



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200940580 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：097143980

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 11 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C08G18/10 (2006.01)

C08G18/76 (2006.01)

C08G18/42 (2006.01)

C08G18/48 (2006.01)

C08J9/08 (2006.01)

C08G101/00 (2006.01)

(30)優先權：2007/11/17 德國

10 2007 054 983.2

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)

德國

(72)發明人：克勞斯 詹斯 KRAUSE, JENS (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 31 頁

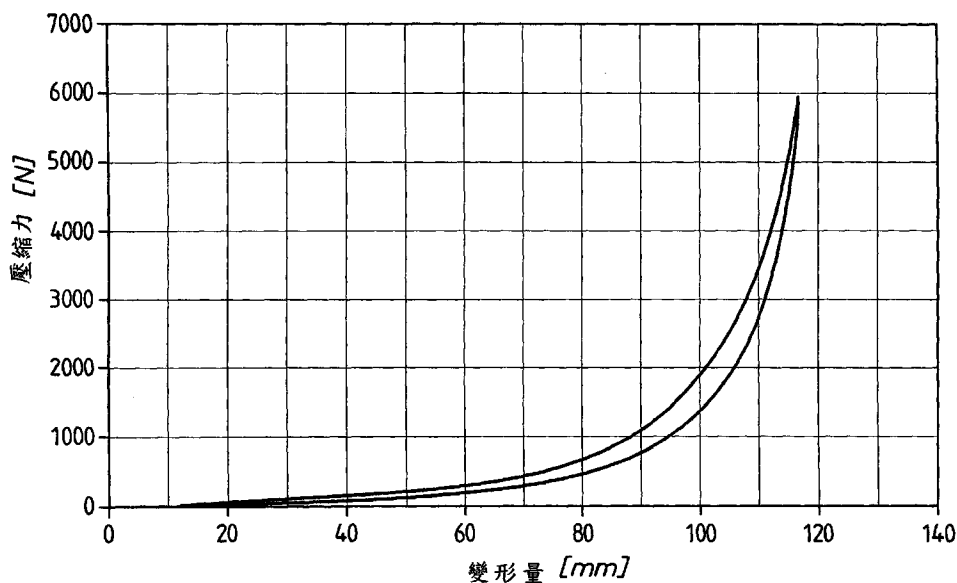
(54)名稱

由貯存穩定之 1,5-萘二異氰酸酯 (NDI) 預聚物製造多孔聚氨酯 (PUR) 澆鑄型彈性體的方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF CELLULAR POLYURETHANE (PUR) CASTING ELASTOMERS FROM STORAGE-STABLE 1,5-NAPHTHALENE DIISOCYANATE (NDI) PREPOLYMERS

(57)摘要

本發明係關於基於 1,5-萘二異氰酸酯 (NDI) 預聚物製造多孔聚氨酯 (PUR) 澆鑄彈性體及模造物品的方法。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200940580 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：097143980

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 11 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C08G18/10 (2006.01)

C08G18/76 (2006.01)

C08G18/42 (2006.01)

C08G18/48 (2006.01)

C08J9/08 (2006.01)

C08G101/00 (2006.01)

(30)優先權：2007/11/17 德國

10 2007 054 983.2

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：克勞斯 詹斯 KRAUSE, JENS (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 31 頁

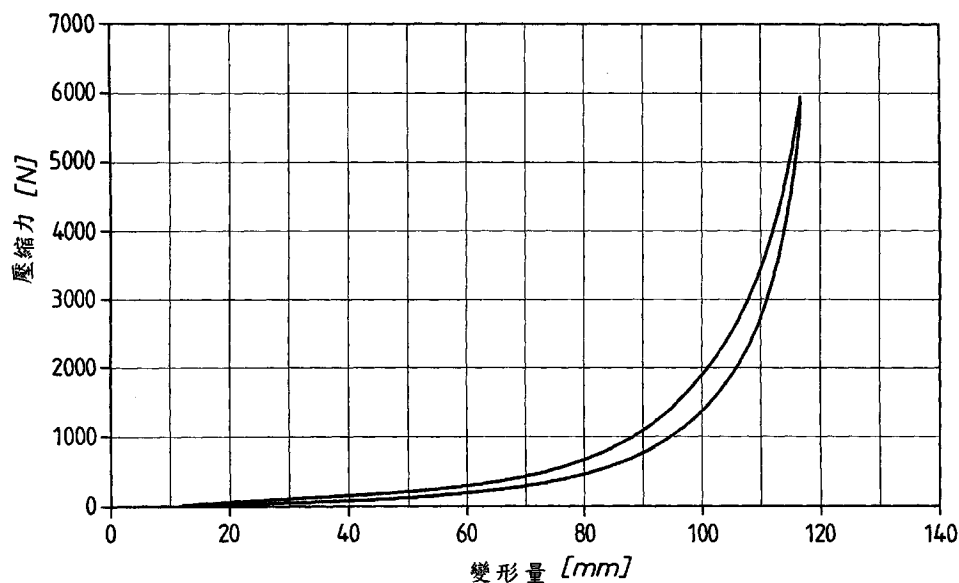
(54)名稱

由貯存穩定之 1,5-萘二異氰酸酯 (NDI) 預聚物製造多孔聚氨酯 (PUR) 澆鑄型彈性體的方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF CELLULAR POLYURETHANE (PUR) CASTING ELASTOMERS FROM STORAGE-STABLE 1,5-NAPHTHALENEDIISOCYANATE (NDI) PREPOLYMERS

(57)摘要

本發明係關於基於 1,5-萘二異氰酸酯(NDI)預聚物製造多孔聚氨酯(PUR)澆鑄彈性體及模造物品的方法。



六、發明說明：

【相關申請案】

本申請案主張 2007 年 11 月 17 所申請之德國專利申請案 10 2007 054 983.2 為優先權母案，將其所有有用用途的全部內容包
5 含於此作為參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於基於 1,5-萘二異氰酸酯(NDI)預聚物製造多孔
聚氨酯(PUR)澆鑄彈性體及模造物品的方法。

10

【先前技術】

多孔性例如微多孔性聚異氰酸酯聚合加成物(通常為聚氨酯
(PUR)及/或聚異氰酸酯)可藉由異氰酸酯與對異氰酸酯具有反應
性的化合物的反應所獲得，且其製造方法通常為已知的。此些
5 產物的特殊形式為多孔性尤其是微多孔性聚氨酯彈性體，其與
傳統聚氨酯泡沫型材料之不同處在於：其 300 至 600 kg/m³ 實質
較高的密度、其特殊的物理性質、及藉此所呈現的應用可能性
(Günter Oertel, 3rd Newly Revised Edition, Becker/Braun Kunststoff
Handbuch 7, Hanser Verlag, pp. 378 至 381(Chapter 7.3.3.2)及
20 p.428)。此類聚氨酯彈性體例如係用來作為減振與減衝擊元件，
尤其用於車輛製造。在由吸震器、平線圈彈簧與彈性體彈簧所
構成所構成的總吸震構件中，自聚氨酯彈性體所製造出的彈性
與韌性元件會滑至車輛中之吸震器的活塞桿上。最重要的要件

之一為，達到良好的動態機械與靜態機械特性，例如傑出的伸張強度、伸長性、抗破裂傳播性及壓縮變形，因此聚氨酯彈性體可儘量長期地滿足被加至於減震元件上的高機械要求。多孔性聚異氰酸酯聚合加成產物係以澆鑄模造方式製造。為了滿足極高動態與機械要求，基於 1,5-NDI 的多孔性聚氨酯彈性體已被製造了數年(DE-A 29 40 856)。已知方法的缺點在於，基於 1,5-NDI 的預聚物僅具有有限的儲存穩定性。因此，此類預聚物無法被儲存，且必須現場備製而被直接轉變為彈性體。

獨佔存在之市售之基於 NDI 的 PURs 為非儲存穩定的預聚物(DE-A 195 34 163)。例如，可買到的片狀或薄片型 NDI 需要較複雜之連續計量供給的固體，以確保獲得具有固定 NCO 值與固定組成的連續生產的 NCO 預聚物。又，自 NDI 發生昇華的較高可能性所產生的工作健康與安全考量，需要較高的技術成本。避免此問題的一種方式為，使用預先備製的 NDI 預聚物，其應具有均質結構。自 NDI 預聚物的族群中，只有具有充分儲存穩定性者可被使用。傳統的 NDI 預聚物如大規模用來製造 NDI 澆鑄彈性體者的特徵在於下列事實：在儲存條件下例如在溫度低於 50 °C 下，未反應的單體 NDI 因為其低溶解度與高熔點而沈澱。然而，簡易地將溫度加熱至高於 NDI 的熔點(127 °C)係由於下列原因而無法滿足要求。與熔融程序相關的高溫應力會導致二次反應且最終會導致 NCO 特徵數下降，此係與黏度增加相關聯，結果使得簡單的加工變得不可能或是極為複雜。在此情況下的問題尤其是在於下列事實：NCO 基團對 Zerewitinoff-活性氫原子(「NCO 特徵數」)變動極顯著而導致不均勻的化合物。

尤其是利用具有低NCO含量的NDI預聚物(2.5至6重量%NCO)時，雖然可包含PU彈性體的技術相關硬度範圍，但任何的變異皆會對特徵數產生極顯著的影響，因此最終會對處理特性與材料特性產生影響。在高溫例如高於120 °C下儲存NDI預聚物，
5 由於在此些條件下雖然可避免自由單體NDI結晶析出，但二次反應會導致黏度快速增加且澆鑄彈性體的特性會因此激烈地惡化。

● 傳統儲存不穩定之NDI預聚物的上述問題為處理建議及文獻內容的背景，處理建議說明了鏈延長反應應在NDI預聚物製造後的30分鐘內進行，文獻內容指出了對NDI預聚物的儲存穩定性的一般質疑：因而，在「Solid Polyurethane Elastomers, P. Wright and A.P.C.Cummings, Maclaren and Sons, London 1969, pp. 104 ff. in Chapter 6.2.」中敘述：
10

「6.2.1 不穩定的預聚物系統(Vulkollan)(Vulkollan®; 基於
15 自Bayer MaterialScience AG之萘二異氰酸酯(NDI)之澆鑄彈性體的商品名)。

● Vulkollan係以預聚物路徑所製造，即使預聚物為無儲存性且必須在短時間內進行更進一步的反應。由於以此方式形成的預聚物可能會發生更進一步的非期望副反應，因此較不穩定。
20 為了降低此類副反應發生的機率，處理中的下一階段即鏈延長應儘快進行且最慢亦應於30分鐘內進行。」

【發明內容】

因此，本發明之目的為，提供多孔性 PUR 澆鑄彈性體及澆鑄模造物品，其具有較佳的 CS (compression set, 壓縮變形率) 及 NDI 澆鑄彈性體的已知優異材料特性；本發明亦發展出其製造用之技術優異的可施行方法。

- 5 本發明人驚訝地發現，基於 NDI 的多孔 PUR 澆鑄彈性體可藉著使特殊、具儲存穩定性的 NDI 系 NCO 預聚物與交聯劑反應而製造。

● 本發明之一實施例為多孔性聚氨酯澆鑄彈性體的製造方法，其包含下列步驟：

- 10 A) 在自 80 °C 至 240 °C 的溫度範圍下，使 1,5-萘二異氰酸酯(NDI)與多元醇及選擇性存在的輔助物質與添加物連續地或非連續地反應，以形成 NCO 含量落在自 2.5 至 6 重量%內且 100 °C 下測出之黏度低於 5000 mPas 的儲存穩定 NCO 預聚物，其中該多元醇具有落在自
15 850 至 3000 g/mole 之範圍內的數均分子量、在 75 °C 下量出小於 1500 mPas 的黏度、及落在自 1.95 至 2.15 之範圍內的官能基，且該多元醇係選自由聚酯多元醇、聚-ε 己內酯-多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇及 α-氫-ω-羥基-聚(氧四亞甲基)多元醇所構成之族群，NCO 基團比 OH 基團之比例係自 1.55:1 至 2.35:1
20 的比例；

B) 冷卻該反應俾使滯留時間符合下列情況：

- i) 自該反應終結溫度至 130 °C 之溫度範圍下的持續

時間不超過 0.5 小時；

ii) 自該反應終結溫度至 110 °C 之溫度範圍下的持續時間不超過 1.5 小時；

iii) 自該反應終結溫度至 90 °C 之溫度範圍下的持續時間不超過 7.5 小時；以及

iv) 自該反應終結溫度至 70 °C 之溫度範圍下的持續時間不超過 72 小時；

其中在該反應後仍存在的未反應 NDI 並未被移除；

C) 選擇性地在包含異氰酸酯基團之其他化合物的混合物中，混合該儲存穩定 NCO 預聚物與多元醇成分 b) 以形成混合物，其中該多元醇成分 b) 包含：

b1) 對異氰酸酯具有反應性之化合物，

b2) 水，

b3) 乳化劑，

b4) 催化劑，及

b5) 選擇性的輔助物質及/或添加物；

D) 在一模具中澆鑄或噴灑該混合物；

E) 關閉該模具，其中該混合物形成一硬化的澆鑄彈性體；

F) 自該模具取出該硬化的澆鑄彈性體。

本發明之更另一實施例為自下列者所獲得的多孔性聚氨酯澆鑄物：

a1) 儲存穩定之 NCO 預聚物，其選擇性地在具有包含異氰酸酯基團之其他化合物的混合物中；

a2) 多元醇成分，包含：

b1) 對異氰酸酯具有反應性之化合物；

b2) 水；

b3) 乳化劑；

b4) 催化劑；及

b5) 選擇性的輔助物質及/或添加物；

其中該多孔性聚氨酯澆鑄物具有在 40% 形變下在 80 °C 下 22 小時及 23 °C 2 小時後所量測之小於 10% 的 CS。

本發明之更另一實施例為載具減震元件，其包含上述方法所製造之聚氨酯澆鑄彈性體。

本發明之另一實施例為上述之載具減震元件，其中該載具為汽車。

本發明之另一實施例為上述之載具減震元件，其中該減震元件係選自於下列者所構成之族群：輔助彈簧、緩衝件、橫向連結軸承、後軸副車架軸承、穩定器軸承、縱向支撐軸承、前支撐支柱(front strut support)、懸架上支座(strut top mount)、減震器支撐軸承、三角橫臂之軸承。

本發明之另一實施例為緊急緣置式(rim-mounted)輪圈，其包含利用上述方法所製造之聚氨酯澆鑄彈性體。

本發明之另一實施例為捲狀物(roll)、輪圈及滾輪(roller)之

塗膜，其包含利用上述方法所製造之聚氨酯澆鑄彈性體。

【實施方式】

5 本發明提供一種多孔性聚氨酯澆鑄彈性體的製造方法，其中：

a) 儲存穩定之 1,5-萘二異氰酸酯(NDI)預聚物，其選擇性地在具有包含異氰酸酯基團之其他化合物的混合物中與多元醇 b) 混合，該多元醇 b) 係由下列者所構成：

b1) 對異氰酸酯具有反應性之化合物，

10 b2) 水，

b3) 乳化劑，

b4) 催化劑，

b5) 選擇性的輔助物質及/或添加物，

15 且該混合物被澆鑄或射出至一模具中；關閉該模具；硬化(固化)該混合物；及自該模具中取出該硬化模造部件。

基於 1,5-萘二異氰酸酯(NDI)之儲存穩定 NCO 預聚物為具有下列性質者：NCO 預聚物含量係自 2.5 至 6 重量%；100 °C 下測出之黏度低於 5000 mPas，此 NCO 預聚物係藉由下列者之反應而連續或批次製造出：

20 A) 1,5-萘二異氰酸酯(NDI)，與

B) 多元醇，其具有 850 至 3000 g/mole，較佳地為 900 至 3000 g/mole，尤其較佳地為 1000 至 3000 g/mole 之數

均分子量，75 °C 下測出之黏度低於 1500 mPas，及落在自 1.95 至 2.15 之範圍內的官能基，且該多元醇係選自由聚酯多元醇、聚- ϵ -己內酯-多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇及 α -氫- ω -羥基-聚(氧四亞甲基)多元醇所構成之族群，NCO 基團比 OH 基團之比例係自 1.55:1 至 2.35:1 的比例，較佳地自 1.60:1 至 2.15:1 的比例，尤其較佳地自 1.70:1 至 2.00:1 的比例，

C) 其中可使用輔助物質及添加物，

以及在反應後快速地冷卻至前述冷卻範圍。

根據先前技術之 B)項下的聚酯多元醇通常藉由下列方式所製造：一或多種聚羧酸(可能是聚羧酸衍生物)與過多莫耳的短鏈多元醇(可能是多元醇混合物)的聚縮合，其中亦可使用接合催化劑。典型的短鏈多元醇為具有 2 至 12 個碳的伸烷基二醇。聚- ϵ -己內酯-多元醇係藉由下列方式所獲得：利用包含水之佔主導地位的二官能基起始分子進行 ϵ -己內酯的開環聚合反應。聚碳酸酯多元醇為包含羥基終端基團及平均至少三個碳酸基團的化合物，其係藉由熟知此項技藝者所熟知的合成路徑所獲得，例如，藉由光氣、二苯基碳酸酯或二甲基碳酸酯與具有 2 至 12 較佳地具有 4 至 12 個碳原子的至少一伸烷基二醇的聚縮合反應所獲得。聚醚多元醇最主要為聚環氧丙烷或聚環氧丙烷/共-環氧乙烷與二官能基起始化合物聚合而成，其例如係藉由鹼金屬氫氧化物或雙金屬錯合物的催化作用所獲得。 α -氫- ω -羥基-聚(氧四亞甲基)多元醇係由四氫呋喃在高度酸性催化劑的協助下的開環聚合反應所獲得。多元醇通常為酸穩定的。

NDI 預聚物的製造係將多元醇加熱至 80 至 150 °C 的溫度並與 NDI 攪拌。預聚物形成的實際起始溫度係取決於批次的尺寸及反應器類型，且其係以預先實驗所決定俾使反應的放熱結果即溫度最大值到達足以熔化反應混合物中所使用的 NDI 並獲得澄清的均質熔融物。當使用 1,5-NDI 時，必要的溫度最大值約自 120 ° 至 135 °C 的範圍，尤其較佳地為 125 ° 至 130 °C 的範圍。在獲得澄清的均質熔融物(反應終結)後，所得之 NCO 預聚物可直接被進一步地反應，或為了接下來更進一步的工作目的可有利地被快速冷卻至 70 °C 以下、維持在儲存器或傳送容器中、接著儲存於室溫下以利進一步的使用。快速地冷卻(自反應終結時之溫度)至 70 °C 以下表示其與下列處理相關：

- i) 自該反應終結溫度上至 130 °C 之溫度範圍下的最大滯留時間為 0.5 小時，且
- ii) 自該反應終結溫度上至 110 °C 之溫度範圍下的最大滯留時間為 1.5 小時，且
- iii) 自該反應終結溫度至 90 °C 之溫度範圍下的最大滯留時間為 7.5 小時，且
- iv) 自該反應終結溫度上至 70 °C 之溫度範圍下的最大滯留時間不超過 72 小時。

明顯地，上述的時間與溫度在技術上較易使較少量的 NCO 預聚物快速冷卻。在實驗室的規模下即上至 10 kg 規模的量下，使用空氣或可使用液態介質如水或油浴進行冷卻便足以滿足此目的；但在工業級的規模下即例如 100 kg 或 5 噸量的實例下，

適合使用有效的熱交換系統及一般而言較省成本的變化型式：將熱反應產物排放至較舊且已冷卻的材料中並同時強力地攪拌或泵抽。在此情況下，已冷卻的材料係被容納於攪拌皿中，且其溫度係根據新材料對舊材料之材料量比而加以選擇，俾使排放步驟終結後混合物的溫度至高為 100 °C。就排放程序本身而言，其施行方式必須要能夠觀察舊與新產物之所有部分之與冷卻速率相關的所有邊界條件。接著，若有必要則藉著冷卻容器，將已冷卻至至高 100 °C 之藉此獲得的舊與新產物的混合物進一步冷卻至低於 70 °C 的溫度。在此處理階段中，填充儲存容器相關的程序係如此平行進行而使得：一方面在排放容器中於特定溫度下維持著充足的產物，能夠將下一批次的部分冷卻至上述溫度，且另一方面將總溫度應力最小化。

然而為了產生較大的量，通常較期望(意即，較容易與較符合成本)在反應容器中非以批次方式生產，而是藉由反應擠出設備以連續方式生產。

因此，處理的更進一步變化型式涉及了：在反應擠出設備中以連續方式製造儲存穩定之 NCO 預聚物的方法。多元醇與 NDI 的反應混合物在擠出設備的第一區域中被加熱至至少 180 °C 上至最高 240 °C 的溫度，在擠出設備的接續區域中藉由冷卻方式將反應混合物快速地冷卻至較佳地低於 100 °C 尤其較佳地低於 80 °C 的溫度且同時施加減壓以達到顯著的排氣。將獲得的熔融物加至充滿了惰性氣體的容器中以加以儲存。當使用變化形式之擠出設備時，通常會將抗老化劑添加至多元醇混合物中。

當使用反應擠出設備時，藉著適當地調整獨立加熱與冷卻

區域中的溫度及產率，應當可較容易地維持上述針對冷卻方法所定義的維持條件。

用來製造 NCO 預聚物的多元醇在被使用前，較佳地被儲存在高溫下的儲存容器中。如此，已證明了將聚酯多元醇儲存在自 100 °C 至 140 °C 的溫度範圍內以及將聚醚多元醇儲存在自 80 °C 至 120 °C 的溫度範圍內是有利的。

儲存穩定的 NDI 預聚物更具有下列優點：在轉換反應後仍存在尚未反應的 NDI，且未反應的 NDI 相較於預聚物係以高於 0.3 重量%及低於 5 重量%的量存在。

因此儲存穩定的 NDI 預聚物係單獨備製，且在其製造後可被使用上至 6 個月。儲存穩定的 NDI 預聚物並未表現出 NCO 含量的任何大幅改變，且在此期間內自由、未反應的 1,5-NDI 並未沈澱。

澆鑄彈性體(模造部件)係有利地於 NCO:OH 比例自 0.85 至 1.20 的範圍下進行製造，其中已加熱之起始成分係以期望形成密度的對應量被較佳地加入密閉的模具中混合。模具的內壁表面溫度係自 75 °C 至 90 °C。在 10 至 60 分鐘後模造部件硬化，接著可被取出。通常會計算被添加至模具之混合物的量，俾使所得的模造物本體具有上述密度。通常，在 30 °C 至 110 °C 的溫度下將起始成分添加至模具。密實(packing)的程度係介於 1.1 至 8，較佳地介於 2 至 6。多孔性彈性體通常係在開放較佳為封閉的模具中以低壓模造技術或尤其以反應射出成形技術(RIM)所製造。

反應射出成形技術係敘述於例如：H. Piechota and H. Röhr in “Integralschaumstoffe”, Carl Hanser-Verlag, Munich, Vienna 1975; D.J. Prepelka and J.L. Wharton in Journal of Cellular Plastics, March/April 1975, pp. 87 to 98 and U. Knipp in Journal of Cellular
5 Plastics, March/April 1973, pp. 76-84。

可將添加物添加至多元醇及預聚物中，添加物例如為蓖麻油或碳二醯亞胺(例如來自 Rheinchemie 作為水解保護劑的 stabaxol®、2,2',6,6'-四異丙基二苯基碳二醯亞胺為已知實例)。水、乳化劑、催化劑及/或輔助物質及/或添加物以及多元醇通常
10 一起構成多元醇成分。

為了改善自模具的取出，通常會對模具提供外部脫模劑，例如臘系或矽樹脂系的化合物或水性皂類溶液。自模具所取出之模造物品通常會在 70 °C 至 120 °C 的溫度下被加熱 1 至 48 個小時。

15 本發明亦提供可自下列者所獲得之多孔性聚氨酯澆鑄彈性體及模造物品：

a) 儲存穩定之 NCO 預聚物，其選擇性地在具有包含異氰酸酯基團之其他化合物的混合物中，

b) 多元醇成分，由下列者所構成：

- 20 b1) 對異氰酸酯具有反應性之化合物，
 b2) 水，
 b3) 乳化劑，
 b4) 催化劑，及

b5) 選擇性的輔助物質及/或添加物，

其中 $CS < 10\%$ (在 80°C 下 22 小時及 23°C 2 小時下 40% 形變情況下所量測)。

該起始成分可包含下列者：

- 5 除了 1,5-NDI-預聚物外，可使用通常已知的(環)脂族及/或芳香族聚異氰酸酯來作為更進一步的異氰酸酯。尤其適合的為：芳香族二異氰酸酯，較佳地為 2,2'-、2,4'-及/或 4,4'-二苯基
- 甲烷二異氰酸酯(MDI)、2,4-及/或 2,6-甲苯二異氰酸酯(TDI)、3,3'-二甲基-二苯基二異氰酸酯(TODI)、1,2-二苯基乙烷二異
- 10 酸酯、對苯二異氰酸酯(PPDI)，及/或(環)脂族異氰酸酯例如 1,6-六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、1-異氰酸基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸基甲基環己烷，及/或聚異氰酸酯例如聚苯基聚亞甲基聚異氰酸酯。異氰酸酯可以純化合物、混合物及/或改質物的形式使用，
- 例如，以脲二酮、異氰酸酯、脲基甲酸酯或縮二脲的形式使用，
- 15 較佳地以包含氨酯與異氰酸酯基團的反應產生的形式及
- 1,5-NDI-預聚物與各種異氰酸酯預聚物的形式。較佳地使用，選擇性改質的 2,2'-、2,4'-及/或 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、2,4-及/或 2,6-甲苯二異氰酸酯(TDI)及/或此些異氰酸酯的混合物。

- 20 使用分子量低於 500、較佳地自 60 至 499 的低分子量鏈延長劑及/或交聯劑作為成分 b)，例如，自包含二元及/或三元醇類、二元至四元之聚氧伸烷基多元醇及烷基聚代之芳香族二亞胺或上述鏈延長劑及/或交聯劑中之至少兩者的混合物。例如，

可使用下列者作為(b1)：具有 2 至 12 個碳原子較佳地具有 2、4 或 6 個碳原子的烷烴二醇，例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇而較佳地為 1,4-丁二醇；具有 4 至 8 個碳原子的二伸烷甘醇，例如二伸乙甘醇及二伸丙甘醇；及/或二元至四元之聚氧伸烷多元醇。然而，亦適合的為下列者：通常具有不超過 12 個碳原子之支鏈及/或未飽和的烷烴二醇，例如 1,2-丙二醇、2-甲基-、2,2-二甲基-丙二醇-1,3、2-丁基-2-乙基丙二醇-1,3、丁烯-2-二醇-1,4 及丁炔-2-二醇-1,4；對苯二甲酸與包含 2 至 4 個碳原子之乙二醇的二酯，例如對苯二甲酸雙-伸乙甘醇或丁二醇-1,4；對苯二酚或間苯二酚之羥烷基醚，例如 1,4-二-(b-羥乙基)-對苯二酚或 1,3-二(b-羥乙基)-間苯二酚；具有 2 至 12 個碳原子的烷醇胺，例如乙醇胺、2-氨基丙醇及 3-氨基-2,2-二甲基丙醇；N-烷基二烷醇胺，例如 N-甲基二乙醇胺及 N-乙基二乙醇胺。例如，可使用來作為更高官能基的交聯劑(b1)的為：上述的三元及更高多元醇例如甘油、三羥甲基丙烷、異戊四醇及三羥基環己烷，及三烷醇胺如三乙醇胺。下列者可用來作為鏈延長劑：分子量較佳地介於 122 至 400 間之烷基取代的芳香族聚胺，尤其是一級芳香二胺，其在氨基團之正-位置具有至少一烷基取代物而藉由立體障礙降低氨基團的反應性且其在室溫下為液態。為了製造根據本發明之模造物品，可使用在技術上易取得之：1,3,5-三乙基-2,4-苯二胺、1-甲基-3,5-二乙基-2,4-苯二胺、1-甲基-3,5-二乙基-2,4-與-2,6-苯二胺的混合物(所謂的 DETDA)；在烷基自由基中具有 1 至 4 個碳原子之 3,3'-二-或 3,3',5,5'-四烷基取代之 4,4'-二氨基二苯基甲烷的同分異構混合物，尤其是包含鏈結形式之

甲基、乙基與異丙基自由基的 3,3',5,5'-四烷基取代之 4,4'-二氨基二苯基甲烷以及上述四烷基取代之 4,4'-二氨基二苯基甲烷與 DETDA 的混合物。為了達到特殊的機械性質，亦可權宜地使用烷基取代之芳香聚胺與上述低分子量多元醇類較佳地為二元及/或三元醇類或二伸烷甘醇的混合物。然而，較佳地不使用任何芳香二胺。因此，較佳地在無芳香二胺的情況下進行根據本發明之產物的製造。

除了上述化合物(b1)外，在製造 NDI 預聚物時尤其是僅使用一部分之必要或期望的多元醇量時(被稱為「多元醇分割」)，可使用具有 2 至 3 個官能基且較佳的分子量為 60 至 6000 更較佳的分子量為 500 至 6000 且尤其較佳的分子量為 800 至 3500 的聚醚多元醇、聚酯多元醇及/或含羥基的聚碳酸酯。適合的聚酯多元醇可例如自具有 2 至 12 個碳原子的二羧酸與二元醇類所製造。例如，適合的二羧酸為：脂肪二羧酸如琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸與癸二酸；芳香二羧酸如酞酸、異酞酸與對酞酸。二羧酸可單獨或混合使用。為了製造聚酯多元醇，可有利地使用對應的羧酸衍生物如在醇自由基中具有 1 至 4 個碳原子的羧酸酯、羧酸酐或羧酸的氯化物。二元醇類的實例為具有 2 至 16 個碳原子較佳地具有 2 至 6 個碳原子的乙二醇，例如伸乙二醇、二伸乙二醇、丁二醇-1,4、戊二醇-1,5、己二醇-1,6、癸二醇-1,10、2-甲基丙烷-1,3-二醇、2,2-二甲基丙二醇-1,3、丙二醇-1,3 及二伸丙二醇。根據二元醇類的期望特性，其可單獨使用或選擇性地與其他者一起作為混合物使用。較佳地使用下列者來作為聚酯多元醇：聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸 1,4-丁二醇

酯、聚己二酸乙二醇-丁二醇酯、聚己二酸 1,6-己二醇新戊二醇酯、聚己二酸 1,6-己二醇-1,4-丁二醇酯、聚己二酸 2-甲基-1,3-丙二醇-1,4-丁二醇酯及/或聚己內酯。適合的含酯基團聚氧伸烷基二醇(基本上的為聚氧四亞甲基二醇)為有機、較佳為脂肪二羧酸的聚縮合物，尤其是己二酸與數均分子量介於 162 至 600 之聚氧亞甲基二醇與選擇性之脂肪族二醇尤其是丁二醇-1,4 的聚縮合物。適合的含酯基團聚氧四亞甲基二醇為與 ϵ -己內酯之聚縮合反應所形成之類似者。適合的含碳酸酯基團之聚氧伸烷基二醇(基本上的為聚氧四亞甲基二醇)為此些與具有烷基或芳基之碳酸酯或光氣的聚縮合物。實例係顯示於 DE-A 19535 48 771，第 6 頁，26 至 59 行。

可用來作為乳化劑(b3)的實例為：磺酸化之脂肪酸及更進一步習知的乳化劑，例如脂肪酸之聚乙二醇酯、烷基芳基聚乙二醇醚、脂肪酸之烷氧化物，較佳地為聚乙二醇酯、聚丙二醇酯、聚伸乙基聚伸丙基二醇酯、亞油酸之乙氧化物及/或丙氧化物、亞麻酸、油酸、花生四烯酸，尤其較佳是油酸乙氧化物。或者亦可使用聚矽氧烷。類似地較佳的為脂肪酸與胺的鹽類例如油酸二乙胺、硬脂酸二乙醇胺、蓖麻油酸二乙醇胺，磺酸的鹽類例如十二基苯二磺酸或二萘甲烷二磺酸的鹼金屬或銨鹽。

可較佳地使用磺酸化的脂肪酸來作為水性溶液，例如作為 50% 的溶液。典型的已知產品為來自 Pheinchemie 作為非水性乳化劑的添加物 SV 與 SM 及來自 Rheinchemie 的添加劑 WM。

在水的存在下進行多孔性 PUR 澆鑄彈性體的製造處理。水具有下列兩種功能：作為尿素基團形成有關之交聯劑，及因與

異氰酸酯基團反應而作為二氧化碳形成有關的發泡劑。相對於成分(b)的重量，通常可使用之水的量為 0.01 至 5 重量%，較佳地為 0.3 至 3.0 重量%。水可被完全使用或以磺酸化脂肪酸之水性溶液的形式被部分使用。

- 5 催化劑(b4)可單獨添加或與其他者混合添加。較佳者為：有機金屬化合物如有機羧酸之錫(II)鹽例如二辛酸錫(II)、二月桂酸錫(II)、二乙酸二丁基錫與二月桂酸二丁基錫；四級胺如四甲基乙二胺、N-甲基嗎啉、二乙基苄基胺、三乙基胺、二甲基環己基胺、二氮雜二環辛烷、N,N'-二甲基哌嗪、N-甲基,N'-(4-N-二
- 10 甲基氨基)丁基哌嗪、N,N,N',N'',N'''-五甲基二伸乙基三胺等。亦適合的催化物為：脘類，如 2,3-二甲基-3,4,5,6-四氫嘧啶；三-(二烷基氨基烷基)-s-六氫三吡嗪尤其是三-(N,N-二甲基氨基丙基)-s-六氫三吡嗪；四烷基銨氫氧化物，如氫氧化四甲基銨；鹼金屬之氫氧化物如氫氧化鈉；及鹼金屬之醇化物如甲醇鈉與異
- 15 丙醇鉀；及具有 10 至 20 個碳原子與選擇性之支鏈 OH 基團的長鏈脂肪酸的鹼金屬鹽。根據欲調整的反應性，所用之催化劑(b4)的量為成分(a)的 0.001 至 0.5 重量%。

- 在製造根據本發明之澆鑄彈性體時可使用輔助物質及添加物(b5)。此類輔助物質及添加物包含例如通常習知的表面活性物質、水解保護劑、填充劑、抗氧化劑、孔洞調整劑、防火劑及
- 20 著色劑。適合的表面活性物質為能夠協助起始物質均質化的化合物，且其亦適合用以調整孔洞結構。更可使用泡沫穩定劑例如乙氧基化之烷基酚、乙氧基化之脂肪醇、石蠟油、蓖麻油或蓖麻油酸酯、磺酸化之蓖麻油與磨碎的種子油，及孔洞調整劑

如石蠟及脂肪醇。若成分(b)為 100 重量份，則使用之表面活性物質的量通常為 0.01 至 5 重量份。

根據本發明之多孔性 PUR 澆鑄彈性體(亦被稱為模造物品)被用作為：載具結構如汽車結構中的減震元件，例如輔助彈簧、
5 緩衝件、橫向連結軸承、後軸副車架軸承、穩定器軸承、縱向支撐軸承、前支撐支柱(front strut support)、懸架上支座(strut top mount)、減震器支撐軸承、三角橫臂之軸承；緊急緣置式(rim-mounted)輪圈，例如若輪胎受損時，緊急緣置式輪圈允許車輛在多孔彈性體上行進，意即仍能駕駛車輛。澆鑄彈性體及
10 模造物品亦可被用來作為捲狀物(roll)、輪圈及滾輪(roller)之塗膜/覆膜。

利用下列實例的協助，將更詳細地說明本發明。

上述提及之所有文獻的所有內容將被包含於此以作為所有有用用途的參考。

15 雖然顯示及敘述了實施本發明的某些特定結構，但熟知此項技藝者應瞭解，在不脫離本發明根本之概念的精神與範圍的情況下，可對部件作各種修改與重置，且本發明並不限於本文所示與所述之特定形式。

20 [實施例]

使用之起始化合物

Capa 1:以新戊二醇起始之聚- ϵ -己內酯，其具有 79 mg KOH/g 的羥基數。

來自 Bayer MaterialScience AG 之 Desmodur®15(萘二異氰酸酯)

5 Vulkollan®2001 KS(乙 烯-丁 烯 己 二 酸 酯，OH 數 55 mg KOH/g)

實例 1:基於 Capa 1 製造 NDI 系之儲存穩定 NCO 預聚物

將 100 重量份的聚- ϵ -己內酯脫水，聚- ϵ -己內酯係以新戊二
10 醇起始且具有 79 mg KOH/g 的 OH 數；並與 28.75 重量份的 Desmodur®15 在 127 °C 下攪拌。在 11 分鐘後反應溫度上升至 139 °C。在 10 分鐘內將反應混合物冷卻至 65 °C。NCO 含量為 4.14 重量%；在 65 °C 下 24 小時後，NCO 含量為 4.08%。預聚物(在 100 °C 下黏度為 1650 mPas)被儲存於室溫下。

15

實例 2:自 NDI 系之儲存穩定 NCO 預聚物製造多孔性澆鑄 彈性體

將室溫下儲存了 45 天之來自實例 1 之 114.4 重量份的 NCO 預聚物加熱至 100 °C 並與 1.2 重量份的蓖麻油混合(混合物 A)。

20 混合物 B 係由下列者所構成：10 重量份之 Vulkollan®2001 KS、1.65 重量份的添加物 SV(脂肪酸磺酸化物的 50%水性溶液，可自 Rheinchemie 獲得)、及 0.02 重量份之環己基二甲基胺。

在低壓設備中於 1800 r.p.m.下混合 100 重量份的混合物

A(ca. 90 °C)與 10.09 重量份之混合物 B(ca. 45 °C)，接著將其倒入封閉的模具中，接下來自模具取出。處理的條件與量測結果係如表 1 中所示。

5 表 1：

混合物(A)[重量份]	100	
混合物(B)[重量份]	10.09	
模造物品		
密度	500	Kg/m ³
在多久後自模具取出	50	Min
模造溫度	90	°C
後加熱溫度	110	°C
後加熱時間	16	H
機械特性		
基於 DIN EN ISO 1856，CS 72h/23 °C 40%形變	1.6	%
基於 DIN EN ISO 1856，CS 22h/80 °C+2h/23 °C 40%形變	4.6	%
拉伸強度 DIN EN ISO 1798	3.79	MPa
斷裂時的伸長 DIN EN ISO 1798	409	%
變形量	6	%

令人訝異的是，壓縮變形(CS)極低，這表示根據本發明之模造物品亦可在高溫下使用。

在 80 °C 下的壓縮變形量測：

預先壓縮 40% 的測試體被儲存在 80 °C 下 22 個小時，接著在預壓縮狀態下以 23 °C 冷卻 2 小時(在 DIN EN ISO 1798 的變形中，使用 18 mm 高的間隔件及具有 40x40 mm² 基底表面積與 5 30±1 mm 高度的測試體)。

動力與機械特性的量測：

在力變形曲線的協助下研究上述測試體的動力與機械特性。為此，在造成 75% 形變的最大力道(在彈簧的作用下)下將模造物品壓縮與放鬆三次。壓縮速率為 40 mm/min。在三次循環中記錄特性線。此得到了彈簧特性 1(見圖 1；第一靜態實驗)。

接著進行動態測試。為此，將模造物品壓縮 65% 並放鬆 400,000 次(改變負載)。頻率為 2 Hz。在完成測試後，記錄彈簧特性 2(見圖 2；第二靜態實驗；施行方式類似於利用相同夾持高度與三次循環的彈簧特性 1)。

彈簧特性為自複數量測點所獲得的平滑曲線。上曲線為靜態負載曲線而下曲線為鬆弛曲線。

在測試體的動態與機械測試後，根據下列方程式來決定穩定量(settling amount, SA)：

$$S_A = [(H_0 - H_R) / H_0] \times 100\%$$

其中 H_0 代表測試彈簧的初始高度， H_R 代表於第二靜態測試後在平常環境條件(23 °C/50%相對環境濕度)下儲存 24 小時後所測量出之測試彈簧的測試高度。變形量為多孔性 PU 彈性體之永

久形變的量測值。此值愈小，材料的動態效率愈高。

變形量(具有 $H_0=155.7$ 且 $H_R=146.4$)具有令人訝異的良好值 6%。

5 實例 3(比較例)

在自 DE 195 34 163 的比較實例 I 中，澆鑄彈性體係自非儲存穩定之 1,5-NDI 預聚物所製造。CS 為 20%，因此遠較於根據本發明所製造之 PU 澆鑄彈性體的 CS 更差。變形量為 8%。

10 【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97/143980

0086 18/10, (2006.01)

※申請日：97.11.14

※IPC 分類：

18/76, (2006.01)

18/42, (2006.01)

18/48, (2006.01)

0085 9/08, (2006.01)

0086 10/00, (2006.01)

一、發明名稱：

由儲存穩定之 1,5-萘二異氰酸酯(NDI)預聚物製造多孔聚氨酯(PUR)澆鑄彈性體的方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF CELLULAR
POLYURETHANE (PUR) CASTING ELASTOMERS FROM
STORAGE-STABLE 1,5-NAPHTHALENEDIISOCYANATE
(NDI) PREPOLYMERS

二、中文發明摘要：

本發明係關於基於 1,5-萘二異氰酸酯(NDI)預聚物製造多孔聚氨酯(PUR)澆鑄彈性體及模造物品的方法。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the production of cellular polyurethane (PUR) casting elastomers and moulded articles based on 1,5-naphthalenediisocyanate (NDI)-prepolymers.

七、申請專利範圍：

1. 一種多孔性聚氨酯澆鑄彈性體的製造方法，包含：

A) 在自 80 °C 至 240 °C 的溫度範圍下，使 1,5-萘二異氰酸酯(NDI)與多元醇及選擇性存在的輔助物質與添加物連續地或非連續地反應，以形成 NCO 含量落在自 2.5 至 6 重量%內且 100 °C 下測出之黏度低於 5000 mPas 的儲存穩定 NCO 預聚物，其中該多元醇具有落在自 850 至 3000 g/mole 之範圍內的數均分子量、在 75 °C 下量出小於 1500 mPas 的黏度、及落在自 1.95 至 2.15 之範圍內的官能基，且該多元醇係選自由聚酯多元醇、聚- ϵ -己內酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇及 α -氫- ω -羥基-聚(氧四亞甲基)多元醇所構成之族群，NCO 基團比 OH 基團之比例係自 1.55:1 至 2.35:1 的比例；

B) 冷卻該反應俾使滯留時間符合下列情況：

- i) 自該反應終結溫度至 130 °C 之溫度範圍下的持續時間不超過 0.5 小時；
- ii) 自該反應終結溫度至 110 °C 之溫度範圍下的持續時間不超過 1.5 小時；
- iii) 自該反應終結溫度至 90 °C 之溫度範圍下的持續時間不超過 7.5 小時；以及
- iv) 自該反應終結溫度至 70 °C 之溫度範圍下的持續時間不超過 72 小時；

其中在該反應後仍存在的未反應 NDI 並未被移除；

C) 選擇性地在包含異氰酸酯基團之其他化合物的混合物中，混合該儲存穩定 NCO 預聚物與多元醇成分 b) 以形成混合物，其中該多元醇成分 b) 包含：

b1) 對異氰酸酯具有反應性之化合物，

b2) 水，

b3) 乳化劑，

b4) 催化劑，及

b5) 選擇性的輔助物質及/或添加物；

D) 在一模具中澆鑄或噴灑該混合物；

E) 關閉該模具，其中該混合物形成一硬化的澆鑄彈性體；以及

F) 自該模具取出該硬化的澆鑄彈性體。

2. 一種多孔性聚氨酯澆鑄物，自下列者所獲得：

a) 儲存穩定之 NCO 預聚物，其選擇性地在具有包含異氰酸酯基團之其他化合物的混合物中；

b) 多元醇成分，包含：

b1) 對異氰酸酯具有反應性之化合物；

b2) 水；

b3) 乳化劑；

b4) 催化劑；及

b5) 選擇性的輔助物質及/或添加物；

其中該多孔性聚氨酯澆鑄物具有在形變 40% 下 80 °C 下 22 小時及 23 °C 2 小時後所量測之小於 10% 的 CS。

3. 一種載具減震元件，包含如申請專利範圍第 1 項之方法所製造的聚氨酯澆鑄彈性體。
4. 如申請專利範圍第 3 項之載具減震元件，其中該載具為汽車。
5. 如申請專利範圍第 3 項之載具減震元件，其中該減震元件係選自由下列者所構成的族群：輔助彈簧、緩衝件、橫向連結軸承、後軸副車架軸承、穩定器軸承、縱向支撐軸承、前支撐支柱(front strut support)、懸架上支座(strut top mount)、減震器支撐軸承、三角橫臂之軸承。
6. 一種緊急緣置式(rim-mounted)輪圈，包含如申請專利範圍第 1 項之方法所製造的聚氨酯澆鑄彈性體。
7. 一種捲狀物(roll)、輪圈及滾輪(roller)之塗膜，包含如申請專利範圍第 1 項之方法所製造的聚氨酯澆鑄彈性體。

八、圖式：

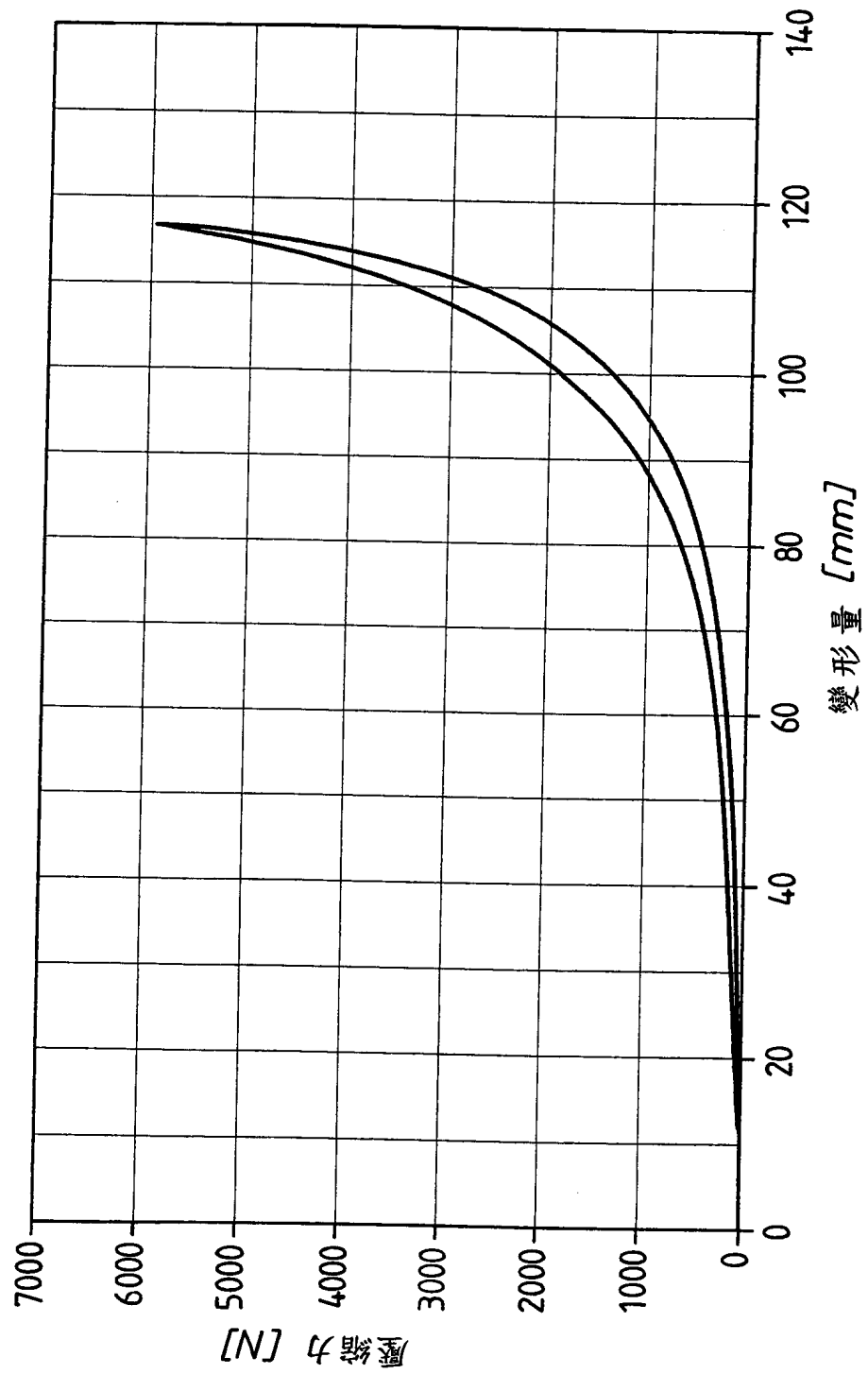


圖 1

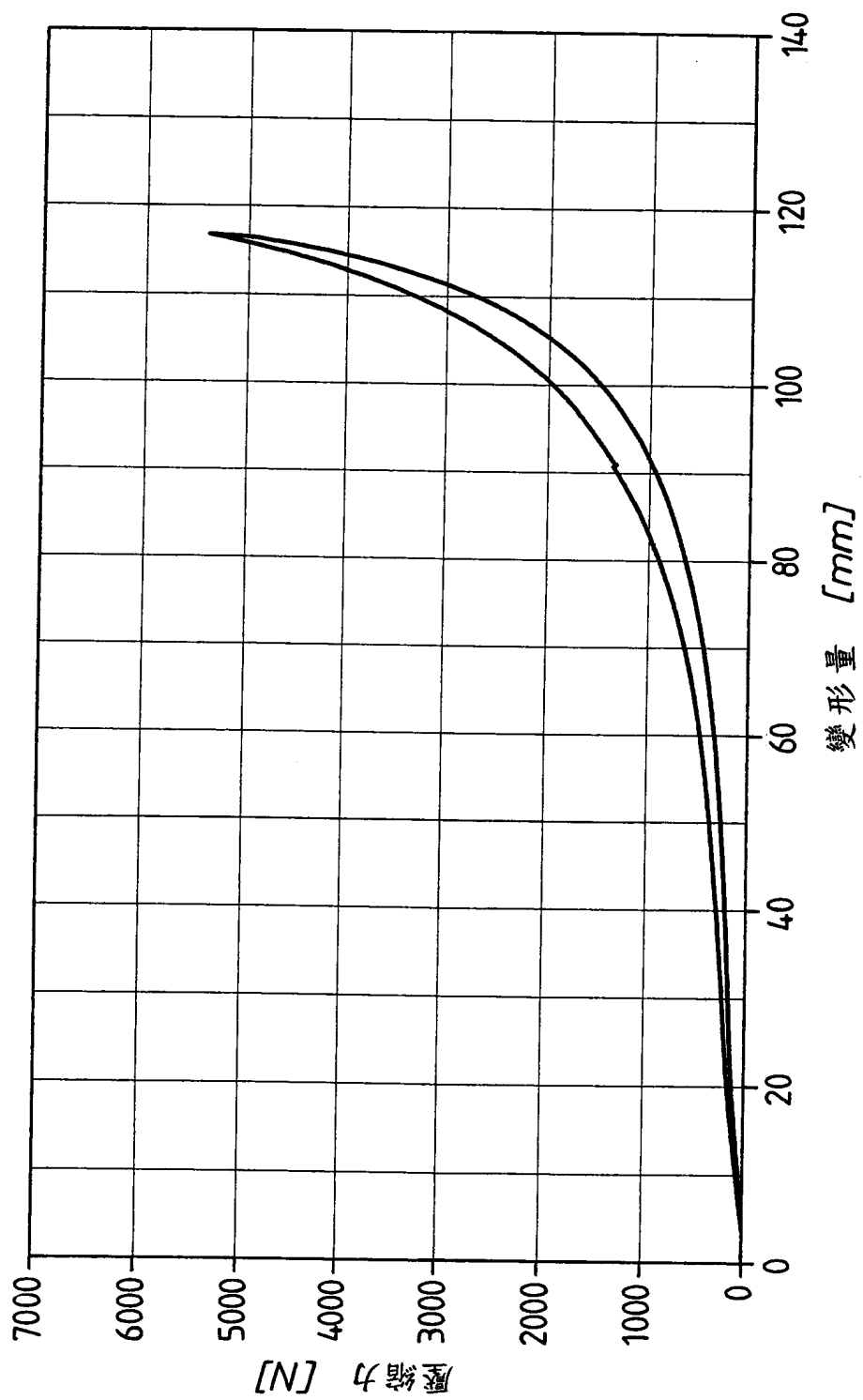


圖2

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。