-及三乙醇胺、乙二胺、甲苯二胺、二乙基甲苯二胺、具2-8之平均名義官能度、平均分子量小於2000之聚氧乙烯多元醇(如具該分子量之乙氧基化乙二醇、-丁二醇、-二乙二醇、丙二醇、-二丙二醇、-甘油、-三羥甲基丙烷、-四級戊四醇、-蔗糖和-山梨糖醇)以及具低於2000平均分子量之聚醚二胺和三胺。

亦可使用前述其它異氰酸酯-反應性化合物之混合物。最佳其它異氰酸酯-反應性化合物係選自前述具5-30重量%氧乙烯含量之多元醇、聚氧乙烯多元醇、增鏈劑、交聯劑及其混合物。該多元醇可包含上述類型多元醇中之加成或縮合聚合物之分散液或溶液。此等經改性多元醇經常稱為"聚合物多元醇"，且已充分描述於先前技藝，其包括藉由在以上聚醚多元醇中就地聚合一種或多種乙烯基單體(例如苯乙烯和/或丙烯腈)或在以上多元醇中就地使聚異氰酸酯和胺基-及/或羥基-官能化合物(如三乙醇胺)反應獲得之產物。含1至50重量%經分散聚合物之聚氧化烯多元醇特別有用。較佳使用小於50微米顆粒大小之經分散聚合物。

最近幾年間有多種方法描述製備具低水平不飽和之聚醚多元醇。此等開發使以較高限分子量範圍使用聚醚多元醇成為可能，因為此等多元醇現在能夠用可接受低水平不飽和物製備。根據本發明亦可使用具低水平不飽和之多元醇。特別可使用此類具低水平不飽和之高分子量多元醇。



五、發明說明 (9)

具2-8之平均名義官能度、750-5000之平均當量、2000-12000之分子量且以用於製造發泡體(包括用於製造其變體者)異氰酸酯-反應性化合物總重量計60-90重量%氧乙烯含量之多元醇量最佳大於90重量%。

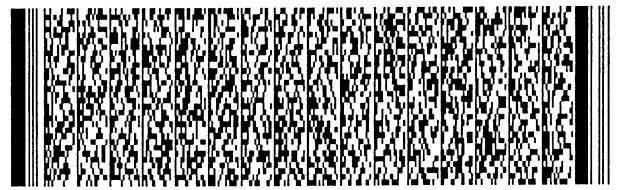
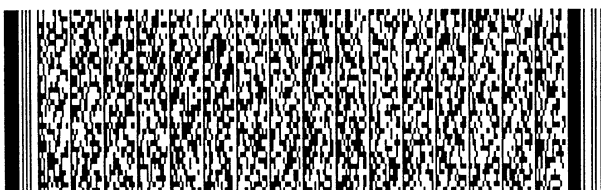
可更進一步使用以下選用成分：促進胺甲酸酯鍵生成之觸媒，如錫觸媒(如辛酸錫和二丁基二月桂酸錫)、三級胺觸媒[如三亞乙基二胺和咪唑(如二甲基咪唑)]和其它觸媒(如馬來酸酯和乙酸酯)；界面活性劑；阻燃劑；防煙劑；UV-穩定劑；顏料；微生物抑制劑；填料；內用脫模劑(此劑可用於進一步促進所製造材料脫出但不必需)及外用脫模劑(該劑較佳只在第一模製開始使用，如後說明)。

本發明一大特點為，該發泡體較佳藉由在缺少錫觸媒下使組分反應製造。儘管不使用錫觸媒，但仍可獲得具低密度、高回彈性和其它良好性能之撓性發泡體。

特佳觸媒種類為鹼金屬或鹼土金屬羧酸鹽。該觸媒可為元素週期表第IA和IIA族金屬之羧酸鹽，較佳為鹼金屬鹽，如鉀和鈉鹽，尤其為鉀鹽。若需要，可使用此類鹽之混合物，如鉀鹽和鈉鹽之混合物。

鹽之觸媒有效量通常為每100份重量反應劑0.1至5份重量，較佳0.2-3份重量。

雖然可一起使用其它聚胺甲酸酯觸媒與此等鹼金屬或鹼土金屬羧酸鹽，如通常為我們所知之三級胺觸媒和錫觸媒，但該撓性發泡體較佳在缺少錫觸媒下製造，更特別在缺少錫觸媒和三級胺觸媒下製造。



五、發明說明 (10)

該羧酸鹽可選自具2-10個碳原子之脂系羧酸鹽，如乙酸鹽、己酸鹽、2-乙基己酸鹽和辛酸鹽。

該羧酸鹽尤其可選自具式R-E-A-COO-者，其中A為具1-6、較佳1-3個碳原子之烴雙基；

$$0$$

$$\parallel$$

E為-O-或-O-C-；且

R為X-R₁-(OR₂)_n-，其中X為CH₃-或OH-，R₁為具1-8且較佳1-4個碳原子之烴雙基，R₂為具2-4，較佳2或3個碳原子之烴雙基、n為0至10、較佳0-5。

A可選自雙基-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、
-CH=CH-CH₂-、-CH₂-CH-CH₃、-CH=CH-、-CH=C-CH₃及

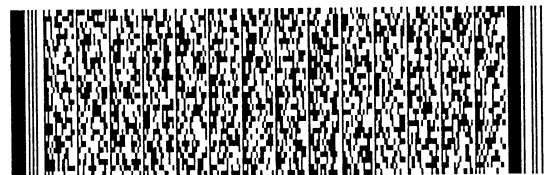
CH₂=C-CH₂-。最佳雙基為-CH=CH-或-CH₂-C=CH₂。

R₁可選自對A述及之雙基和自(如)丁烷、戊烷、己烷和辛烷去除兩個氫原子獲得之基團。最佳R₁基團為亞甲基、亞乙基、三亞甲基、四亞甲基和亞丙基。

R₂可選自亞乙基、三亞甲基、四亞甲基、乙基亞乙基和亞丙基。最佳基團為亞乙基和亞丙基。

此等觸媒及其製備如參閱歐洲專利第294161號、第220697號和第751114號所知。

觸媒之實例為乙酸鈉、乙酸鉀、己酸鉀、2-乙基己酸鉀、乙氧基乙酸鉀、乙氧基乙酸鈉、馬來酸之半酯鉀鹽、



五、發明說明 (11)

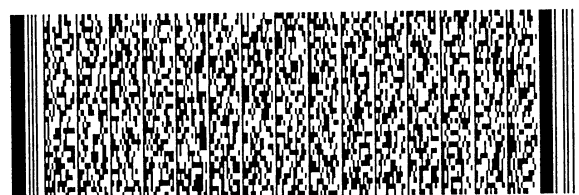
乙氧基乙烷、乙氧基乙氧基乙烷、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、甲醇、乙醇、丙醇或丁醇以及此等含羥基之化合物與丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸或富馬酸之半酯鉀鹽。亦可使用此等觸媒之混合物。

水作為發泡劑與其它發泡劑一起使用為技藝上所知，其它發泡劑如烴，即所謂CFC's和HCFC's、 N_2 和 CO_2 。水作為發泡劑最佳視情形與 CO_2 一起使用。發泡劑之用量取決於所需密度。水量以全部其它所用其它成分計在0.8-5重量%之間。

製備發泡體之反應係以40-120之NCO指數進行，較佳70-110。撓性發泡體可具有15至150千克/米³之總體視密度，較佳自15至54，最佳自25至50千克/米³(ISO 845)。

模製製程可以受限和非受限發泡法進行。未受限發泡為，在敞口容器給予用於製造發泡體之成分，在不封閉蓋下或沒有對發起發泡體加重下形成及發起發泡體。受限發泡為，在容器中以對發起發泡體加重形成發泡體，或在封閉模中發起發泡體。該反應較佳以受限發泡進行，更佳在封閉模中進行。

該製程可在技藝上已知種類之模中進行。此等模之實例為工業上用於製造聚胺甲酸酯器具部件、汽車座和其它汽車部件之模，如扶手和頭墊。模製製程為一種所謂冷-熟化模製製程，其中將用於製造發泡體之各組分以周溫至80℃(較佳至70℃)之溫度送入模中，在製程期間將該模保持



五、發明說明 (12)

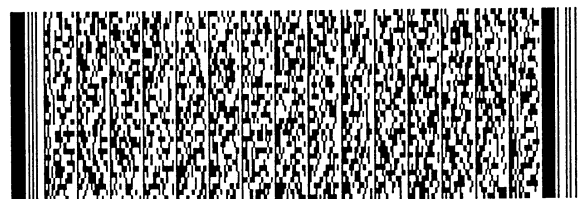
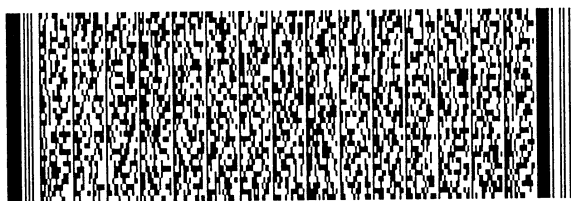
在周溫至80℃，較佳至70℃。脫模後，將發泡體視情形以周溫至100℃溫度熟化1小時至2天，較佳以周溫至70℃。

在與聚異氰酸酯接觸前，將異氰酸酯-反應性組分視情形與選用組分一起混合。或者由單獨送料使之與聚異氰酸酯接觸。

可用所謂場所-注入(PIP)和織物內發泡(FIF)技術應用本發明之方法。業已觀察到，在使用FIF技術時，防止滲透無需使用阻擋層或薄膜。習知基本使用包含主要氧丙烯基團之聚醚多元醇之聚胺甲酸酯系統在較高超填充一般的確需要阻擋層；但本發明系統出乎意料不需阻擋層。

由於在製造第一件後可很容易在無需應用外用脫模劑下脫模，所以本發明進一步關於在模中製備具15-150千克/米³總體視密度之撓性聚胺甲酸酯發泡體之方法，該方法進行以下步驟：

1. 將外用脫模劑塗在欲與用於製備發泡體和/或經整飾發泡體之組分接觸之模表面上；
2. 將用於製備發泡體之組分送入模中；
3. 使各組分反應生成聚胺甲酸酯發泡體，該反應包括使聚異氰酸酯和異氰酸酯-反應性組合物在水存在下反應，其中該反應係以40至120之異氰酸酯指數進行，該聚異氰酸酯組成由a)80-100重量%二苯基甲烷異氰酸酯，其包括至少40重量%，較佳至少60%且最佳至少85重量%4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯和/或該二苯基甲烷二異氰酸酯之衍生物(該衍生物於25℃為液體，具有至少10重量%之NCO



五、發明說明 (13)

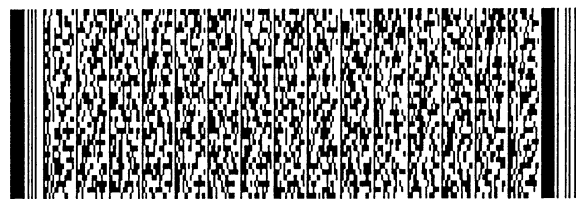
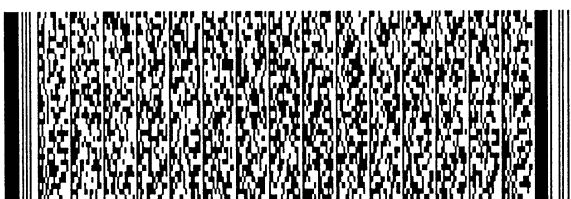
值)(聚合物a)、和b)20-0重量%另一種聚異氰酸酯(聚異氰酸酯b)，其中該異氰酸酯-反應性組合物組成由a)80-100重量%聚醚多元醚，其具有2-8之平均名義官能度、750-5000之平均當量、2000-12000之平均分子量、60-90重量%氧乙烯(EO)含量及以該多元醇中一級和二級羥基數目計70-100%之一級羥基含量，和b)20-0重量%一種或多種非為水之其它異氰酸酯-反應性化合物；

4. 自模移出如此形成之聚胺甲酸酯發泡體及

5. 在不重複步驟1下重複步驟2、3和4至少10次。

在步驟2、3和4進行一次、10次、25次、40次或甚至更多次後不管是否獲得發泡體，所得發泡體具有可比較物理性能。

模製製程可在敞口模和封閉模中進行，較佳在封閉模中進行反應。當模製製程在封閉模中進行時，該模可在步驟2後封閉和步驟3後打開，或者在步驟1後封閉和步驟3後打開；在後一情況下，用於製造發泡體之組分係經適合入口進入模。可由技藝上已知之方法進行模製，如鑄模製造和反應注模製造方法(RIM)。如上所述，在不重複步驟1下重量步驟2-4至少10次，較佳至少15次，最佳至少重複25次。雖然在不重複步驟1下盡可能重複多次步驟2-4較為理想，但實施顯示，在不重複步驟1下重複步驟2-4相當多次後，重複步驟1可能較為合意。一般說來，與移出第一模製部件所需力比較，在觀察到移出模製部件所需力顯著增大達到預料下一次脫模不損害部件不可能進行時，將重



五、發明說明 (14)

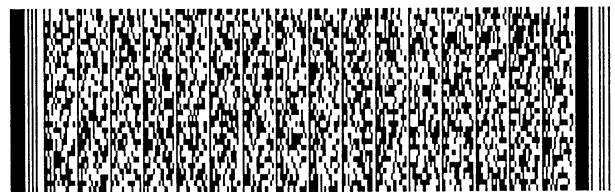
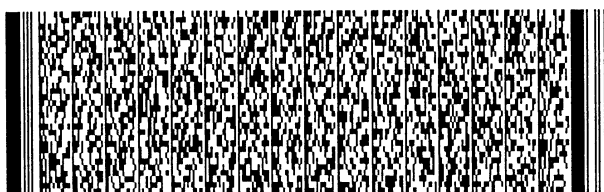
複步驟1。與工業製造線上脫模有關人員將能夠決定是否和在何時將要重複步驟1。雖然尚未因脫模表現需要，但仍可在某時間階段後重複步驟1，以具有一致製造製程。對此，依模之複雜性在兩次轉換之間(如8小時)、24小時後或一週後重複步驟1可能更佳。應注意到，一個週期普遍在0.5和20分鐘之間，通常在1和10分鐘之間。

可用技藝上已知之模進行該製程。此等模之實例為工業上用於製造聚胺甲酸酯汽車座之模。其模材料可選自技藝上已知之材料，如金屬(如鋼和鋁)和環氧樹脂。

可以技藝上已知之方法進行本發明製程之步驟1。對欲與用於製造該材料之組分和/或該材料接觸之模表面塗覆外用脫模劑包括以任何將此劑塗覆表面之方法，如摩擦、刷、噴及其組合方法，施加該劑便利於以後脫模。可使用一種或多種外用脫模劑以及外用脫模劑之混合物。

外用脫模劑可以原劑或作為液態溶液、乳液或分散液應用。

於步驟1應用之外用脫模劑可分一個階段或多個階段運用。可應用技藝上已知之外用脫模劑；適合外用脫模劑之實例為Klüberpur 41-0039和41-0061[均自克魯伯化學公司獲得(Klüber Chemie)]、Desmotrol D-10RT[自康森洛爾SA製造公司獲得(Productos Concentrol SA)]、Acmosil 180 STBH[自富樂公司獲得(Fuller)]和Johnson Cire 103[自約翰森和約翰森公司獲得(Johnson and Johnson)]。



五、發明說明 (15)

實例1-2

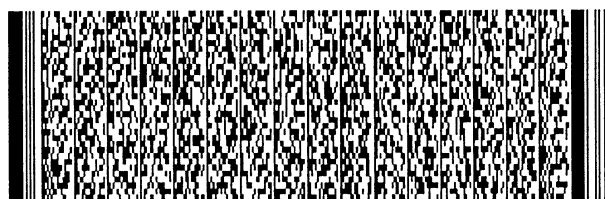
預混下表所列聚異氰酸酯。亦預混其它組分。將此兩種混合物合併，以5000轉/分鐘混合3-4秒鐘，隨後倒入鋁模；接著將模封閉。6分鐘後，將所製備部件脫模、壓扁、於環境條件放置1天及經過物理測試。

製程中，模保持於45°C溫度。使用前，用Johnson Cire 103(自約翰森和約翰森公司)作外用脫模劑處理該模。

實例1中，所用模具有9升容量，且裝以391克原料。實例2中，所用模具有6.3升容量，以326克原料填充。

下表給出所用組分之用量(重量份數)及所得撓性聚胺甲酸酯發泡體之物理性能。

實例	1	2
聚異氰酸酯 1	74.8	-
聚異氰酸酯 2	3.9	-
聚異氰酸酯 3	-	21.7
聚異氰酸酯 4	-	14.5
Caradol SA 36-02	18.8	61.2
NiAx A1	0.1	0.08
Dabco 33LV	0.3	0.35
水	2.11	2.13
NCO 指數	95	95
總體視密度， 千克/米^3	49.4	41.7
回彈能力，%	60	56
壓縮負荷挺度(CLD 40)	6.1	5.4
蠕變，%	2.8	-
壓縮變定(乾燥，50%)，%	3.8	3.5
(潮濕，50%)，%	0	0



五、發明說明 (16)

用兩種模以類似系統製備撓性聚胺甲酸酯發泡體至少25次，但不用對模進行任何處理。

聚異氰酸酯1：過量4,4'-MDI和聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇之反應產物，該聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇具有4000之分子量、約75重量%氧乙炔含量(全部無規)、3之名義官能度、約45%之一級羥基含量和低於0.01毫克當量/克之不飽和度，該反應產物之NCO值為12重量%(反應在10 ppm亞硫酸二氯存在下進行)。

聚異氰酸酯2為約52份重量Suprasec 2020和約48份以42.9份重量4,4'-MDI和5.1份重量三丙二醇反應之反應產物之混合物。

聚異氰酸酯3為Suprasec 2020[自漢茲曼聚胺酯公司獲得]，經脲坦亞胺改性之具約29.5重量%NCO值之4,4'-MDI。

聚異氰酸酯4為Suprasec MPR[自漢茲曼聚胺酯公司獲得]，一種包含約98重量%4,4'-MDI且餘者基本為2,4'-MDI之聚異氰酸酯。

Caradol SA 36-02[自殼公司獲得(Shell)]：聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇，其具有3之平均名義官能度，約4500之分子量、約37毫克KOH/克之OH值、約77重量%之氧乙炔含量及約91%之一級羥基含量。

Dabco 33LV：觸媒[自埃爾產品公司獲得(Air Products)]。

Niax A1：觸媒[自奧悉公司獲得(Osi)]。



五、發明說明 (17)

物理性能按以前所給方法檢測。

實例3-4

用以下組分在10升桶中製造自由發起發泡體：其發泡體具有以下特性：

實例	3	4
聚異氰酸酯 3+聚異氰酸酯 4(30/70 重量/重量)	47	47
多元醇 1	100	100
多元醇 2	5	0
Dabco 33 LV	0.5	0.5
水	2.5	2.5
自由發泡密度， $\text{千克}/\text{米}^3$	49	61
回彈能力，%	47	64

該發泡體具有敞開孔眼，且能夠很容易壓扁。

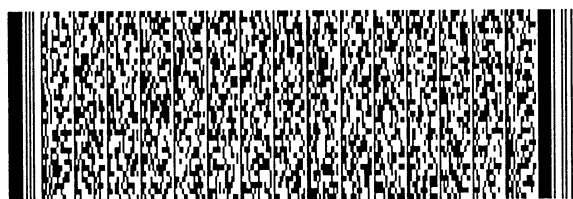
多元醇1為經由山梨糖醇引發之聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇，其具有39毫克KOH/克之OH值、約75重量%E0含量及91%一級羥基含量。

多元醇2為經山梨糖醇引發且具187毫克KOH/克OH值之聚氧乙烯多元醇。

實例5-6

用多元醇3和4重量實例3，結果如下：

多元醇3	100	-
多元醇4	-	100
多元醇2	5	5
Dabco 33LV	0.5	0.5
聚異氰酸酯3+4	47	45



五、發明說明 (18)

水	2.5	2.5
指數	108	100
自由發泡密度，千克/米 ³	39	42
滯後損失	18	13.5
回彈能力	64	63

多元醇特性		
	多元醇 3	多元醇 4
OH 值，毫克 KOH/克	20	26
名義官能度	3	3
分子量	8400	6500
當量	2800	2165
不飽和度，毫克當量/克	0.006	0.004
EO 含量，重量%	76	76
一級 OH 含量	95	92

實例 7-10

在 10 升桶中用以下組分製造自由發起發泡體(份數以重量計)：

實例	7	8	9	10
聚異氰酸酯 3+聚異氰酸酯 4(40/60 重量/重量)	47	47	47	47
Caradol SA 36-02	100	80	80	80
多元醇 5	-	20	20	20
多元醇 6	-	-	0.5	1
Dabco 33 LV	0.7	0.5	0.5	0.5
水	2.5	2.5	2.5	2.5
打開/封閉*	1	1-2	1-2	2
收縮	無	無	無	無

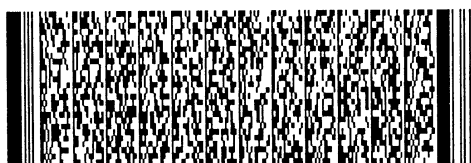


五、發明說明 (19)

* 以1-5之尺度；1=打開和5=閉合

多元醇5為經甘油引發之聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇，其具有約29重量%氧乙烯含量、約2000之當量且具有第一PO嵌段端、隨後無規EO/PO嵌段及於尖端處EO嵌段(15重量%)。

多元醇6為經甘油引發之聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇、其具有15重量%E0(全部尖端)及約2000之當量。



圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：撓性聚胺甲酸酯發泡體之製法)

一種製備撓性聚胺甲酸酯發泡體之方法，其係藉由使以MDI為基礎之聚異氰酸酯和高含量氧乙烯之聚醚多元醇在模中反應製備。

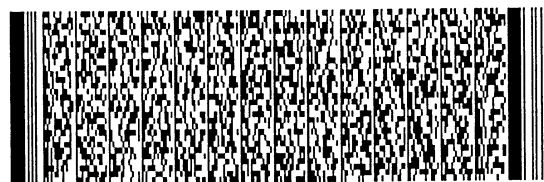
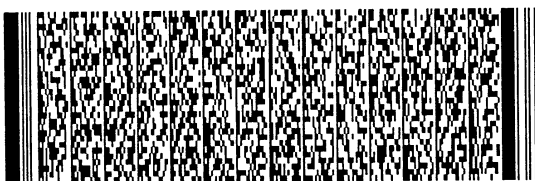
英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR PREPARING A FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM)

Process for preparing flexible polyurethane foam by reacting an MDI-based polyisocyanate and a polyether polyol with a high oxyethylene content in a mould.



六、申請專利範圍

1. 一種製備具 $15-150$ 千克/米³ 總體視密度之撓性聚胺甲酸酯發泡體之方法，其包括使聚異氰酸酯和異氰酸酯-反應性組合物在水存在下於模中反應，其中該反應係以 $40-120$ 之異氰酸酯指數進行，該聚異氰酸酯組成由
 - a) $80-100$ 重量% 二苯基甲烷二異氰酸酯，其包括至少 40 重量% $4,4'$ -二苯基甲烷二異氰酸酯和/或該二苯基甲烷二異氰酸酯之變體，該變體於 25°C 為液體，且具有至少 5 重量% 之NCO值，和
 - b) $20-0$ 重量% 另一種聚異氰酸酯，且其中該異氰酸酯-反應性組合物由a) $70-100$ 重量% 聚醚多元醇和b) $30-0$ 重量% 一種或多種非為水之其它異氰酸酯-反應性化合物組成，該聚醚多元醇具有 $2-8$ 之平均名義官能度、 $750-5000$ 之平均當量、 $2000-12000$ 之平均分子量、 $60-90$ 重量% 之氧乙烯含量以及以多元醇中一級和二級羥基數目計 $70-100\%$ 之一級羥基含量。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該密度為 $25-50$ 千克/米³。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該水之量為以所用全部其它組分計 $0.8-5$ 重量%。
4. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該指數為 $70-110$ 。
5. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該氧乙烯含量為 $65-85$ 重量%，平均名義官能度為 $2-6$ ，平均當量為 $1000-4000$ ，平均分子量為 $2000-10000$ ，且該二苯基甲烷



六、申請專利範圍

二異氰酸酯包括至少85重量%4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯和/或其變體。

6. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該發泡體之回彈能力為40-80%。

7. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該發泡體之回彈能力為50-80%。

8. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該變體具有至少20重量%之NCO值。

9. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中使用不含錫之觸媒。

10. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該方法係以受限發泡進行。

11. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該發泡體係於封閉模中發泡。

12. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中

1. 將外用脫模劑應用於至少欲與用於製備發泡體和/或經整飾發泡體之組分接觸之模表面上；

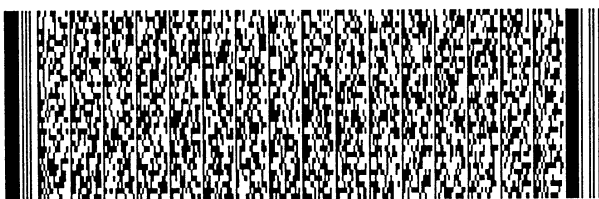
2. 將用於製備發泡體之組分送入模中；

3. 實施申請專利範圍第1-11項之方法，以生成發泡體；

4. 自模移除如此生成之發泡體及

5. 在不重複步驟1下重複步驟2、3和4至少10次。

13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該步驟2、3和4在不重複步驟1下重複至少15次。



六、申請專利範圍

14. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該步驟2、3和4在不重複步驟1下重複至少25次。

15. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該步驟1在1週後重複。

16. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該步驟1在24小時後重複。

17. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該步驟1在8小時後重複。

18. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該方法係於金屬或環氧樹脂模中實施。

19. 一種經模製之撓性聚胺甲酸酯發泡體，其具有15-150 千克/米³之總體視密度、以發泡體重量為基礎30-65 重量%之氧乙烯含量和40-80%之回彈能力，且包括1.5 : 1 至9 : 1 重量/重量比之氧乙烯和氧丙烯基。

20. 根據申請專利範圍第19項之發泡體，其中該密度為25-50 千克/米³，該氧乙烯含量為35-60 重量%，該回彈能力為50-80%。

21. 根據申請專利範圍第19或20項之發泡體，該發泡體具有1-15 千帕之負荷承載能力(CLD 40)。

22. 根據申請專利範圍第19或20項之發泡體，其中該發泡體係經於封閉模中製備。

