

公 告 本

89.5.23 修正
+ 月 日
補充

申請日期	86.10.30 11.10
案 號	86116216
類 別	C08G 71/04

中文說明書修正頁(89年5月)

A4
C4

426705

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	於高沸點天然植物油中之氫化矽烷化
	英 文	"HYDROSILATION IN HIGH BOILING NATURAL VEGETABLE OILS"
二、發明 人	姓 名	1. 保羅 E. 奧斯丁 2. 愛德蒙 J. 德迪安 3. 羅伯 A. 凱瑟
	國 籍	均美國
	住、居所	1. 美國西維吉尼亞州威廉鎮吉投街90號 2. 美國西維吉尼亞州查爾斯頓市羅頓高地路1864號 3. 美國俄亥俄州新港市郵箱249號羅拉路1號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商CK韋可公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄克州克仁維契市亞美利加路
	代 表 人 姓 名	喬瑟夫·偉特

裝

訂

線

(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
 美國 1996年10月31日 08/742,192 ☐有 ☐無主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

五、發明說明 (1)

發明領域

本發明通言之有關一種製備有機聚矽氧烷界面活性劑之改良方法。於一方面，本發明針對製備改良之矽氧烷-氧伸烷基共聚物組成物之方法。於進一步之方面，本發明針對矽氧烷-氧伸烷基及矽氧烷-烷基共聚物及於例如聚胺基甲酸酯發泡體、塗覆應用、或個人看護產品中適合用為界面活性劑之有機矽氧烷。

發明背景

藉由有機氫矽氧烷及不飽和烯烴或聚氧伸烷基之氫化矽烷化反應而製備矽氧烷-氧伸烷基或矽氧烷-烷基共聚物，係習知且見於文獻中者。氫化矽烷化反應一般係於低分子量、高揮發性烴溶劑如：苯、甲苯或二甲苯中進行，以於共聚物產物之傳送及過濾中使反應物與助劑相容，或調緩氫化矽烷化之放熱。

較不如一般者為，有機氫聚矽氧烷反應物及不飽和聚氧伸烷基或烯烴反應物間之氫化矽烷化反應，可不使用溶劑而進行，如揭示於美國專利第 3,980,688 號者，或於含氧溶劑如：醚、聚醚、或較低或較高分子量醇中進行。

例如，美國專利第 3,280,160 及 3,402,192 號揭示分別於正丁醚及 50/50 異丙醇/甲苯之混合物中製備共聚物。又於美國專利第 4,122,029 號中揭示異丙醇之使用，及美國專利第 3,518,288 號教示使用正丙醇/甲苯作為適合之溶劑以製備矽氧烷-氧伸烷基共聚物。美國專利第 4,857,583 號揭示使用高沸點極性多元醇作為反應溶劑，其中在製備矽氧

(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)

烷-氧伸烷基共聚物之後，不將溶劑自最終產物移除。美國專利第 5,153,293 號教示使用限於 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇一元異丁酸酯之烷二醇之一元羧酸酯作為反應溶劑。雖然此為良好之反應溶劑，但當用以製造供汽車內部用之聚胺基甲酸酯發泡體時，會造成玻璃成霧。本文所使用之"玻璃成霧"一詞指例如當聚胺基甲酸酯發泡體曝露於熱時，來自聚胺基甲酸酯發泡體之產物揮發，而揮發之產物再澱積於另一表面如：汽車窗戶之內部之現象。

大部份之前述方法中，在氫化矽烷化反應完全後將煙溶劑移除，因為大部份例子中之溶劑之可燃性、毒性太大或者對最終產物或使用該共聚物之進一步處理步驟有害。若最終產物進入預期人類與最終產物接觸之個人看護應用，或於聚胺基甲酸酯發泡體應用中潛在"玻璃成霧"會發生於內部汽車發泡體應用時，此點對於揮發性芳族或煙溶劑特別為真。因此，於大部份上述專利中所揭示之方法中，均在氫化矽烷化反應完全後將溶劑自反應產物移除。該溶劑之移除增加浸浴循環時間，且需要以環境安全之方式如：燃燒以處置溶劑。上述溶劑中，最常使用異丙醇(IPA)及甲苯。已知甲苯與 IPA 使矽氧烷與不飽和聚氧伸烷基相容或增進互溶性，故使反應更輕易進行。然而，其使用具有缺點。此種缺點包含：(A) IPA 與不飽和聚醚競爭矽氧烷主幹上之矽烷部位(SiH)，導致形成異丙氧矽烷基， $(CH_3)_2CHOSi$ ，官能基，其減少聚胺基甲酸酯發泡體中界面活性劑性能；(B) IPA 與聚胺基甲酸酯發泡體配方中之

(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)

異氰酸酯反應，而有效降低配方之異氰酸酯指數，故必須將 IPA 自產物中汽提並回收，此為既耗費時間且昂貴之方法；(C) IPA 與對聚胺基甲酸酯發泡體界面活性劑之製造有害之水互溶；及(D)甲苯與 IPA 為可燃性，產生額外之製造問題。此外，對以甲苯或 IPA 製造之界面活性劑長期汽提，會導致界面活性劑性能之變差。

文獻中記載若干例子，其由於某種理由不需亦不欲將共聚物與反應溶劑分離。例如，美國專利第 4,520,160 號揭示使用飽和之高級醇，如：異十八醇作為反應溶劑，意使該反應溶劑不需自隨後使用於個人看護組成物中作為乳化劑之所得之共聚物中移除。美國專利第 4,857,583 及 5,153,293 號亦各教示較高沸點多元醇或烷二醇之一元羧酸酯，意使其不需自隨後使用於聚胺基甲酸酯發泡體配方中之所得之共聚物中移除。然而，如此等專利所揭示者，溶劑之羥官能基存在與不飽和聚氧伸烷基競爭矽氧烷主幹上之 SiH 部位之潛力。此外，此等醇含有在使用於製造汽車內部裝飾發泡體時產生"玻璃成霧"之揮發性物種。

然而於許多例中，溶劑不進入任何進一步反應而以本身留於最終產物，因此，若其不對製造方法或意欲使用於個人看護、聚胺基甲酸酯發泡體或塗覆應用之產物有不良影響時，不需將其移除。因此於某些例，如：美國專利第 4,520,160 號之個人看護產物中，於最終產物中存在若干溶劑甚至係有利者。然而，若於製備最終目標使用之產物完成前使共聚物進行進一步之反應，溶劑之存在可能對此種

五、發明說明(4)

反應有不利之影響，因此於氫化矽烷化反應後將其移除係所需者。例如，若於聚胺基甲酸酯發泡體應用中使用含有一元醇之共聚物時，此等醇將進入胺基甲酸酯反應，並因其僅含有一個羥基故而如反應鏈終止劑般作用。亦如前示者，某些溶劑為毒性或不適合人體之接觸，或者於進一步處理共聚物時係不欲者。

因此本發明之目的係提供一種製備矽氧烷-氧伸烷基及矽氧烷-烷基共聚物之改良方法。本發明之另一目的係提供一種製備較低揮發性、澄清、均質之於聚胺基甲酸酯發泡體產物之配方中有用與有利之矽氧烷-氧伸烷基共聚物或烷基-矽氧烷，其中，不需移除反應溶劑。本發明之進一步目的係提供一種製備澄清、均質之矽氧烷-氧伸烷基或烷基-矽氧烷共聚物之改良方法，其中，此等共聚物係於天然植物油中製得或與天然植物油混合，以達成界面活性劑摻和體，當將此界面活性劑摻和體使用於聚胺基甲酸酯發泡體時，使發泡體具有改良之壓縮變形、減低之可燃性及減低之成霧傾向，及其他所欲之特徵。在本文所含之教示下將使彼等熟習此技藝者易於明瞭此等與其他目的。

發明概述

就廣方面而言，本發明針對一種製備矽氧烷-氧伸烷基及/或烷基-矽氧烷共聚物之改良方法、其使用作為製備個人看護產品、塗覆配方及聚胺基甲酸酯發泡體配方時之界面活性劑、及由其所得之發泡體。

就本發明之一方面而言，於一或多種較高沸點天然植物

五、發明說明 (5)

油之存在下，任意於特定添加劑如：揭示於美國專利第 4,847,398 號、第 5,191,103 號及第 5,159,096 號中者之存在下，藉由有機氫聚矽氧烷與不飽和聚氧伸烷基之間或有機氫聚矽氧烷與不飽和烯烴之間之氫化矽烷化反應而製備共聚物。較高沸點之天然植物油不僅幫助共聚物之製備，若留於共聚物中，亦幫助其後續之處理且於含有矽氧烷-氧伸烷基或烷基-矽氧烷共聚物之組成物中作用如必需及有利之成分般。

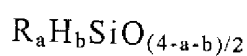
就本發明之另一方面而言，藉由前述之反應製得共聚物，然後將較高沸點之天然植物油添加至反應產物中。

好處包含黏度與傾倒點之減低使共聚物產物輕易傳送，及改良之多元醇溶解度。當共聚物於天然植物油中製得或以其他方法製得然後與天然植物油摻和然後用以製造發泡體時，發泡體呈現改良之濕式及濕氣老化壓縮變形、減低玻璃成霧特徵及減低發泡體可燃性。半乾性油如：大豆油、紅花油、及脫水蓖麻油以及乾性油如：亞麻子油或紫蘇子油係較佳者且具有無毒性、非腐蝕性及可生物分解之優點。較差者為非乾性油如：棉花子油、椰子油或蓖麻油。

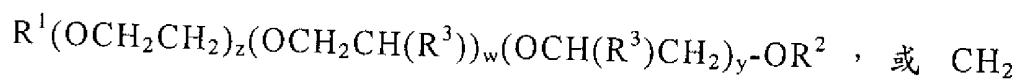
本發明之方法於一方面包括下列步驟

(A) 形成含有下列之反應混合物

(a) 由具有下列之平均式之單位所組成之有機氫矽氧烷：



(b) 具有下列之平均式之不飽和聚氧伸烷基或烯：



五、發明說明 (6)



其中，w、z、y、R、R¹、R²、R³及R⁴係如下文所示。

(c) 液態、飽和或內在不飽和高沸點、天然植物油溶劑，及

(d) 限制乙醛與丙醛形成之任意添加劑如：丙酸鈉、2,2,6,6-四甲基-4-吡啶醇或磷酸鈉；及

(B) 例如藉由下列，使該成分(a)及(b)形成共聚物：

(i) 於惰性氣體中維持混合物之溫度使其不超過有機矽烷化與溶劑反應之溫度，

(ii) 在該經加熱之混合物中添加催化量之貴金屬矽烷化觸媒，及

(iii) 維持該混合物之溫度於約 125 °C 以下，藉以形成該共聚物，及

(C) 處理以回收與殘餘高沸點天然油溶劑一起之混合物中之該共聚物。

就本發明之另一方面而言，成分(a)與(b)之反應係於可有效使所欲反應進行之任何溶劑之存在下進行，及其後將前述之成分(c)添加至反應所形成之混合物中。

本發明之另一方面針對製造具有改良物性之發泡體。發泡體係較佳使用含有較高沸點天然植物油成分之共聚物混合物製造者。亦可以(a)式 $\text{R}_a\text{SiO}_{(4-a)/2}$ 之單位所組成之有機矽氧烷(其中各R基係經取代或未經取代之含有1至12個碳原子之單價烴基，及各a為1至3)，及(b)如本文所述

五、發明說明(7)

之較高沸點天然油成分之混合物製得發泡體。

經由本發明之任何方面所製得之發泡體呈現許多有利之優點。例如，良好之固化性質係 HR 模塑發泡體之重要需求。壓縮變形(CS)、及濕氣老化壓縮變形(HACS)係發泡體固化性質之傳統測量。濕式固化(WS)(指於 50 °C 及 95% 相對濕度下進行之 50% 壓縮變形)係模塑發泡體之更近之性能標準。

符合 HR 模塑發泡體之濕式固化性能需求，使其密度減低而保留其他物性，係為一種挑戰。一般，當密度減低時，濕式固化與大部分其他物性均變差。因此，改良(減低)濕式固化值以及一般之所有固化值，而保留其他物性，係重要之優點。

本發明之又另一方面針對製造具有改良燃燒性質之發泡體。習知燃燒性質隨著發泡體密度降低而變差。因此，較低密度之燃燒性質之改良，而不對其他物性有不利之影響，係重要之優點。

發明詳細敘述

如上所示，本發明提供一種供製備有機矽氧烷共聚物界面活性劑之改良方法及其材料之組成物。該方法涵括於高沸點天然植物油如：亞麻子油、紅花油、大豆油或玉米油之存在下，及任意於控制乙醛與丙醛形成之添加劑之存在下，有機氫-聚矽氧烷與不飽和聚氧伸烷基或烯烴之氫化矽烷化反應。高沸點之天然植物油不僅幫助矽氧烷-氧伸烷基或矽氧烷-烷基共聚物之製備，特別是當此種共聚物

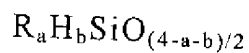
五、發明說明(8)

係使用作為農業用佐劑、個人看護與塗料產物、或製備聚胺基甲酸酯發泡體之界面活性劑時，若留於共聚物中，亦幫助其後續之處理且於含有矽氧烷-氧伸烷基或矽氧烷-烷基共聚物之組成物中如必需及有利之成分般作用。

據信藉由此等方法製造之有機矽氧烷共聚物能產生較藉由在共聚合反應期間不存在天然植物油之其他方法所製得之有機矽氧烷共聚物為優異之界面活性劑摻和體(例如於其性質方面及於後續使用時所得之性質方面而言)。此外，據信於藉由其他方法製得之共聚物之共聚合與回收之後將此種油添加至該共聚物，能產生較用以製造發泡體而無天然植物油存在之好處之有機矽氧烷或矽酮-烷基共聚物為優異之界面活性劑摻和體(例如就後續使用時所得之性質方面而言)。本發明之重要教示為當製造矽氧烷共聚物時使用天然油及當使用天然油作為任何其他方法所製之共聚物之添加劑時，天然油均對發泡體之性能有好處。

有機氫化矽氧烷

本發明所用以製備界面活性劑之有機氫矽氧烷化合物係彼等各由下式所示之多重矽氧烷單位所組成者：



R 基示經取代或未經取代之具有 1 至 12 個碳原子之單價烴基，a 及 b 為整數，a 具有 0 至 3 之值，b 具有 0 至 1 之值，及(a+b)之和具有 0 至 3 之值。當然倘若有機氫聚矽氧烷含有足夠之含 R 之矽氧烷單位以提供每一矽原子約 1 至約 3 個 R 基，以及至少一個矽氧烷單位含有至少一個鍵

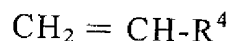
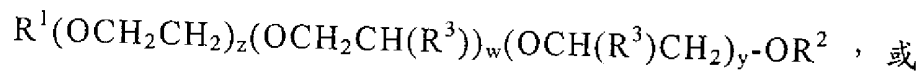
五、發明說明 (9)

結至矽上之氫，則有機氫-聚矽氧烷可含有選自下列之矽氧烷單位之任何組合： $R_3SiO_{1/2}$ 、 $R_2HSiO_{1/2}$ 、 $R_2SiO_{2/2}$ 、 $RHSiO_{2/2}$ 、 $RH_2SiO_{1/2}$ 、 $RSiO_{3/2}$ 、 $HSiO_{3/2}$ 、及 $SiO_{4/2}$ 。如習知者，將非環狀矽氧烷以 $R_aH_bSiO_{1/2}$ -封端，其中 $(a+b)$ 為3。

此種矽烷流體一般藉由可含有環狀二有機矽氧烷(一般為八甲基四矽氧烷、六甲基二矽氧烷、或四甲基二矽氧烷、及/或另外之有機氫矽氧烷來源)之混合物之酸平衡而製備。通常酸平衡觸媒為濃縮之三氟甲烷磺酸或硫酸或含有硫酸官能基之受支撐之樹脂。平衡之後，可經由溫和鹼類屬一般為碳酸氫鈉或碳酸鈉)之使用使所得之矽烷流體成為中性。可舉例之適合之R基為烷基如：甲基、乙基、丙基、丁基、癸基；環脂族基如：環己基及環辛基；芳族基如：苯基、甲苯基、及二甲苯基；及經取代之烴基如：七氟丙基。R較佳為甲基。

聚醚或烯烴

本發明之方法中可使用之不飽和聚氧伸烷基或烯烴反應物具有平均式：



其中 R^1 示含有3至10個碳原子之單價不飽和烴基如：烯丙基、甲代烯丙基、炔丙基或3-戊炔基。當不飽和鍵為烯烴時，最好為末端，以促進完全之氫化矽烷化。 R^2 係選自氫、含有1至8個碳原子之烷基、含有2至8個碳原子

五、發明說明 (10)

之鹽基、三-(C_1 - C_8 -烷基)矽烷基、或具有 4 至 6 個碳原子之環脂醚基。 R^2 較佳為氫、甲基、正-丁基、第三-丁基或鹽基。 R^3 及 R^4 彼此各自為單價烴基如： C_1 - C_{20} 烷基或具支鏈之烷基（例如：甲基、乙基、異丙基、2-乙基己基及十八烷基）、或芳基（例如：苯基及萘基）、或烷芳基（例如：苯甲基、苯乙基及壬苯基）、或環烷基（例如：環己基及環辛基）。甲基為最佳之 R^3 。異丁基為最佳之 R^4 基。下標 z 具有 0 至 100 之值，下標 w 及 y 各為 0 至 120 及 $(w+y)$ 具有 0 至 120 之值。 z 及 $(w+y)$ 之較佳值為 1 至 50（包含 1 與 50）。不飽和聚醚，不論是否包括炔基或烯烴基，可為氧伸烷基之嵌段或無規分佈之共聚物。

高沸點天然植物油溶劑

與先前技藝之方法相反者為，本發明使用液態、高沸點天然植物油作為氫化矽烷化反應溶劑，其不須自反應混合物中移除。使油或諸油留下作為反應混合物之部份係實際上有利者，特別是當隨後將共聚物反應產物使用於製備個人看護及塗覆產物，或製備聚胺基甲酸酯發泡體時。

本發明中使用之適合之高沸點天然植物油包含但不限於天然植物油如：大豆油、林肯大豆油、滿州大豆油、玉米油、紅花油、棕櫚油、亞麻子油、芝麻油、紫蘇子油、棉花子油、椰子油、脫水蓖麻油及橄欖油。

本發明所使用之特別溶劑係自天然來源衍生之天然植物油溶劑，其於大氣壓下具有沸點大於 200°C 。與先前技藝之方法相反者為，本發明之氫化矽烷化溶劑為一般不干擾

五、發明說明 (11)

氫化矽烷化反應之高沸點天然植物油或其混合。於共聚物產物使用之前，不須將此溶劑移除。已發現天然油溶劑於氫化矽烷化反應條件下為惰性且本質上為非毒性及非有害性，且為可生物分解性，及賦予改良之聚胺基甲酸酯發泡體特徵。其許多係為人所熟知之一般作為軟化劑、乳化劑及增塑劑及作為烹飪油之商業產品。天然植物油可為天然產生之植物油之氫化或甲基化衍生物，較佳為液態。適合之天然油之名單見於化學技術百科全書 (Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer 第三版， Vol. 9, John Wiley&Sons 出版) 中。較佳之溶劑之實例為大豆油、亞麻子油、及紅花油。

如上所示，天然植物油溶劑具有大於約 170 °C 之正常沸點，且較佳大於 200 °C，係重要者，尤其是當欲在內部汽車發泡體使用共聚物產物時。天然植物油溶劑亦必須不含會毒害氫化矽烷化觸媒之雜質、或損害共聚物產物應用時之性能之雜質。

氫化矽烷化

如前所示者，氫化矽烷化反應係於貴金屬氫化矽烷化觸媒之存在下進行。因此，有機氫聚矽氧烷與不飽和聚氧伸烷基或不飽和烯烴反應物間之氫化矽烷化反應係使用催化量之含貴金屬觸媒而促成。此種觸媒係為熟知者且包含鉑、鈀及含鈦之觸媒。其見述於 Comprehensive Handbook on Hydrosilylation (B. Marcinice 編輯， Pergamon 出版社於 1992 年紐約出版) 之摘要。氯鉑酸及 1,3-二乙烯基四甲基二矽

五、發明說明 (12)

氧烷之鉑錯化合物係特佳。

以足夠引發、維持及完成氫化矽烷化反應之有效量而使用觸媒。所使用之觸媒量通常以反應混合物與溶劑之總份為準，於約 1 至約 100 每百萬份(ppm)之貴金屬之範圍。觸媒濃度為 5 至 50 ppm 係較佳者。

如前所示，可任意於如揭示於美國專利第 4,847,398 號之羧酸鹽、或如美國專利第 5,191,103 號之空間受阻氮化合物、或美國專利第 5,159,096 號之磷酸鹽之添加劑之存在下進行氫化矽烷化反應。視反應物與溶劑之製造方法而定，於不飽和聚醚或烯烴與有機氫-聚矽氧烷之氫化矽烷化期間，可存在一或多種此等添加劑。例如，由於在後續之以烯丙基、甲代烯丙基、甲基或鹼基之羥基封端期間，未留意而曝露至微量氧，於烯烴系經取代之聚氧伸烷基中可已存在低但總是足夠量之羧酸鹽或磷酸鹽。於此種例中，可不需使用意欲之鹽或其他添加劑。

發明之優點

藉由以如上所示之方式進行氫化矽烷化反應，並使用高沸點天然植物油，於反應方面如：於聚胺基甲酸酯發泡體、個人看護及塗覆應用之製造及反應產物處理期間之反應速率、反應產率、反應選擇性、反應處理等，可獲得改良。例如，當使用至少 20 重量百分比(以反應物之總重量為準)之大豆油時，對反應物之處理有幫助且能調和反應放熱。當然，若有需要，可使用大於 20 百分比之較高天然植物油之量。一般，已發現自 5 至約 80 重量百分比，

五、發明說明 (13)

及更佳為自約 20 至 75 重量百分比之天然植物油於氮化矽烷化反應期間能獲得良好之結果；及當使用產物界面活性劑作為聚胺基甲酸酯界面活性劑，隨著天然植物油量之增加可觀察到改良之壓縮變形。

藉由本發明之方法所製備之有機聚矽氧烷界面活性劑，特別可用作為製備封閉室泡硬質發泡體、汽車內部發泡體、及可撓性聚醚聚胺基甲酸酯發泡體之界面活性劑，優越而有效率。已發現本發明之界面活性劑對聚胺基甲酸酯發泡體提供改良之性能，及避免溶劑自製備有機聚矽氧烷之反應混合物移除之需要。例如，於大豆油或亞麻子油中製備之界面活性劑顯示若干多元醇之溶解度增加且令人訝異的賦予一般於汽車座位中所使用之高彈性聚胺基甲酸酯發泡體改良之濕式與濕氣老化壓縮變形。此外，當與目前商業可得之界面活性劑相比較時，所提供之此等相同之聚胺基甲酸酯發泡體部件大為減少揮發性特徵。甚且，當於內部汽車修飾中使用發泡體時，如藉由 SAE J-1756 所測量者，此等界面活性劑不造成玻璃成霧。進一步，因此等界面活性劑之使用而改良了發泡體之可燃性特徵（如 DOT MVSS 第 302 號所測量者）。

發泡體

使用本發明之共聚物界面活性劑組成物製造聚胺基甲酸酯與聚異三聚氰酸發泡體時，使一或多種聚醚及/或聚酯多元醇與聚異氰酸酯反應物反應，以提供胺甲酸酯鍵結。可使用之多元醇每分子具有平均至少二個，及一般為 2.0

五、發明說明 (14)

至 6.0 個羥基(OH)，及包含碳、氫、及氧所組成之化合物與亦可含有磷、鹵素、及/或氮之化合物。此種聚醚多元醇係此技藝中所熟知且為商業可購得者。

相類似者為，於根據本發明之方法製造硬質聚胺基甲酸酯與聚異三聚氰酸酯與可撓性聚胺基甲酸酯發泡體時可使用之有機聚異氰酸酯(如本文中所使用者，"聚異氰酸酯"包含二異氰酸酯)，亦為此技藝中所熟知者，且為每分子含有至少兩個異氰酸(NCO)基，及較佳為 2.1 至 3.5 個 NCO 官能基之有機化合物。可使用此種化合物或其混合物。二異氰酸甲苯酯(TDI)、二苯基異氰酸亞甲酯(MDI)及聚合物異氰酸酯係居製備發泡體時商業所用之許多適合之異氰酸酯之中者。

通常於少量觸媒(較佳為胺觸媒及通常為第三胺)之存在下進行胺甲酸-發泡反應。除了胺觸媒作為反應混合物之成分外，尚可包含少量之特定金屬觸媒，此亦較佳。此種補充觸媒係可撓性、泡沫、硬質或高彈性聚胺基甲酸酯發泡體製造之此技藝中所熟知者。例如，可使用之金屬觸媒包含鉀與錫之有機衍生物，特別是乙酸鉀及辛酸鉀及羧酸之錫化合物如：辛酸錫及油酸錫等。

發泡係藉由於反應混合物中使用少量聚胺基甲酸酯發泡劑如：水，於與異氰酸酯反應時原位產生二氧化碳，或經由使用輔助發泡劑，其為氣體(如二氧化碳或氮)或於反應放熱時揮發，或藉由此二方法之組合，而完成。此等方法係此技藝中所熟知者。

五、發明說明 (15)

本發明之聚胺基甲酸酯與聚異三聚氰酸酯發泡體可根據此技藝中已知之任何處理技術而形成，特別如："單射"技術。根據此方法，藉由與發泡操作同時進行聚異氰酸酯與聚醚或聚酯多元醇之反應，而製造發泡產物。有時添加界面活性劑至反應混合物中作為與一或更多種發泡劑、聚醚、多元醇及觸媒成分一起之預混合物，係方便者。

應了解發泡體配方之各種成分之相對量並未予狹隘限定。聚醚或聚酯多元醇與聚異氰酸酯係以主要量存在於發泡體製造配方中。製造所欲之發泡體之聚胺基甲酸酯或聚異三聚氰酸酯結構所需之此等二成分之量之相對量係此技藝中所熟知者。發泡劑、觸媒與界面活性劑各以達成成分功能所必需之有效添加量而存在。因此，發泡劑存在之量足以使反應混合物發泡，一般為 1 至 5 pphp；觸媒存在之量係催化反應使於合理之速率產生胺甲酯所必需之觸媒量，一般為 0.2 至 1.0 pphp；及界面活性劑之量足以賦予如下所示之所需性質，一般為 0.5 至 2.0 pphp。

可將根據本發明所製造之聚胺基甲酸酯使用於如習用之可撓性、硬質、泡沫及汽車內部聚胺基甲酸酯發泡體之相同區域。例如，可有利的使用本發明之發泡體製造墊層、床墊、填料、地毯底層、包裝、熱絕緣體、及汽車內部發泡體等。

氫化矽烷化步驟

於體積適合於所使用試劑及溶劑總量之 4 頸圓底燒瓶中進行各氫化矽烷化反應。燒瓶配置有機械攪拌器、

五、發明說明 (16)

Friedrich 冷凝器、溫度控制加熱包、溫度計及連接至氮氣源之噴射管。一般者為，將經秤重之 SiH 流體、聚醚或烯烴、高沸點天然植物油溶劑及任意之控制丙醛及乙醛形成之添加劑，添加至燒瓶中，將混合物加熱至催化溫度（一般為 45 至 85 °C）並同時攪拌及噴射氮氣。藉由添加六氯鉑酸 (CPA) 於乙醇中之 3.3% 溶液，而以適當之鉑觸媒濃度催化反應。於若干分鐘後觀察到氫化矽烷化放熱之溫度上升顯示，及反應混合物變澄清。藉由試驗 SiH 官能基，即，如 A. L. Smith 編輯，John Wiley and Sons 於紐約 1974 年出版之“矽酮之分析” (Analysis of Silicones) 之第 145 至 149 頁所述測量當以 KOH 醇溶液處理已知重量之反應混合物而產生之 H₂ 體積，以決定氫化矽烷化之完全。若有需要，則於定性與試驗之前將共聚物產物過濾。

材料與定義之縮寫表

$M = (CH_3)_3SiO_{1/2}$, $D = (CH_3)_2SiO_{2/2}$, $D' = CH_3SiHO_{2/2}$, $M' = (CH_3)_2SiHO$

CPA = 六氯鉑酸觸媒乙醇溶液

1-辛烯 = $CH_2 = CH(CH_2)_5CH_3$

聚醚 A = 由 100 wt% 環氧乙烷組成及平均分子量為 350 道耳頓之一端以甲基終止及另一端以烯丙基終止之聚醚。

聚醚 B = 由 100 wt% 環氧丙烷組成及平均分子量為 800 道耳頓之一端以羥基終止及另一端以烯丙基終止之聚醚。

五、發明說明 (17)

聚醚 C = 由 100 wt% 環氧丙烷組成及平均分子量為 200 道耳頓之一端以羥基終止及另一端以烯丙基終止之聚醚。

聚醚 D = 由 100 wt% 環氧丙烷組成及平均分子量為 750 道耳頓之一端以羥基終止及另一端以丁基終止之聚醚。

聚醚 E = 由 20 wt% 環氧乙烷及 80 wt% 環氧丙烷組成及平均分子量為 2000 道耳頓之一端以羥基終止及另一端以烯丙基終止之聚醚。

聚醚 F = 由 100 wt% 環氧乙烷組成及平均分子量為 204 道耳頓之一端以甲基終止及另一端以烯丙基終止之聚醚。

gr = gram

wt% = 重量百分比

cSt = 厘池

ppm = 每百萬份

實例

實例 1 至 6 係比較例，其中使用當今製備矽氧烷-氧伸烷基或矽氧烷-烷基共聚物時所使用之已知氫化矽烷化反應溶劑。所舉例說明之芳族溶劑包含甲苯及 Ucan Alkylate-11™ (可自 Union Carbide 公司獲得)，係彼等熟習氫化矽烷化化學之技藝者所知者。此等實例顯示較差之溶劑之所需氫化矽烷化反應相容性特徵及/或所得產物之高揮發性。下列實例 7 至 21 顯示作為本發明之實例之製造

五、發明說明 (¹⁸)

於較高沸點天然植物油溶劑(包含大豆油(實例 7 至 16)、亞麻子油脂實例 17 至 20)及紅花油(實例 21))中之共聚物，具有改良之氫化矽烷化反應特徵及減低之產物揮發性，而不自所得之界面活性劑產物移除反應溶劑。

除了反應完全之 SiH 測試之外，尚評估實例 1 至 21 之共聚物產物之產物澄清度、於 25 °C 之黏度、及揮發性，及評估特定例中產物作為聚胺基甲酸酯發泡體配方中之界面活性劑之性能。

實例 1(比較例)

將良好攪拌之 184.2 克聚醚 E 與 15.8 克有機氫聚矽氧烷(平均式為 $MD_{15}D'_{5}M$)與 60 克(23 wt%)甲苯之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 80 °C。將充分量之 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 20 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 80 °C 達 2 小時。當心決不使反應點超過 100 °C。獲得不含凝膠顆粒及僅有微量殘餘矽烷氫之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清溶液，於 25 °C 時之黏度為 215 cSt。

實例 2(比較例)

將良好攪拌之 37.1 克聚醚 F、6.0 克聚醚 C、與 53.4 克有機氫化聚矽氧烷(平均式為 $MD_2D'_{1.5}M$)與 27.2 克(22 wt%)甲苯之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 80 °C。將充分量之 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 於乙醇中之溶液添加至混合物

五、發明說明 (19)

中，以提供 20 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 80 °C 達 2 小時。當心決不使反應點超過 100 °C。獲得不含凝膠顆粒及不含可測得量之殘餘矽烷氫之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清溶液。其於 25 °C 時之黏度為 5 cSt。

實例 3 (比較例)

將良好攪拌之 41.14 克聚醚 F、58.9 克有機氫聚矽氧烷 (平均式為 $MD_2D'_1M$) 與 29.88 克 (23 wt%) 甲苯之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 80 °C。將充分量之 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 20 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 80 °C 達 2 小時。當心決不使反應點超過 100 °C。獲得不含凝膠顆粒及不含可測得量之殘餘矽烷氫之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清溶液。其於 25 °C 時之黏度為 4 cSt。

實例 4 (比較例)

將良好攪拌之 41.2 克聚醚 F、48.75 克有機氫聚矽氧烷 (平均式為 $MD_2D'_{0.9}M$) 與 26.9 克 (23 wt%) 甲苯之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 80 °C。將充分量之 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 20 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物

五、發明說明 (20)

加熱以保持溫度於 80°C 達 6 小時。分析矽烷氫含量為 $0.5 \text{ cc H}_2/\text{克}$ 。使反應混合物於 80°C 下另外反應 3 小時。當心決不使反應點超過 100°C 。獲得不含凝膠顆粒及具有 $0.5 \text{ cc H}_2/\text{gm}$ 之殘餘矽烷氫之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清溶液。其於 25°C 時之黏度為 12 cSt 。

實例 5 (比較例)

將良好攪拌之約 41.5 克 4-甲基-1-戊烯、58.5 克有機氫聚矽氧烷(平均式為 $\text{MD}'_2\text{M}$)與 31 克(23 wt%)甲苯之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 50°C 。將充分量之 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 20 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 80°C 達 4 小時。當心決不使反應點超過 100°C 。獲得不含凝膠顆粒及具有 $0.15 \text{ cc H}_2/\text{gm}$ 之殘餘矽烷氫之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清溶液。其於 25°C 時之黏度為 4 cSt 。

實例 6 (比較例)

將良好攪拌之 41.1 克聚醚 F、58.9 克有機氫聚矽氧烷(平均式為 $\text{MD}_2\text{D}'_1\text{M}$)、與 100 克(50 wt%) Ucanic Alkylate-11TM 之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 80°C 。將充分量之 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 20 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 80°C 達 2 小時。當心

五、發明說明 (21)

決不使反應點超過 100 °C。獲得不含殘餘矽烷氫及於 25 °C 時之黏度為 6 cSt 之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清溶液。

實例 7

將良好攪拌之 23.72 克 1-辛烯、36.28 克有機氫聚矽氧烷(式為 MD'M)、與 240 克(80 wt%)大豆油之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 75 °C。將充分量之 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 20 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 75 °C 達 2 小時。當心決不使反應點超過 100 °C。獲得不含殘餘矽烷氫含量及於 25 °C 時之黏度為 29 cSt 之矽氧烷-烷基共聚物之澄清溶液。

實例 8

將良好攪拌之 166.4 克聚醚 B、33.8 克有機氫聚矽氧烷(平均式為 MD'M)、與 200 克(50 wt%)大豆油之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 75 °C。將充分量之 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 20 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 75 °C 達 2 小時。當心決不使反應點超過 100 °C。獲得不含可測得量之殘餘矽烷氫及於 25 °C 時黏度顯示為 64 cSt 之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清溶液。

五、發明說明 (22)

實例 9

將良好攪拌之 106.6 克聚醚 C、93.5 克有機氫聚矽氧烷 (平均式為 MD'_1M)、與 200 克 (50 wt%) 大豆油之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 72°C 。將充分量之 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 20 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 75°C 達 2 小時。當心決不使反應點超過 100°C 。獲得不含可測得量之殘餘矽烷氫及於 25°C 時黏度顯示為 24 cSt 之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清溶液。

實例 10

將良好攪拌之 184.2 克聚醚 E、15.8 克有機氫聚矽氧烷 (平均式為 $MD_{15}D'_3M$)、與 200 克 (50 wt%) 大豆油之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 85°C 。將充分量之 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 20 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 85°C 達 3 小時。當心決不使反應點超過 100°C 。獲得不含可測得量之殘餘矽烷氫及於 25°C 時具有黏度為 275 cSt 之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清、黏性溶液。

實例 11

將良好攪拌之 140.5 克聚醚 A、59.61 克有機氫聚矽氧

五、發明說明 (23)

烷(式為 MD'_1M)、與 200 克(50 wt%)大豆油之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 $83^\circ C$ 。將充分量之 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 20 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 $85^\circ C$ 達 3 小時。當心決不使反應點超過 $100^\circ C$ 。獲得不含可測得量之殘餘矽烷氫及於 $25^\circ C$ 時具有黏度為 31 cSt 之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清溶液。

實例 12

將良好攪拌之 41.14 克聚醚 F、58.9 克有機氫聚矽氧烷(平均式為 $MD_2D'_1M$)、與 300 克(75 wt%)大豆油之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 $81^\circ C$ 。將充分量之 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 5 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 $80^\circ C$ 達 2 小時。當心決不使反應點超過 $100^\circ C$ 。獲得不含凝膠顆粒及不含可測得量之殘餘矽烷氫之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清溶液。其於 $25^\circ C$ 時之黏度為 33 cSt。

實例 13

將良好攪拌之 41.2 克聚醚 F、48.75 克有機氫聚矽氧烷(平均式為 $MD_2D'_{1.5}M$)、與 302 克(77 wt%)大豆油之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 $80^\circ C$ 。將充分量之

五、發明說明 (24)

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 10 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 $80^\circ C$ 達 2 小時。當心決不使反應點超過 $100^\circ C$ 。獲得不含凝膠顆粒及不含可測得量之殘餘矽烷氫之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清溶液。其於 $25^\circ C$ 時之黏度為 36 cSt。

實例 14

將良好攪拌之 129.4 克聚醚 B、70.6 克有機氫聚矽氧烷 (平均式為 $M'D_{15}M'$)、與 200 克 (50 wt%) 大豆油之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 $80^\circ C$ 。將充分量之 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 10 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 $80^\circ C$ 達 2 小時。當心決不使反應點超過 $100^\circ C$ 。獲得不含可測得量之殘餘矽烷氫及於 $25^\circ C$ 時黏度顯示為 83 cSt 之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清溶液。

實例 15

將良好攪拌之 43.2 克聚醚 F、7.0 克聚醚 C、53.4 克有機氫聚矽氧烷 (平均式為 $MD_2D'_1M$)、與 300 克 (75 wt%) 大豆油之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 $80^\circ C$ 。將充分量之 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 10 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽

五、發明說明 (25)

烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 80 °C 達 2 小時。當心決不使反應點超過 100 °C。獲得不含可測得量之殘餘矽烷氫及於 25 °C 時黏度顯示為 32 cSt 之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清溶液。

實例 16

將良好攪拌之 41.6 克 4-甲基-1-戊烯、58.4 克有機氫聚矽氧烷(平均式為 MD'₂M)、與 300 克(75 wt%)大豆油之混合物以氫氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 45 °C。將充分量之 H₂PtCl₆.6H₂O 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 20 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 75 °C 達 4 小時。當心決不使反應點超過 100 °C。獲得具有 <0.1 cc H₂/gm 之殘餘矽烷氫含量及於 25 °C 時黏度為 36 cSt 之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清溶液。

實例 17

將良好攪拌之 28.7 克 1-辛烯、36.28 克有機氫聚矽氧烷(式為 MD'₁M)、與 240 克(78 wt%)亞麻子油之混合物以氫氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 80 °C。將充分量之 H₂PtCl₆.6H₂O 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 20 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 80 °C 達 2 小時。當心決不使反應點超

五、發明說明 (26)

過 100 °C。獲得不含殘餘矽烷氫含量及於 25 °C 時黏度為 28 cSt 之矽氧烷-烷基共聚物之澄清溶液。

實例 18

將良好攪拌之 140.5 克聚醚 A、59.61 克有機氫聚矽氧烷(式為 MD₁M)、與 200 克(50 wt%)亞麻子油之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 80 °C。將充分量之 H₂PtCl₆·6H₂O 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 20 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 80 °C 達 3 小時。當心決不使反應點超過 100 °C。獲得含有 <0.1 cc H₂/gm 之殘餘矽烷氫及於 25 °C 時具有黏度為 29 cSt 之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清溶液。

實例 19

將良好攪拌之 41.59 克 4-甲基-1-戊烯、58.41 克有機氫聚矽氧烷(平均式為 MD₂M)、與 300 克(75 wt%)亞麻子油之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 75 °C。將充分量之 H₂PtCl₆·6H₂O 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 20 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 75 °C 達 4 小時。當心決不使反應點超過 100 °C。獲得具有 <0.1 cc H₂/gm 之殘餘矽烷氫含量及於 25 °C 時黏度為 28 cSt 之矽氧烷-烷基共聚物之澄清溶液。

五、發明說明 (27)

實例 20

將良好攪拌之 41.14 克聚醚 F、58.9 克有機氫聚矽氧烷 (平均式為 $MD_2D'_{1.1}M$)、與 300 克 (75 wt%) 亞麻子油之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 80 °C。將充分量之 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 20 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 80 °C 達 2 小時。當心決不使反應點超過 100 °C。獲得不含凝膠顆粒及不含可測得量之殘餘矽烷氫之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清溶液。其於 25 °C 時黏度為 37 cSt。

實例 21

將良好攪拌之 41.2 克聚醚 F、48.75 克有機氫聚矽氧烷 (平均式為 $MD_2D'_{1.5}M$)、與 300 克 (75 wt%) 紅花油之混合物以氮氣噴射方式去除氧氣，及加熱至 80 °C。將充分量之 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 於乙醇中之溶液添加至混合物中，以提供 20 ppm Pt。移開熱源，進行放熱之氫化矽烷化反應，直到不能查覺到溫度進一步增加為止。然後如所需者，對混合物加熱以保持溫度於 80 °C 達 2 小時。當心決不使反應點超過 100 °C。獲得不含凝膠顆粒及不含可測得量之殘餘矽烷氫之矽氧烷-氧伸烷基共聚物之澄清溶液。其於 25 °C 時黏度為 37 cSt。

數據顯示所有氫化矽烷化以可觀察到之放熱方式反應完全。特定之共聚物產物具有結構、黏度、及表面活性，使

五、發明說明 (28)

得適合作為製造聚胺基甲酸酯發泡體之界面活性劑。

實例 22 及 23

藉由將 64 重量百分比之如美國專利第 5,001,248 號所述之矽氧烷-烷基共聚物與 36 重量百分比之低分子量部份之聚二甲基矽氧烷(可自 Dow Corning 公司獲得，商品名為 F-11630)劇烈混合，而製得二聚胺基甲酸酯發泡體界面活性劑。然後將此混合物分成二等份。於一等份中(實例 22)添加足以安定化之量之聚醚 D，而獲得高品質高彈性之模塑發泡體。於第二等份中(實例 23)添加與實例 22 之聚醚 D 相同重量比之大豆油。實例 22 及實例 23 二者均產生澄清之均質產物。

揮發性試驗

藉由下列方法(ASTM D 4559-92)測定實例 1 至 21 之反應產物之揮發性：(A)預秤 2 英寸鋁盤至最靠近 0.1 mg。(B)添加約 1 克樣品，秤至最靠近 0.1 mg。(C)重複步驟 A 與 B 以供重複測定。(D)於設於 110 °C 之強制通風烘箱中於大氣壓下 110 °C 下加熱 1 小時。(E)於空氣中冷卻樣品 10 分鐘並再秤重。使用下列等式計算揮發度：

$$\text{Wt\% 固體量} = 100 - [(B-A) \times 100/B]$$

$$\text{揮發度} = 100 - \text{Wt\% 固體量}$$

其中，A = 加熱後樣品重量，及 B = 加熱前樣品重量

高重量百分比之固體量值相對於低揮發性。揮發度以二結果之平均報告之，至最靠近 0.1%。

發泡體試驗

五、發明說明(29)

藉由下列步驟於下列高彈性模塑發泡配方中評估實例 12、13、15、16、20、21、22 及 23 之共聚物產物。

將 100 份 ARCOL™ E-785 多元醇基質(可自 Arco 化學藥品公司獲得)、2.00 份來自各實例 12、13、15、16、20、21、22 及 23 之界面活性劑、0.3 份 NIAX® 觸媒 A-33 (可自 Witco 股份有限公司獲得)、0.3 份 NIAX® 觸媒 C-174 (可自 Witco 股份有限公司獲得)、及 3.2 份水之混合物完全混合。於上述混合物中添加 80 份聚合物 MDI (二異氰酸亞甲基二仲苯酯)及 80 份 TDI (二異氰酸甲苯酯,二者均可自拜耳股份有限公司獲得),及所得之混合物以高速混合機混合 5 秒鐘,然後倒入 15 × 15 × 4 英寸之於 130 °F 加熱之鋁製塑模中。使混合物發泡並上升至最大高度,然後於室溫固化 6 分鐘。

使用此步驟,以來自各前述之實例之界面活性劑,重複進行試驗。

藉由視覺觀察及比較泡室均勻度而評估固化之發泡體。結果示於表 1 及表 2。

於表 1 之數據顯示,與代表先前技藝之實例 1 至 6 之共聚物之揮發性比較之,較高沸點之天然植物油溶劑(實例 7 至 21)提供輕易之氫化矽烷化反應,同時提供產物揮發性大有改良之均質共聚物。以於天然植物油溶劑中製備之共聚物之此等各種實例(實例 12、13、15、16、20、21、22 及 23)安定化之高彈性模塑發泡體,呈現極細緻均勻之泡室尺寸及極良好之物理性質。

五、發明說明 (30)

表 1：實例 1 至 21 之共聚物之性質概述

發泡體 實例	溶劑 種類	溶劑 wt%	產物 外觀	殘餘 SiH ccH ₂	黏度 cSt ¹	% 揮發度	泡室均 勻性 ²
1	甲苯	23%	澄清	<0.1	215	23.3%	---
2	甲苯	22%	澄清	0.0	5	32.9%	---
3	甲苯	23%	澄清	0.0	4	49.6%	---
4	甲苯	23%	澄清	0.5	12	11.5%	---
5	甲苯	23%	澄清	0.2	4	38.8%	---
6	UA-11	50%	澄清	0.0	6	39.2%	---
7	大豆油	80%	澄清	0.0	29	2.40%	---
8	大豆油	50%	澄清	0.0	64	0.51%	---
9	大豆油	50%	澄清	0.0	24	5.81%	---
10	大豆油	50%	澄清	0.0	275	0.08%	---
11	大豆油	50%	澄清	0.0	31	1.52%	---
12	大豆油	75%	澄清	0.0	33	6.54%	2
13	大豆油	77%	澄清	0.0	36	5.99%	2
14	大豆油	50%	澄清	0.0	83	1.51%	---
15	大豆油	75%	澄清	0.0	32	6.06%	2
16	大豆油	75%	澄清	<0.1	36	5.60%	2
17	亞麻子油	78%	澄清	0.0	28	2.20%	---
18	亞麻子油	50%	澄清	<0.1	29	2.62%	---
19	亞麻子油	75%	澄清	<0.1	28	0.73%	---
20	亞麻子油	75%	澄清	0.0	37	7.86%	2.5
21	紅花油	75%	SI 霧狀	<0.1	37	5.94%	2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

1. 於 25 °C 之 Cannon-Fenske

2. 藉由發泡體之結構判定泡室均勻度，其中，1 具有小的均勻泡室結構及 10 具有大的非均勻粗糙泡室結構。重複評估發泡體並將評估值平均。

表 2(實例 22 及 23)說明，即使在將高沸點天然植物油後添加至活性界面活性劑配方中時，亦能有利獲得加強之濕式壓縮變形、濕氣老化壓縮變形、及乾式壓縮變形。表 2 顯示三個技藝中典型狀態 HR (高彈性聚胺基甲酸酯發泡體) 配方之數據。每一配方使用二界面活性劑，即，彼等於實例 22 及實例 23 中所製備者之差異僅為實例 22 之含矽酮之界面活性劑含有聚仲烷基二醇(聚醚 D)，而實例 23 之含矽酮之界面活性劑含有大豆油。以具有各界面活性劑之各配方製得五個發泡墊，及測量各發泡墊之三個壓縮變形性質。每一發泡墊之各固化性質測量三次，故平均值代表 15 次測量。計算各平均值之可信度區間。結果顯示就所有之三配方而言，所有之三種固化均因使用大豆油而降低。除了配方 1 所產生之乾式壓縮變形其減低顯然在 90% 之或然率程度外，所有之例中之減低顯然在 95% 之或然率程度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

表 2						
成分	配方 pphp					
	配方 1		配方 2		配方 3	
多元醇 A	75 份	75 份	25 份	25 份	50 份	50 份
多元醇 B	25 份	25 份	75 份	75 份	50 份	50 份
二乙醇胺	1.5 份	1.5 份	1.2 份	1.2 份	1.4 份	1.4 份
水	4.2 份	4.2 份	3.8 份	3.8 份	4.2 份	4.2 份
胺觸媒 A	0.15 份	0.15 份	0.15 份	0.15 份	0.1 份	0.1 份
胺觸媒 B	0.4 份	0.4 份	0.35 份	0.35 份	0.45 份	0.45 份
TDI 80/20 指數	100	100	100	100	100	100
實例 22 之矽酮界面活性劑實例，份	1.4	-0-	1.45	-0-	1.0	-0-
實例 23 之矽酮界面活性劑，份	-0-	1.4	-0-	1.45	-0-	1.0
乾式壓縮變形(50%)平均值	8.80	7.89	12.26	10.11	9.85	8.65
乾式壓縮變形(50%)標準偏差	1.03	0.72	1.52	0.91	1.00	1.28
乾式壓縮變形(50%) 95%可信度區間	±0.49 (於 90%)	±0.34 (於 90%)	±0.86	±0.51	±0.57	±0.72
濕度老化壓縮變形(75%)平均值	15.70	13.76	22.03	17.54	17.06	15.85

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

濕度老化壓縮變形(75%) 標準偏差	1.23	1.27	2.30	1.42	1.40	1.43
濕度老化壓縮變形(75%) 95%可信度區間	±0.69	±0.72	±1.30	±0.81	±0.79	±0.81
濕式固化(50%)平均值	21.30	18.55	33.65	32.26	28.01	23.74
濕式固化(50%)標準偏差	1.23	1.46	1.18	1.14	2.23	1.38
濕式固化(50%) 95%可 信度區間	±0.70	±0.83	±0.67	±0.65	±1.26	±0.78

多元醇 A 為 ARCOL™ E-656 (可自 Arco 化學藥品公司獲得)，係以氧化乙烯及氧化丙烯為主之澄清多元醇，具有羥數值為約 35 mg KOH

多元醇 B 為 ARCOL™ E-688 (可自 Arco 化學藥品公司獲得)，係於以氧化乙烯及氧化丙烯為主之多元醇中含有約 40 重量%丙烯腈/苯乙烯聚合物之聚合物多元醇，具有羥數值為約 22 mg KOH

胺觸媒 A 係 NIAX® 觸媒 A-1 (可自 Witco 股份有限公司獲得)

胺觸媒 B 係 NIAX® 觸媒 A-33 (可自 Witco 股份有限公司獲得)。

所接受之壓縮變形係藉由 ASTM D3574 試驗 I 所試驗、濕度老化係藉由 ASTM D3574 試驗 J 所試驗。濕式固化之測量係依據 Toyota 工程標準 TSM7100G 而得。

表 3 顯示實例 22 與實例 23 之含矽酮之界面活性劑之發泡體可燃性結果。所使用之發泡體配方為使得其強烈加劇

五、發明說明 (34)

發泡體之燃燒傾向。以各界面活性劑製得十八個相同之發泡體樣品，並根據 DOT MVSS 第 302 號試驗可燃性。最所欲之試驗結果為 SE(自己熄滅)，然後為 SENBR(自己熄滅，無燃燒進度)。SE 及 SENBR 二者均為可接受之結果，然而 SEB (自己熄滅，有燃燒進度)則不為接受。表 3 之結果顯示使用大豆油之矽酮界面活性劑實例 23 改善發泡體之燃燒性質。

表 3			
界面活性劑	數字 SE	數字 SE NBR	數字 SEB
矽酮界面活性劑實例 22	10	4	4
矽酮界面活性劑實例 23	13	2	3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:

於高沸點天然植物油中之氫化矽
烷化

本發明提供一種經由於高沸點天然植物油之存在以作為反應溶劑之氫化矽烷化反應而製備矽氧烷-氧伸烷基及矽氧烷-烷基共聚物組成物之改良方法。不必將反應溶劑自嵌段共聚物產物中移除，且事實上特別是當共聚物作為聚胺基甲酸酯發泡體配方之界面活性劑使用時，將反應溶劑留與共聚物是有利的。當在製備供聚胺基甲酸酯發泡體用之界面活性劑時使用該共聚物產物時，大豆油及亞麻子油係為較佳之高沸點天然油溶劑。以此等存在於界面活性劑製備中之天然油所製成之高彈性聚胺基甲酸酯發泡體，係提供經改良之壓縮變形、濕式壓縮變形及濕度老化壓縮變形。此外，當使用以天然油作為反應溶劑所製成之界面活性劑或隨後以天然油予以後稀釋之界面活性劑於製備聚胺

英文發明摘要(發明之名稱:

"HYDROSILATION IN HIGH BOILING
NATURAL VEGETABLE OILS"

An improved process is provided for the preparation of siloxane-oxyalkylene and siloxane-alkyl copolymer compositions via a hydrosilation reaction in the presence of high boiling point natural vegetable oils as the reaction solvent. The reaction solvent need not be removed from the block copolymer product, and indeed is beneficial to remain with the copolymer particularly when the copolymer is used as a surfactant for polyurethane foam formulations. Soybean oil and linseed oil are the preferred high boiling natural oil solvents when the copolymer product is to be used in the preparation of the surfactants for polyurethane foams. High resiliency polyurethane foam prepared with these natural oils present in the surfactant preparation afforded improved compression sets, wet compression sets and humid aged compression sets. Additionally, the use of the surfactants made with natural oils as a

四、中文發明摘要（發明之名稱：

）

基甲酸酯發泡體時，能提供具有"玻璃成霧"量大為減少之發泡體。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

訂

線

英文發明摘要（發明之名稱：

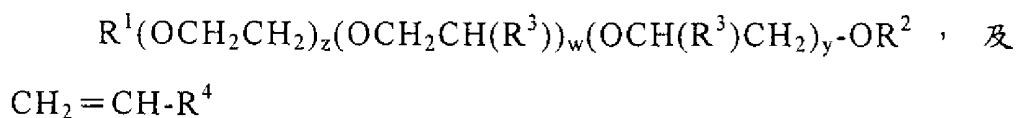
）

reaction solvent or consequently surfactants post diluted with natural oils when employed in the preparation of polyurethane foam afforded foams with greatly reduced amounts of "glass fogging".

六、申請專利範圍

公告本

1. 一種用於製造高彈性聚胺基甲酸酯發泡體之方法，其包括在一油成份(c)及一有機矽氧烷界面活性劑(d)之存在下反應一多元醇(a)及一聚異氰酸酯(b)，該油成份(c)係選自由天然產生之植物油、其氫化衍生物、其甲基化衍生物、及任何前述者之混合物之半乾性及乾性油所組成之群，該油成份為具有沸點至少 175℃ 之液體，其中該油成份(c)係佔該界面活性劑(d)與該油(c)之混合物之 5 至 95 重量%。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該油成份(c)係選自由大豆油、林肯大豆油、滿州大豆油、玉米油、紅花油、棕櫚油、亞麻子油、芝麻油、紫蘇子油、脫水蓖麻油及橄欖油所組成之群。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該油成份(c)係大豆油。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該界面活性劑(d)係以下之反應產物：(e)一或多個有機氫矽氧烷，其包含式 $R_aH_bSiO_{(4-a-b)/2}$ 之單元，其中各 R 基團代表經取代或未經取代之具有 1 至 12 個碳原子之單價烴基，a 及 b 為整數，各 a 為 0 至 3，各 b 為 0 至 1，且(a+b)為 0 至 3；及(f)不飽和聚氧伸烷基或烯成分，其係選自由下式化合物及其混合物所組成之群：



其中 R^1 表示含有 3 至 10 個碳原子之單價不飽和烴基；

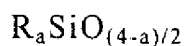
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

R^2 係選自由氫、含有 1 至 8 個碳原子之烷基、含有 2 至 8 個碳原子之醯基、三-(C_1 - C_8 -烷基)甲矽烷基、及具有 4 至 6 個碳原子之環脂醚基所組成之群， R^3 及 R^4 各含有 1 至 20 個碳原子，且各為單價烷基或具支鏈之烷基、芳基、烷芳基、或環烷基，或 R^4 可為氫； z 具有 0 至 100 之值，下標 w 及 y 各為 0 至 120 及 $(w+y)$ 具有 0 至 120 之值，及 $(z+w+y) \geq 3$ 。

5. 根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中 z 為 1 至 50 且 $(w+y)$ 為 1 至 50，及其中該有機矽氧烷(e)具有 134 至 16,000 道耳頓之平均分子量。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中 R 為甲基， R^1 為烯丙基，及 R^2 為氫、甲基、正-丁基、第三-丁基、或乙醯基。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該油具有高於 200°C 之沸點。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該有機矽氧烷界面活性劑係一或多種包含下式單元之有機矽氧烷：



其中各 R 基團代表經取代或未經取代之具有 1 至 12 個碳原子之單價烴基，各 a 為 1 至 3，及該一或多種有機矽氧烷具有高至 16,000 道耳頓之平均分子量。

公 告 本

89.5.23 修正
+ 月 日
補充

申請日期	86.10.30 11.10
案 號	86116216
類 別	C08G 77/04

中文說明書修正頁(89年5月)

A4

C4

426705

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	於高沸點天然植物油中之氫化矽烷化
	英 文	"HYDROSILATION IN HIGH BOILING NATURAL VEGETABLE OILS"
二、發明 人	姓 名	1. 保羅 E. 奧斯丁 2. 愛德蒙 J. 德迪安 3. 羅伯 A. 凱瑟
	國 籍	均美國
	住、居所	1. 美國西維吉尼亞州威廉鎮吉投街90號 2. 美國西維吉尼亞州查爾斯頓市羅頓高地路1864號 3. 美國俄亥俄州新港市郵箱249號羅拉路1號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商CK韋可公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄克州克仁維契市亞美利加路
	代 表 人 姓 名	喬瑟夫·偉特

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:

於高沸點天然植物油中之氫化矽
烷化

本發明提供一種經由於高沸點天然植物油之存在以作為反應溶劑之氫化矽烷化反應而製備矽氧烷-氧伸烷基及矽氧烷-烷基共聚物組成物之改良方法。不必將反應溶劑自嵌段共聚物產物中移除，且事實上特別是當共聚物作為聚胺基甲酸酯發泡體配方之界面活性劑使用時，將反應溶劑留與共聚物是有利的。當在製備供聚胺基甲酸酯發泡體用之界面活性劑時使用該共聚物產物時，大豆油及亞麻子油係為較佳之高沸點天然油溶劑。以此等存在於界面活性劑製備中之天然油所製成之高彈性聚胺基甲酸酯發泡體，係提供經改良之壓縮變形、濕式壓縮變形及濕度老化壓縮變形。此外，當使用以天然油作為反應溶劑所製成之界面活性劑或隨後以天然油予以後稀釋之界面活性劑於製備聚胺

英文發明摘要(發明之名稱:

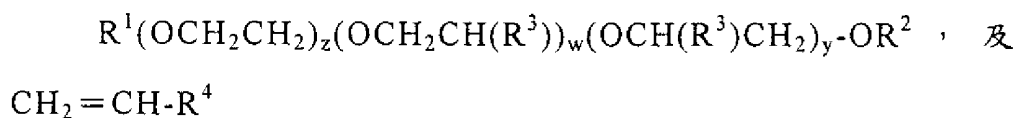
"HYDROSILATION IN HIGH BOILING
NATURAL VEGETABLE OILS"

An improved process is provided for the preparation of siloxane-oxyalkylene and siloxane-alkyl copolymer compositions via a hydrosilation reaction in the presence of high boiling point natural vegetable oils as the reaction solvent. The reaction solvent need not be removed from the block copolymer product, and indeed is beneficial to remain with the copolymer particularly when the copolymer is used as a surfactant for polyurethane foam formulations. Soybean oil and linseed oil are the preferred high boiling natural oil solvents when the copolymer product is to be used in the preparation of the surfactants for polyurethane foams. High resiliency polyurethane foam prepared with these natural oils present in the surfactant preparation afforded improved compression sets, wet compression sets and humid aged compression sets. Additionally, the use of the surfactants made with natural oils as a

六、申請專利範圍

公告本

1. 一種用於製造高彈性聚胺基甲酸酯發泡體之方法，其包括在一油成份(c)及一有機矽氧烷界面活性劑(d)之存在下反應一多元醇(a)及一聚異氰酸酯(b)，該油成份(c)係選自由天然產生之植物油、其氫化衍生物、其甲基化衍生物、及任何前述者之混合物之半乾性及乾性油所組成之群，該油成份為具有沸點至少 175℃ 之液體，其中該油成份(c)係佔該界面活性劑(d)與該油(c)之混合物之 5 至 95 重量%。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該油成份(c)係選自由大豆油、林肯大豆油、滿州大豆油、玉米油、紅花油、棕櫚油、亞麻子油、芝麻油、紫蘇子油、脫水蓖麻油及橄欖油所組成之群。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該油成份(c)係大豆油。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該界面活性劑(d)係以下之反應產物：(e)一或多個有機氫矽氧烷，其包含式 $R_aH_bSiO_{(4-a-b)/2}$ 之單元，其中各 R 基團代表經取代或未經取代之具有 1 至 12 個碳原子之單價烴基，a 及 b 為整數，各 a 為 0 至 3，各 b 為 0 至 1，且(a+b)為 0 至 3；及(f)不飽和聚氧伸烷基或烯成分，其係選自由下式化合物及其混合物所組成之群：



其中 R^1 表示含有 3 至 10 個碳原子之單價不飽和烴基；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂