

申請日期	90.7.25
案 號	90118117
類 別	C08G18/42

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	聚酯多元醇之製造方法及裝置，聚酯多元醇，以及聚胺基甲酸酯發泡體
	英 文	METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING POLYESTER POLYOL, POLYESTER POLYOL AND POLYURETHANE FOAM
二、發明 人	姓 名	1. 村山公一 KOUICHI MURAYAMA 2. 稻岡克實(稻岡克実) KATSUMI INAOKA 3. 熊木高志 TAKASHI KUMAKI
	國 籍	日本國
三、申請人	住、居所	1. 至 3. 地址同 日本國大阪府大阪市淀川區十三本町 2 丁目 17 番 85 號 三井武田化學股份有限公司 研究所內 c/o R & D Center of MITSUI TAKEDA CHEMICALS, INC. 17-85, Juso-honmachi 2-chome, Yodogawa-ku, Osaka, Japan
	姓 名 (名稱)	三井武田化學股份有限公司 MITSUI TAKEDA CHEMICALS, INC.
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區霞之關三丁目 2 番 5 號 2-5, Kasumigaseki 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan
	代 表 人 姓 名	西野建一 KENICHI NISHINO

裝

訂

線

I290933

(由本局填寫)

承辦人代碼：

大類：

I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

日本

國(地區)申請專利，申請日期：

案號：

，☒有 ☐無主張優先權

2000 年 7 月 31 日 特願 2000-230534(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)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

[發明領域]

本發明係關於一種製造聚酯多元醇的方法、一種藉由該方法製造聚酯多元醇的裝置、藉由該方法製得之聚酯多元醇、以及使用該聚酯多元醇而製得之聚胺基甲酸酯發泡體。

[背景技藝之說明]

已知可以使用其中引入芳族化合物之聚酯多元醇作為剛性聚胺基甲酸酯發泡體的原料之多元醇成分，以改良剛性聚胺基甲酸酯發泡體的阻燃性。

此等聚酯多元醇可以藉由使例如短鏈二醇類如乙二醇及二乙二醇與二元酸如苯二甲酸反應而製得。當使用對苯二甲酸作為二元酸時，可以大幅改良剛性聚胺基甲酸酯發泡體的阻燃性。基於此點，其中引入對苯二甲酸之聚酯多元醇被廣泛地使用作為剛性聚胺基甲酸酯發泡體的原料之多元醇成分。

然而，使用對苯二甲酸之作為剛性聚胺基甲酸酯發泡體原料之聚酯多元醇的結晶性顯著地高，因此可能造成在製造剛性聚胺基甲酸酯發泡體的製程中與其他成分的互溶性減低，以及可操作性減低的缺點。

此外，近年來在各領域已增加回收型聚對苯二甲酸乙二醇酯，如回收型 PET 瓶及回收型 PET 膜的再循環。關於此點，例如日本專利公開公報第昭 60-130620 號揭示一種製造聚酯多元醇的製程，據該製程，係使再生之聚對苯二甲酸乙二醇酯與二乙二醇及至少一他種氧化烯烴二醇類反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

五、發明說明(2)

應，接著自其中汽提出足夠的乙二醇，藉此製得具有靜置時不會固化或分離之性質的聚酯多元醇，因此可有效用於製造剛性聚胺基甲酸酯發泡體。

不過，日本專利公開公報第昭 60-130620 號揭示之製程具有下述缺點。雖然汽提出足夠的乙二醇，但由於所汽提出的乙二醇是直接進行後處理，因此無法提供對原料的有效利用，由而難以達到對產率的廣泛改良。而且，由於所汽提出的乙二醇是直接進行後處理，因此該製程複雜，而需要設備。再者，雖然所得之聚酯多元醇在原本預期的時間內保留了其製造時的正常品質，但由於在製備二乙二醇時的配方有些微差異，且使用至少一他種氧化烯烴二醇類作為原料，此等可能造成聚酯多元醇隨著時間而質變，繼之，該聚酯多元醇可能產生白色混濁，而增加黏性或結晶化。

本發明之一目的係提供一種聚酯多元醇之製造方法，該方法可以提供一種產生極度改良的製造效率且亦可製造品質穩定的聚酯多元醇的簡單製程。本發明之另一目的係提供一種製造由本發明方法製得之聚酯多元醇的裝置。本發明之又一目的係提供一種藉由本發明方法製得之聚酯多元醇。本發明之再一目的係提供一種使用由本發明方法製造之聚酯多元醇而製得之聚胺基甲酸酯發泡體。

[發明之概要]

本發明提供一種製造聚酯多元醇之新穎方法，係使聚對苯二甲酸乙二醇酯與多元醇原料反應，其中聚對苯二甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

五、發明說明(3)

酸乙二醇酯與多元醇原料之反應副產物乙二醇業經改質，且該經改質之乙二醇係用來當作多元醇原料。

該方法中，副產物乙二醇係以氧化烯烴予以改質較佳。此外，可使用低分子量多元醇與經改質之乙二醇一起作為多元醇原料。該多元醇原料之羥值係以在 400 至 1,000 毫克 KOH/克的範圍內較佳。

本發明亦提供一種製造聚酯多元醇的新穎裝置，包括使聚對苯二甲酸乙二醇酯與多元醇原料反應之反應容器；用以使自反應容器蒸餾去除之乙二醇改質的改質容器；以及用以將在改質容器中經改質的乙二醇進料至該反應容器作為原料的進料管線。

本發明包含藉由使聚對苯二甲酸乙二醇酯與多元醇原料反應而製得之聚酯多元醇，其中該多元醇原料包括經改質之乙二醇，該經改質之乙二醇係將聚對苯二甲酸乙二醇酯與多元醇原料之反應副產物乙二醇改質而獲得者。

再者，本發明包含聚胺基甲酸酯發泡體，該發泡體係藉由使包括聚酯多元醇之多元醇成分與聚異氰酸酯成分反應而製得，其中該聚酯多元醇係藉由使聚對苯二甲酸乙二醇酯與多元醇原料反應而製得，而其中該多元醇原料包括將聚對苯二甲酸乙二醇酯與多元醇原料之反應副產物乙二醇改質而獲得經改質之乙二醇。

本發明製造聚酯多元醇的方法可提供使回收型聚對苯二甲酸乙二醇酯有效地再循環的成果。此外，由於多元醇原料亦自餾出物再使用，廢料可因使多元醇原料作良好

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

96.9.14 修正
補充

五、發明說明(4)

的利用而減少，由而提供有利於環境的成果。再者，本發明方法可提供不需餾出物之後處理程序的簡單製程，故可將產率改良至最大範圍。

因此，由於本發明之製造聚酯多元醇的裝置不需餾出物之後處理設備，故該裝置就再循環設備整體而言為簡單。此外，由於提供餾出物的改質設備，可達到多元醇原料的有效利用。

藉由本發明之聚酯多元醇，使其難以隨著長時間而質變，因此可以永遠確保其良好品質。

結果，藉由使用本發明聚酯多元醇製得之本發明聚胺基甲酸酯發泡體可提供微細的氣室(cells)，由而可提供增強的絕熱效果。

[較佳具體例之詳細說明]

於本發明之聚酯多元醇製造方法中，聚酯多元醇係聚對苯二甲酸乙二醇酯與多元醇原料反應而製得。

可用於本發明之聚對苯二甲酸乙二醇酯包含，例如未經使用之聚對苯二甲酸乙二醇酯及使用後之回收型聚對苯二甲酸乙二醇酯。然而，就再循環的觀點，使用回收型聚對苯二甲酸乙二醇酯較佳。各種型式之回收型聚對苯二甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(5)

酸乙二醇酯如回收型 PET 瓶、回收型 PET 膜或來自工廠的廢棄 PET 材料皆可使用，而無特別限制。就特定用途而言，經切割、弄碎或粉狀型態之回收型聚對苯二甲酸乙二醇酯為較佳。

本發明所使用的多元醇原料至少包含將多元醇原料與聚對苯二甲酸乙二醇酯之反應副產物乙二醇改質而獲得之經改質的乙二醇。

據此，本發明多元醇原料係經再使用作為如第 1 圖所示之其中餾出物含有乙二醇的製程中之多元醇原料，該乙二醇係多元醇原料與聚對苯二甲酸乙二醇酯之反應副產物，經汽提後，使餾出物中所含的乙二醇被改質。

更詳言之，在多元醇原料與聚對苯二甲酸乙二醇酯的反應中，聚對苯二甲酸乙二醇酯中的氧基伸乙基被多元醇原料藉由酯交換反應予以交換，由而蒸餾出乙二醇。事實上，反應所得之餾出物除了乙二醇及乙二醇衍生物如二乙二醇以外，尚含有低沸點內含物如水、二噁烷及甲醇。據此，該等低沸點內含物係於例如 90 至 180°C 或較佳於 100 至 150°C 先被汽提出來。於低於 90°C 的溫度下，無法有效去除低沸點內含物，然而溫度高於 180°C 時，乙二醇可能被蒸餾去除。在此汽提程序中，可以打入氮氣，以更有效地去除低沸點內含物。

所進行之汽提步驟較佳係可提供具下列性質的乙二醇：在去除餾出物中所含的低沸點內含物後，其於餾出物中的含量為 40 至 90 重量%或較佳為 50 至 80 重量%，且

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

五、發明說明(6)

其平均聚合度 n 係於 1.50 至 1.05 或較佳於 1.40 至 1.09 的範圍內，而羥值於 1,300 至 1,750 毫克 KOH/克，或較佳於 1,400 至 1,700 毫克 KOH/克的範圍內。

接著，使低沸點內含物業經去除的餾出物進行改質程序。於餾出物的改質程序中，係藉由將改質劑添加至乙二醇中而予以改質，所以當該乙二醇係經再使用作為多元醇料時，其可具有抑制所得之聚酯多元醇結晶的性質。可使用之改質程序包含例如氧化烯烴改質程序，其中係將作為改質劑的氧化烯烴添加至乙二醇中，製得乙二醇之氧化烯烴加成物；以及環氧基改質程序，係將使用作為改質劑的縮水甘油醚添加至乙二醇中，使之與乙二醇反應。較佳係使用氧化烯烴改質程序，因其可提供簡單而安定的改質程序。

更詳言之，氧化烯烴改質程序可以藉由例如將使用作為氧化烯烴的環氧乙烷、環氧丙烷及環氧丁烷，在已知之鹼性催化劑存在下，於 90 至 130°C 的反應溫度及 0.05 至 1.00 MPa 的反應壓力下，連續餵入餾出物中的方式予以進行。較佳係將環氧乙烷及/或環氧丙烷連續餵入餾出物中。

較佳是由此改質程序改質乙二醇係成為羥值於 300 至 800 毫克 KOH/克，或較佳 400 至 700 毫克 KOH/克之範圍者。

含有如此製得之經改質乙二醇的餾出物係使用作為多元醇原料，為使該乙二醇適用作為多元醇原料，較佳係使低分子量多元醇與該餾出物混合，以調整羥值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

五、發明說明(7)

可予以混合之低分子量多元醇包含乙二醇以外之低分子量多元醇。例如二醇類，如二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、多乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、多丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇及1,6-己二醇，及至少三官能基多元醇之多官能基多元醇如甘油、三甲醇基丙烷、二甘油、季戊四醇及甲基糖苷，可作為欲混合之低分子量多元醇。在此等低分子量多元醇中，較佳使用二乙二醇。多官能基多元醇的使用可提供使用製得之聚酯多元醇而製得的剛性聚胺基甲酸酯發泡體增加之強度。

較佳其中已藉由該外加之低分子量多元醇依所需予以適當地混合的多元醇原料係經調成具有於400至1,000毫克KOH/克，或較佳500至900毫克KOH/克之範圍的羥值。羥值高於此範圍者，因殘留的乙二醇及二乙二醇過多，而無法抑制聚酯多元醇結晶。另一方面，羥值低於此範圍者，高分子量多元醇的比例變高，藉由使用該聚酯多元醇製得之聚胺基甲酸酯發泡體的阻燃性可能受損，且可能進一步增加所餵入之氧化烯烴的量，而不利於經濟。

低分子量多元醇可以如第1圖所示般與進行改質程序的餾出物混合。此外，雖然第1圖未示出，低分子量多元醇可於進行改質程序之前先預混於餾出物中，接著與餾出物一起進行改質程序。

然後，使所得之多元醇原料再次與聚對苯二甲酸乙二醇酯藉由例如前述之酯交換反應反應。例如，此反應可在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

五、發明說明(8)

氮氣環境中，在 180 至 250°C 的反應溫度下連續進行，使得多元醇原料相對於聚對苯二甲酸乙二醇酯之比例為：每 100 重量份聚對苯二甲酸乙二醇酯使用之多元醇原料為 90 至 200 重量份，或較佳於 100 至 150 重量份的範圍內。例如，鉛、鋅、鎂、鈣、鋁及鎘的乙酸鹽或碳酸鹽，鉛、鋅及銻的氧化物，以及已知之酯化催化劑如有機鈦化合物、路易氏酸、硫酸及鹽酸，為較佳用於反應的催化劑。

較佳，反應所得之聚酯多元醇的羥值範圍係 100 至 500 毫克 KOH/克，更佳為 200 至 400 毫克 KOH/克。當羥值高於此範圍時，聚酯多元醇中之未反應的多元醇原料增加，故可能無法藉由使用製得之聚酯多元醇提供所得的聚胺基甲酸酯發泡體的實質性質。另一方面，羥值低於此範圍時，黏度增加，故例如在藉由使用製得之聚酯多元醇製造聚胺基甲酸酯發泡體的製程中的可操作性及可模製性可能減低。

因此，本發明製造聚酯多元醇的方法可以提供使回收型聚對苯二甲酸乙二醇酯有效地再循環的成果。此外，由於多元醇原料亦自餾出物中再使用，廢料可因使多元醇原料作良好的利用而減少，由而提供有利於環境的成果。再者，本發明方法可提供不需餾出物之後處理程序的簡單製程，故可將製造效率改良至最大範圍。

依據本發明製造方法，由於餾出物係經改質以重複地再使用，多元醇原料可以保持不變，並可以達到多元醇原料的穩定供應。如此可以提供製造品質穩定之聚酯多元醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂
線

五、發明說明(9)

的成果。至於習用的聚酯多元醇，雖然聚酯多元醇由製造起算之初始指定期間內保持其正常品質，多元醇原料品質上的某些細微差異可能造成聚酯多元醇隨著時間質變，而產生白色混濁、增加黏性或結晶化。相對地，由本發明方法製得之聚酯多元醇難以造成如此般之品質隨著時間改變，且該良好品質可以長期保持不變。

現在論及第 2 圖，該圖係藉由使用本發明製造方法製造聚酯多元醇之裝置的實施例圖解方塊圖，說明用於製造所要供應的聚酯多元醇的裝置。第 2 圖中，該裝置包含反應容器 1、精餾管 2、改質容器 3、改質之乙二醇貯存容器 4、低分子量多元醇貯存容器 5 及回收型 PET(聚乙二醇)貯存容器 6。位於反應容器 1 下游位置的精餾管 2、改質容器 3 及改質之乙二醇貯存容器 4 係藉由連接管線如管路等，依序與反應容器 1 連接。再者，於改質之乙二醇貯存容器 4 之下游位置處，係藉由進料管線 9 如管路等，使反應容器 1 與改質之乙二醇貯存容器 4 相連。因此，反應容器 1、精餾管 2、改質容器 3 及改質之乙二醇貯存容器 4 係以封閉型管線的型式相連。低分子量多元醇貯存容器 5 與回收型 PET 貯存容器 6 係藉由其各別的連接管線如管路等分別與反應容器 1 相連。改質之乙二醇係貯存於改質之乙二醇貯存容器 4。低分子量多元醇係貯存於低分子量多元醇貯存容器 5。粉狀之回收型聚對苯二甲酸乙二醇酯係貯存於回收型 PET 貯存容器 6。

操作時，來自改質之乙二醇貯存容器 4 的改質之乙二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

五、發明說明(10)

醇、來自低分子量多元醇貯存容器 5 的低分子量多元醇及來自回收型 PET 貯存容器 6 的回收型聚對苯二甲酸乙二醇酯，係分別以上述比例依序進料至反應容器 1，故使得聚酯多元醇依上述之酯交換反應在反應容器 1 中合成。所得之聚酯多元醇由反應容器 1 取出，而含有反應程序副產物乙二醇的餾出物係餵入精餾管 2。接著，在去除精餾管 2 之餾出物中的低沸點內含物以後，將其中已去除低沸點內含物的餾出物餵入改質容器 3，並於其中改質，由而使其可具有如上文所述之預定羥值。改質容器 3 包括，例如，如上述之環氧基合成部件及氧化烯烴加成/合成部件。縮水甘油醚(於環氧基改質的情形)或氧化烯烴(於氧化烯烴改質的情形)係以改質劑般貯存於與改質容器 3 相連的改質劑貯存容器 8，且係由該改質劑貯存容器 8 適當地餵入改質容器 3。接著，該含改質之乙二醇的餾出物係流回改質之乙二醇貯存容器 4，然後藉由泵 7 之裝置經由進料管線 9，由該處再次餵入反應容器 1。

當聚酯多元醇藉由本發明聚酯多元醇製造裝置製得時，蒸餾之乙二醇係經改質，以被再使用作為多元醇原料，故不需要提供用以使餾出物進行後處理之設備。另一方面，雖然需要改質餾出物之設備，由於藉由使用該設備對多元醇原料提供有效的利用，廢料可在有利於環境的基礎上被減少。此外，由於程序簡單，可使產率的改良達到最大程度。

如此製得之本發明聚酯多元醇可應用於聚胺基甲酸

五、發明說明(11)

酯樹脂，以及剛性、半剛性及可撓性聚胺基甲酸酯發泡體，而無任何限制。特別是，本發明聚酯多元醇可有效使用作為剛性聚胺基甲酸酯發泡體之原料的多元醇成分。當製造剛性聚胺基甲酸酯發泡體時，本發明聚酯多元醇具有與其他成分充分且良好的互溶性，而可提供改良之可操作性，亦可對所得之剛性聚胺基甲酸酯發泡體提供改良之阻燃性。此外，當使用本發明聚酯多元醇作為剛性聚胺基甲酸酯發泡體之原料的多元醇成分時，可提供微細的氣室，由而增強剛性聚胺基甲酸酯發泡體的絕熱效果。

聚酯多元醇與環丙烷或 CFCs 取代物如 HFC-245fa 及 HFC-365mfc 間之互溶性通常不良。然而於本發明，副產物乙二醇係經氧化烯烴等予以改質，且此種經改質之乙二醇係使用作為製造聚酯多元醇用之原料。據此，本發明聚酯多元醇與環丙烷或 CFCs 取代物間之互溶性夠好，而能以高比例混合。因此，本發明聚酯多元醇的使用可以對所得之剛性聚胺基甲酸酯發泡體提供增強的絕熱效果。

茲參考例如剛性聚胺基甲酸酯發泡體之製造方法作為本發明聚胺基甲酸酯發泡體之實施例。

剛性聚胺基甲酸酯發泡體可依任何周知之習用方法予以成型，而不限於任何特定方法。例如，包含本發明聚酯多元醇之多元醇成分及聚異氰酸酯成分可在反應催化劑、發泡劑、及發泡體安定劑，以及必要時之添加劑存在下發泡。

依所欲目的或用途，本發明之聚酯多元醇可作為所需

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

五、發明說明(12)

之多元醇成分，多元醇成分通常被混合作為剛性聚胺基甲酸酯發泡體之原料。

可予以使用之多元醇成分包含例如聚醚多元醇及聚酯多元醇。聚酯多元醇可藉由例如下列方法製得：使用具有 2 至 8 個活性氫基之低分子量多元醇及/或低分子量多元胺作為起始劑，並使環氧乙烷及/或環氧丙烷與該起始劑進行開環加成聚合反應。較佳使用具有 300 至 700 毫克 KOH/克之羥值的聚醚多元醇。

聚酯多元醇可藉由例如使二元酸(如己二酸、酞酸、異酞酸、對苯二甲酸及順丁烯二酸或其酸酐)與二醇或三醇(如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、甘油及三甲醇基丙烷)聚合而製得。較佳使用具有 200 至 450 毫克 KOH/克之羥值的聚酯多元醇。此外，具有反應性甲醇基之酚樹脂可以使用作為多元醇成分。該等多元醇成分(同質或異質)可以單獨使用或組合使用。

本發明聚酯多元醇較佳係依所欲目的或用途與其他聚醚多元醇混合。於此情形下，所混合之聚酯多元醇量，係於每 100 重量份多元醇成分使用例如 5 至 90 重量份為佳，或較佳為 10 至 70 重量份的範圍。

至於可予以使用之聚異氰酸酯成分並無任何特殊限制，只要是慣用作為剛性聚胺基甲酸酯發泡體之原料者即可。一般係使用聚亞甲基聚苯基聚異氰酸酯(聚合型 MDI；MDI 原料)。亦可使用例如，甲伸苯二異氰酸酯(TDI)、TDI 原料、二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)及其經改質之多元

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

五、發明說明(13)

醇、改質之三聚體、改質之碳化二亞胺、改質之縮二脲、改質之脲基甲酸酯及改質之尿丁酮。此等聚異氰酸酯成分(同質或異質)可以單獨使用或組合使用。所用之聚異氰酸酯成分的量係於，例如，聚異氰酸酯成分之異氰酸酯基對多元醇成分之羥基，為 1.0 至 3.0 當量(NCO/OH)的範圍。

至於可以使用之反應催化劑並無任何特殊限制，只要是一般使用作為剛性聚胺基甲酸酯發泡體之催化劑者即可。可以使用之反應催化劑包含例如，三級胺如二甲基己基胺、二甲基環己基胺、五甲基二伸乙基三胺、二甲基乙醇胺、四甲基伸乙二胺、四甲基六亞甲基二胺、三乙二胺及四甲基丙二胺，以及其羧酸酯或四級銨鹽，以及有機金屬化合物如二丁基錫二月桂酸酯、辛酸鉛、乙酸鉀及辛酸鉀。此等催化劑可以單獨使用或組合使用。催化劑用量係每 100 重量份多元醇成分使用 0.01 至 20 重量份的比例。

至於可以使用之發泡劑並無任何特殊限制，只要是一般使用作為剛性聚胺基甲酸酯發泡體之發泡劑即可。例如使用氟化碳氫系(氯氟化碳)化合物(CFCs 取代物)如 HCFC-141b、HFC-134a、HFC-245fa 及 HFC-365mfc，以及低沸點烴化合物如環戊烷、正戊烷、異戊烷及正丁烷。此等發泡可以單獨使用或組合使用。發泡劑用量係每 100 重量份多元醇成分使用 5 至 50 重量份的比例。

此外，水可以與此等發泡劑組合使用。水之使用可以改良發泡體在低溫下之可流動性、強度、耐熱性及尺寸安定性。詳言之，當與水混合使用時，藉由水與異氰酸酯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

五、發明說明(14)

之反應產生二氧化碳，且該反應同時產生脲鍵。脲鍵可以產生較多之極性基，而對發泡體骨架結構提供增強的強度及耐熱性。此外，脲鍵亦可使所產生之二氧化碳，在即使是低達 -30°C 的冷凍溫度下亦以氣體的形式存於氣室中，故可維持氣室中的壓力，由而對低溫下之發泡體提供改良之尺寸安定性。當與水組合使用時，對於約 25 至 50 公斤/立方公尺之一般等級的剛性聚胺基甲酸酯發泡體而言，較佳係每 100 重量份多元醇成分使用 0.1 至 2.5 重量份發泡劑，但仍依終產物的密度及絕熱效果而定。

至於可以使用之發泡體安定劑並無任何特殊限制，只要是一般使用作為剛性聚胺基甲酸酯發泡體之發泡體安定劑即可。例如使用所謂之具有聚二甲基矽烷及聚氧伸烷基鏈的矽表面活性劑。發泡體安定劑之用量係每 100 重量份多元醇成分使用例如 0.2 至 10 重量份的比例。

至於其他添加劑，例如，黏度調節劑如丙烯酸酯、氧化抑制劑及阻燃劑，係依所欲目的及有關調整預混物與聚異氰酸酯成分間之黏度及混合比例之目的、提供發泡體模製時之抗焦性的目的、及提供發泡體阻燃性的目的之應用而定。

剛性聚胺基甲酸酯發泡體可藉由任何已知之發泡方法製造，而無任何特殊限制。詳言之，其製法可為，例如，藉由使除了聚異氰酸酯成分以外的所有成分，亦即多元醇成分、反應催化劑、發泡劑及發泡體安定劑，以及必要時之其餘添加劑先預混，製備預混物以後，使該預混物與聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

五、發明說明(15)

異氰酸酯成分藉由發泡齒輪等之裝置予以混合，接著將該混合物注入特定之模具中發泡。

如是，藉由使用本發明聚酯多元醇製得之本發明聚胺基甲酸酯發泡體可以提供微細的氣室，由而可提供增強的絕熱效果。

[實施例]

下文參照實例進一步明確地說明本發明，但本發明並不限於任一實施例。應注意，本文所用的”份”及”%”等用語係以重量計，除非另有說明。

實施例 1

餾出物之製造：

將 500 克 PET 瓶薄片 IFN-10(購自 ARK 股份有限公司)及 465 克二乙二醇加至 1,000 毫升四頸燒瓶[該燒瓶係與攪拌器、溫度計、導入氮氣管 (nitrogen in-lead tube)、及精餾管連接]，攪拌使之反應，同時在 220 至 240°C、200 ppm 四丁醇鈦存在下，將氮氣注入其中。PET 瓶薄片於約 220°C 開始溶解。以氮氣蒸餾去除副產物乙二醇，20 小時後，藉冷卻終止反應。所得餾出物為 150 克。餾出物之組成包括 6% 水、70% 乙二醇、22% 二乙二醇及 2% 二噁烷。待低沸點內含物經 130°C 的氮氣強烈汽提 30 分鐘後，餾出物變成 135 克，羥值為 1,500 毫克 KOH/克。

改質程序：

在 130°C，0.25 MPa，2.5 克 N-乙基嗎啉存在下，將 127 克環氧乙烷連續添加至 100 克如此製得之餾出物中。

五、發明說明(16)

反應後測量羥值。羥值為 660 毫克 KOH/克。

聚酯多元醇之製造：

將 200 克 PET 瓶薄片 IFN-10(購自 ARK 股份有限公司)、130 克上述之改質的環氧乙烷溶液(羥值 660 毫克 KOH/克)及 130 克二乙二醇添加至連接著攪拌器、溫度計、導入氮氣管及精餾管的 1,000 毫升四頸燒瓶，攪拌使之反應，同時在 220 至 240℃、200 ppm 四丁醇鈦存在下，將氮氣注入其中。PET 瓶薄片於約 220℃ 開始溶解。以氮氣蒸餾去除副產物乙二醇，20 小時後，藉冷卻終止反應。所得餾出物為 60 克。所得之聚酯多元醇為羥值 250 毫克 KOH/克，黏度 5,700 mPa·s/25℃ 的透明褐色液體。在室溫下貯存 3 個月時，未有任何白色混濁、增加黏度及結晶發生於該聚酯多元醇。

實施例 2

將 200 克 PET 瓶薄片 IFN-10(購自 ARK 股份有限公司)、140 克於實例 1 之聚酯多元醇製造方法製得之改質的環氧乙烷溶液(羥值 660 毫克 KOH/克)及 140 克二乙二醇添加至連接著攪拌器、溫度計、導入氮氣管及精餾管的 1,000 毫升四頸燒瓶，攪拌使之反應，同時在 220 至 240℃、200 ppm 四丁醇鈦存在下，將氮氣注入其中。PET 瓶薄片於約 220℃ 開始溶解。以氮氣蒸餾去除副產物乙二醇，20 小時後，藉冷卻終止反應。所得餾出物為 70 克。所得之聚酯多元醇為羥值 310 毫克 KOH/克，黏度 1,800 mPa·s/25℃ 的透明褐色液體。在室溫下貯存 3 個月時，未有任何白色混濁、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

五、發明說明(17)

增加黏度及結晶發生於該聚酯多元醇。

實施例 3

待將 30 克二乙二醇添加至 100 克由實施例 1 之餾出物製程所製得的餾出物(羥值 1,500 毫克 KOH/克)後，在 130℃ 下，將 1.0 克氫氧化鉀薄片溶解於其中，接著連續添加 128 克環氧丙烷，使之互相反應。反應完成後，添加 5 克水及 3.0 克 KYOWAAD 600[兩性(ampholytic)吸附劑，購自 Kyowa 化學工業股份有限公司]，以便去除所添加之氫氧化鉀。待完成脫水及過濾程序後，獲得羥值為 700 毫克 KOH/克的二醇混合物。

然後，將 200 克 PET 瓶薄片 IFN-10(購自 ARK 股份有限公司)及 260 克上述製得之二醇混合物添加至連接著攪拌器、溫度計、導入氮氣管及精餾管的 1,000 毫升四頸燒瓶，攪拌使之反應，同時在 220 至 240℃、200 ppm 四丁醇鈦存在下，將氮氣注入其中。PET 瓶薄片於約 220℃ 開始溶解。以氮氣蒸餾去除副產物乙二醇，20 小時後，藉冷卻終止反應。所得餾出物為 60 克。所得之聚酯多元醇為羥值 248 毫克 KOH/克，黏度 5,400 mPa·s/25℃ 的透明褐色液體。在室溫下貯存 3 個月時，未有任何白色混濁、增加黏度及結晶發生於該聚酯多元醇。

互溶性試驗：

將表 1 所示之發泡劑分別添加至 100 份實例 1 及 3 製得之聚酯多元醇及 100 份 Actcol ES-40(羥值 260 毫克 KOH/克之二乙烯酞酸酯，購自三井武田化學股份有限公司)，以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

五、發明說明(18)

比較各發泡劑相對於聚酯多元醇的溶解度。結果示於表 1。

表 1

聚酯多元醇		實施例 1	實施例 3	Actcol ES-40
環戊烷	溶解份數		10	
	分離份數	5	20	5
HFC-245fa	溶解份數	30	150	
	分離份數	40	160	5
HFC-365mfc	溶解份數	5	70	
	分離份數	10	80	5

由表 1 顯見，相較於 Actcol ES-40，實施例 1 及 3 改良了相對於環戊烷、HFC-245fa 及 HFC-365mfc 的溶解度。特別值得注意的是，其中聚酯多元醇係經聚環氧丙烷改質的實施例 3 之溶解度明顯增加。

製造例 1-3 及製造比較例 1：

以各實施例製得的聚酯多元醇作為多元醇成分，依製造例 1-3 所述般，製得表 2 指定的剛性聚胺基甲酸酯發泡體。其中未混有任一實施例製得的聚酯多元醇之剛性聚胺基甲酸酯發泡體，係以例如比較例 1 之類似方法製得。

詳言之，如表 2 所示，多元醇成分、反應催化劑、發泡劑及發泡體安定劑係以表 2 所示比例予以混合，並於 25℃ 製備。接著將預備之 25℃ 聚異氰酸酯成分，以表 2 所示份數添加至該混合物中，攪拌 6 秒鐘。其後，將混合物注射至木箱中(25 公分 x 25 公分 x 25 公分)，使該剛性聚胺基甲酸酯發泡體發泡。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

五、發明說明(19)

表 2

配 方	製 造 例 1	製 造 例 2	製 造 例 3	製 造 比 較 例 1
Actcol GR-36B	90	90	90	100
實施例 1 之 聚酯多元醇	10			
實施例 2 之 聚酯多元醇		10		
實施例 3 之 聚酯多元醇			10	
DMCHA	3.0	3.0	4.0	2.9
PMDETA	0.3	0.3	0.4	0.3
H ₂ O	1.5	1.5	1.5	1.5
CP	16	16	16	18
B-8462	2.0	2.0	2.0	2.0
4040MC (指數 110)	128	129	128	132
CT(秒)	4	4	4	4
GT(秒)	30	29	32	31
RT(秒)	49	48	52	50
Df(公斤/ 立方公尺)	25.6	25.6	25.9	25.5
Kf(W/mK)	0.0181	0.0180	0.0182	0.0186

Actcol GR-36B：羥值為 420 毫克 KOH/克之芳族來源
為主的多元醇，購自三井武田化學股份有限公司

DMCHA：二甲基環己基胺

PMDETA：五甲基二伸乙基三胺

CP：環戊烷

B-8462：矽發泡體安定劑，購自 Goldshmidt AG

4040MC：TDI 原料與 MDI 原料的混合物，購自三井
武田化學股份有限公司

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

五、發明說明(20)

製造例 1-3 及製造比較例 1 製得之剛性聚胺基甲酸酯發泡體的乳化時間(CT)、凝膠時間(GT)、上升時間(RT)、發泡體密度(Df)及熱傳導性(Kf)亦示於上表 2。由表 2 可知，製造例 1-3 的絕熱效果(Kf)優於製造比較例 1。

製造例 4-7 及製造比較例 2 及 3：

以實施例 1 及 3 製得之聚酯多元醇作為多元醇原料，使用表 3 所示組成物，依製造例 4-7 製得剛性聚胺基甲酸酯發泡體。其中混以商業可得之聚酯多元醇產物 Actcol ES-40 之剛性聚胺基甲酸酯發泡體係以相同方法，依製造比較例 2 及 3 製得。

詳言之，如表 3 所示，多元醇成分、反應催化劑、發泡劑及發泡體安定劑係依下表 3 所示比例予以混合，並於 25℃ 製備。接著將預備之 25℃ 聚異氰酸酯成分，以表 3 所示份數添加至該混合物中，攪拌 6 秒鐘。其後，將混合物注射至木箱中(25 公分 x 25 公分 x 25 公分)，使該剛性聚胺基甲酸酯發泡體發泡。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

五、發明說明(21)

表 3

配 方	製 造 例 4	製 造 例 5	製 造 比 較 例 2	製 造 例 6	製 造 例 7	製 造 比 較 例 3
Actcol IR-45	30	30	30	30	30	30
實施例 1 之 聚酯多元醇	70			70		
實施例 3 之 聚酯多元醇		70			70	
Actcol ES-40			70			70
TMHDA	0.5	0.6	0.5	0.5	0.6	0.5
K-13	3.0	3.6	3.0	3.0	3.6	3.0
H ₂ O	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
HFC-245fa	35	35	35			
HFC-365mfc				35	35	35
SH-193	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
互 溶 性	良好	良好	不良	良好	良好	不良
M-200 (指數 150)	155	155	155	155	155	155
CT(秒)	7	9	7	18	20	19
GT(秒)	42	44	43	45	46	46
Df(公斤/ 立方公尺)	28.3	28.8	32.0	33.2	34.1	36.7
氣室粗糙	無	無	觀察到	無	無	觀察到

Actcol IR-45：羥值為 510 毫克 KOH/克之乙二胺為主
的多元醇，購自三井武田化學股份有限公司

Actcol ES-40：羥值為 260 毫克 KOH/克之酞酸二乙
酯，購自三井武田化學股份有限公司

TMHDA：四甲基六亞甲基二胺

K-13：辛酸鉀

SH-193：矽發泡體安定劑，購自道康寧托瑞(Dow

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱： 聚酯多元醇之製造方法及裝置，聚酯多元醇，以及聚胺基甲酸酯發泡體）

本發明提供一種製造聚酯多元醇的方法，該方法可以提供一種產生極度改良的製造效率且亦可製造品質穩定的聚酯多元醇的簡單製程，亦提供一種製造由該方法製得聚酯多元醇的裝置、藉由該方法製得之聚酯多元醇、以及使用由該方法製得之聚酯多元醇而製得之聚胺基甲酸酯發泡體；係使聚對苯二甲酸乙二醇酯與多元醇原料在反應容器中反應，製得聚酯多元醇，並將反應中的副產物乙二醇蒸餾去除，餾出物在改質容器(modifying vessel)中予以改質，使之可以具有預定的羥值，然後再次將之餵入反應容器當作二醇類原料，由而製得聚酯多元醇。

英文發明摘要（發明之名稱：METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING POLYESTER POLYOL, POLYESTER POLYOL AND POLYURETHANE FOAM）

To provide a method for producing polyester polyol that can provide a simple process to produce extensively improved production efficiencies and also produce the polyester polyol of stable in quality, an apparatus for producing the polyester polyol produced by the method, a polyester polyol produced by the method, and a polyurethane foam obtained by use of the polyester polyol produced by the method, polyethylene terephthalate and raw polyol are allowed to react in a reaction vessel to produce polyester polyol and also ethylene glycol which is a by-product of the reaction is distilled off and the distillate is modified in a modifying vessel so that it can have a predetermined hydroxyl value and then is fed to the reaction vessel again as the raw glycol, to thereby produce the polyester polyol.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

錄

五、發明說明 (22)

Corning Toray) 矽酮股份有限公司

M-200: MDI 原料, 購自三井武田化學股份有限公司

製造例 4-7 及製造比較例 2 及 3 製得之剛性聚胺基甲酸酯發泡體的乳化時間(CT)、凝膠時間(GT)、及發泡體密度(Df)亦示於上表 3。由表 3 可知, 製造例 4 及 5 以及製造例 6 及 7 與 HFC-245fa 及 HFC-365mfc 的互溶性分別優於製造比較例 2 及製造比較例 3 者, 故在彼等剛性聚胺基甲酸酯發泡體(製造例 4-7)觀察到少許粗糙的氣室。

雖然本發明之詳細具體例及實施例係說明如上, 但彼等實施例僅係用於說明之目的, 不應用以限制本發明。熟習技藝之人士應顯見本發明之改良及變更係包含於下述之申請專利範圍。

[圖式之簡單說明]

第 1 圖係說明本發明之聚酯多元醇製造方法中, 餾出物的再循環程序概念圖; 及

第 2 圖係本發明之聚酯多元醇製造裝置的實施例圖解方塊圖。

[元件符號說明]

1	反應容器	2	精餾管
3	改質容器	4	經改質之乙二醇貯存容器
5	低分子量多元醇貯存容器	6	回收薄片貯存容器
7	泵	8	改質劑貯存容器
9	進料管線		

六、申請專利範圍

1. 一種聚酯多元醇之製造方法，令聚對苯二甲酸乙二醇酯與多元醇原料反應，以製造聚酯多元醇之方法，包括下述程序：

酯交換反應程序：使聚對苯二甲酸乙二醇酯與多元醇原料反應而製造聚酯多元醇；

汽提程序：在酯交換反應程序後，由聚對苯二甲酸乙二醇酯與多元醇原料之反應所副產生之乙二醇在 90 至 180℃ 下經汽提，而得到不含有低沸點成分之乙二醇；

改質程序：將如此所得之乙二醇經由改質劑而進行改質；

再使用程序：將經改質之乙二醇作為多元醇原料，供給至酯交換反應程序中，使其與聚對苯二甲酸乙二醇酯反應。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚酯多元醇之製造方法，其中，在改質程序中，將乙二醇於 90 至 130℃、在鹼性催化劑存在下進行改質。
3. 如申請專利範圍第 1 項之聚酯多元醇之製造方法，其中，該副產物乙二醇係經氧化烯烴予以改質。
4. 如申請專利範圍第 1 項之聚酯多元醇之製造方法，其中，係使用低分子量多元醇與該經改質之乙二醇一起當作多元醇原料。
5. 如申請專利範圍第 1 項之聚酯多元醇之製造方法，其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

中，該多元醇原料的羥值係落於 400 至 1,000 毫克 KOH/克的範圍。

6. 一種聚酯多元醇，該聚酯多元醇係藉由申請專利範圍第 1 項之酯交換反應程序使聚對苯二甲酸乙二醇酯與多元醇原料反應而製得，其中，該多元醇原料包括經改質之乙二醇，該經改質之乙二醇係藉由申請專利範圍第 1 項之改質程序將聚對苯二甲酸乙二醇酯與多元醇原料之反應副產物乙二醇汽提再將該經汽提之乙二醇進行改質而獲得者。
7. 一種聚胺基甲酸酯發泡體，該發泡體係藉由使包括聚酯多元醇之多元醇成分與聚異氰酸酯成分反應而製得，其中，該聚酯多元醇係藉由申請專利範圍第 1 項之酯交換反應程序使聚對苯二甲酸乙二醇酯與多元醇原料反應而製得，而其中該多元醇原料包括藉由申請專利範圍第 1 項之汽提程序及改質程序將聚對苯二甲酸乙二醇酯與多元醇原料之反應副產物乙二醇汽提再將該經汽提之乙二醇進行改質而獲得經改質之乙二醇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

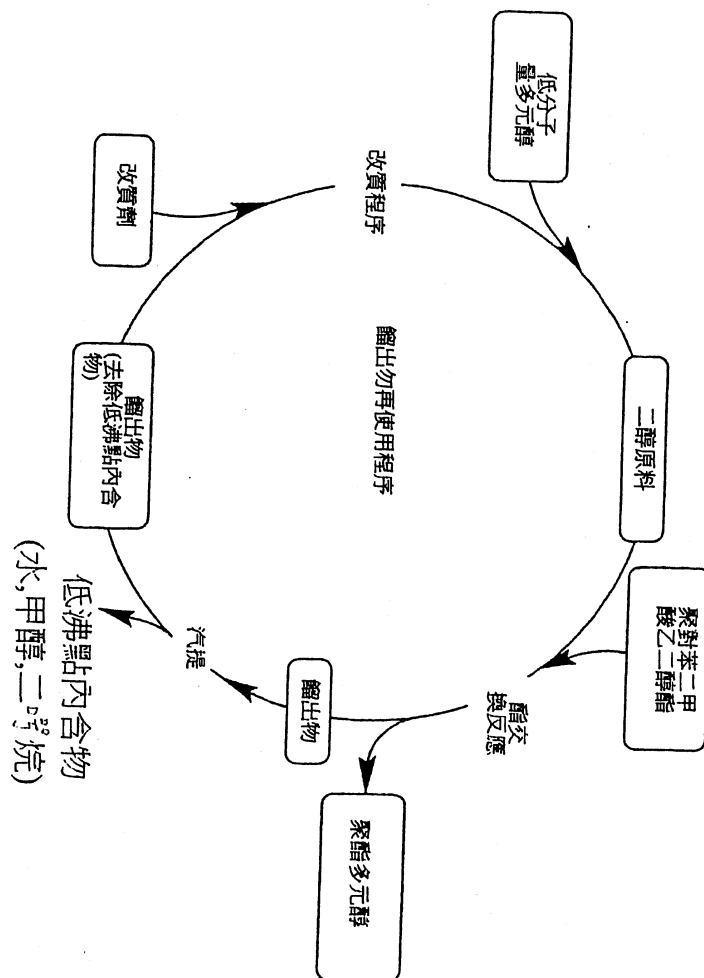
訂

線

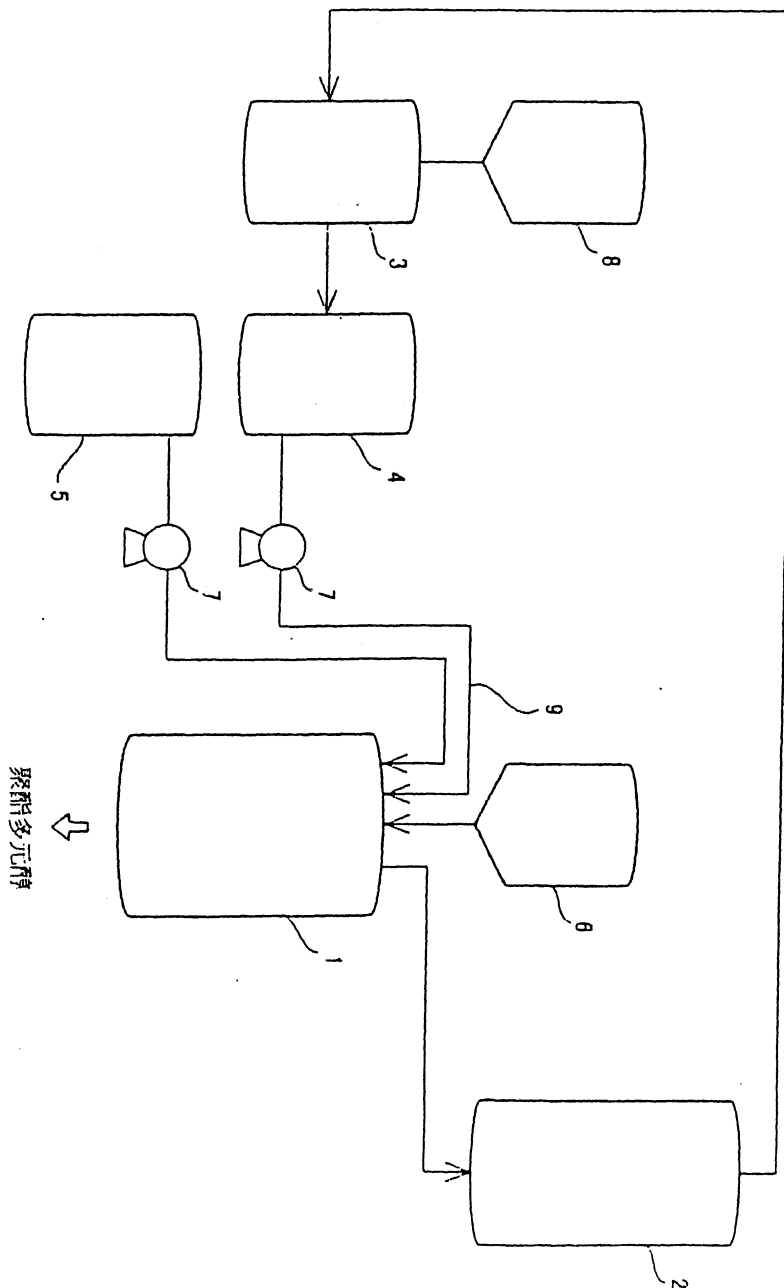
公告本

96.9.14

補充



第1圖



第2圖