

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C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 西元 1998 年 11 月 24 日 09/199,223

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (/)

發明背景

本發明係關於含三唑基的羥基物質為基礎之聚醚多元醇的製法及經由此方法製造之新穎的聚醚多元醇，本發明也關於含這些新穎的聚醚多元醇之異氰酸酯反應性組成物，以及包括使多元醇與聚異氰酸酯反應而製造聚胺基甲酸酯之方法，其中多元醇含本發明之聚醚多元醇。

在此項技藝中已知用聚醚多元醇製備聚胺基甲酸酯泡綿，製備該聚醚多元醇是經由使多元醇例如蔗糖、二甘醇、三羥甲基丙烷等與環氧烷例如環氧乙烷或環氧丙烷在鹼性觸媒例如氫氧化鈉存在下反應，反應後，通常經由多種方法之一將鹼性觸媒去除，製造聚醚多元醇及去除觸媒殘留物之合適方法揭示在例如美國專利3,000,963、3,299,151、4,110,268、4,380,502及4,430,490。

已知泡綿化的聚胺基甲酸酯之物理及機械特性至少部份程度決定於製造彼之聚醚的結構及分子大小。

胺引發之聚醚多元醇及其製法為已知且揭示在例如美國專利4,877,879及5,786,405與日本摘要57168917A及57168918，這些聚醚多元醇在無CFC發泡劑發泡的泡綿形成系統中顯現可信賴的結果，形成此聚醚多元醇可經由使胺例如甲苯二胺與環氧烷例如環氧乙烷或環氧丙烷反應，此反應也可用鹼性觸媒例如氫氧化鉀催化，較宜在所得的胺引發之聚醚多元醇中加入慣用的抗氧化劑例如丁基化的羥基甲苯(BHT)，使聚醚多元醇及從彼製造的泡綿之顏色形成最少化。

五、發明說明 (ㄣ)

在主鏈中含偶氮基的實質上為直鏈的熱塑性芳族聚醚也已知，例如揭示在美國專利5,064,929，但是與上述的聚醚多元醇不同，這些熱塑性聚醚不是聚胺基甲酸酯反應中的前驅物，而是完成的聚合物，此外，其不是羥基末端且因此無法與聚異氰酸酯反應，存在內部偶氮部份也導致高度顏色化之聚合物，其明顯不適於需要低顏色之應用。

如眾所知，由於化學或熱氧化作用，多元醇與異氰酸酯之反應可導致變色的泡綿，此可經由在聚醚多元醇中加入慣用的抗氧化劑例如丁基化的羥基甲苯(BHT)而最小化，但是在最近幾年，關於在PU配方中使用低分子量抗氧化劑之憂慮增加，擔心這些抗氧化劑轉移至泡綿表面而造成暴露問題，本發明之優點是抗氧化劑經化學性鍵結至聚醚多元醇，因此消除由於這些抗氧化劑轉移的可能暴露。

發明概述

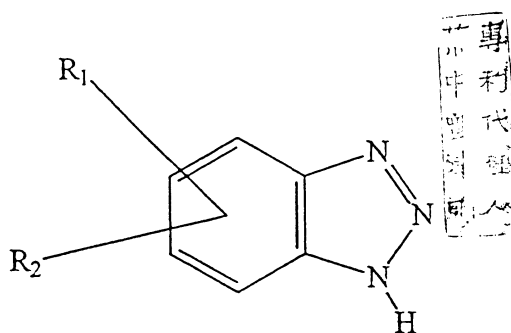
本發明係關於含1至10個官能基、數量平均分子量為160至32,000且OH數為7至400之聚醚多元醇的製法，以及經由此方法製造之新穎的聚醚多元醇。

此方法包括(1)使(a)含三唑基之化合物與(b)分子量從44至7,000且含1至10個可以和胺基反應之官能基的化合物反應，形成含羥基之物質；及(2)使步驟(1)中含羥基之物質與(c)環氧烷反應而形成所得的聚醚多元醇。

合適的含三唑基之化合物是選自包括：

(i)相當於下列通式之芳族三唑：

五、發明說明(3)

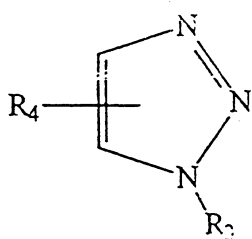


(I)

其中：

R_1 及 R_2 ：各獨立地代表氫原子、含1至10個碳原子之烷基、羥基、羧基、氯原子、溴原子或碘原子；

(ii)相當於下列通式之含1,2,3-三唑基的化合物：



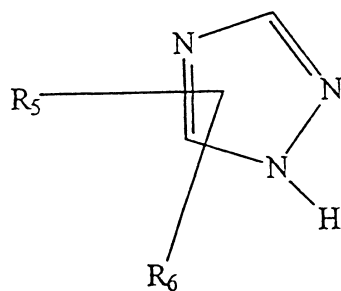
(II)

其中：

R_3 ：代表氫原子或胺基；且

R_4 ：代表氫原子、胺基或含1至10個碳原子之烷基；

(iii)相當於下列通式之含1,2,4-三唑基的化合物：



(III)

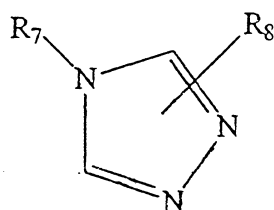
五、發明說明(4)

其中：

R_5 及 R_6 ：各獨立地代表氫原子、胺基、硫基、或含1至10個碳原子之烷基；

及

(iv)相當於下列通式之含1,2,4-三唑基的化合物：



(IV)

專利代理人
蔡中曾律師

其中：

R_7 ：代表氫原子或胺基；且

R_8 ：代表氫原子、胺基、硫基、或含1至10個碳原子之烷基。

經由(a)含三唑基之化合物與(b)分子量從44至7,000且含1至10個可以和胺基反應之官能基的化合物反應，所得的含羥基之物質，其特徵是含1至10個官能基、分子量為從約160至8,000且OH數為從7至400。

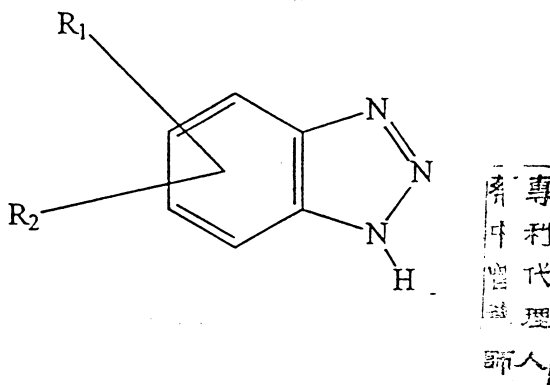
根據本發明，每莫耳之化合物(b)通常與從約0.8莫耳至約1.5莫耳含三唑基之化合物成份(a)反應，較宜每莫耳之化合物(b)與從約1莫耳至約1.2莫耳含三唑基之化合物反應，成份(a)與(b)之間的反應通常在從約30至約150°C之溫度下進行，較宜從約70至約110°C。

五、發明說明(5)

在製備本發明聚醚多元醇之方法中，在步驟(1)形成的含羥基之物質中存在的每當量羥基，通常至少使用約0.5莫耳的環氧烷，通常此反應之壓力為從約15至約70 psi且溫度為從約80至約150°C。

發明之詳細說明

形成本發明含羥基物質之合適的芳族三唑包括相當於下列通式之化合物：



其中：

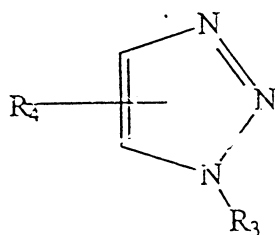
R_1 及 R_2 ：各獨立地代表氫原子、含1至10個碳原子之烷基、羥基、羧基、氯原子、溴原子或碘原子。

合適的含1至10個碳原子之烷基可為直鏈或支鏈且包括例如甲基、乙基、丙基、丁基、第三丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基等。

相當於上式(I)之合適的芳族三唑化合物之部份實例包括例如甲苯基三唑、苯並三唑、氯苯並三唑、乙基苯並三唑、羥基苯並三唑、苯並三唑羧酸等化合物，最佳的芳族三唑化合物為甲苯基三唑及苯並三唑。

合適的含1,2,3-三唑基的化合物相當於下列通式：

五、發明說明(6)



(II)

蔡中利
代理人

其中：

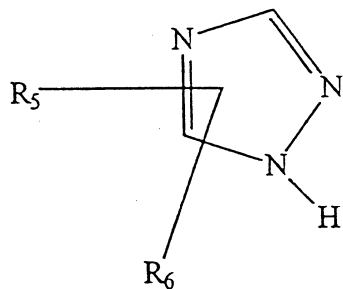
 R_3 ：代表氫原子或胺基；且 R_4 ：代表氫原子、胺基或含1至10個碳原子之烷基

。

合適的含1至10個碳原子之烷基可為直鏈或支鏈且包括例如甲基、乙基、丙基、丁基、第三丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基等。

式(II)代表之合適的化合物之部份實例包括但不限於1,2,3-三唑、4-甲基-1,2,3-三唑、1-胺基-1,2,3-三唑等，相當於式(II)之最佳的化合物為1,2,3-三唑。

合適的含1,2,4-三唑基的化合物相當於下列通式：



(III)

蔡中利
代理人

其中：

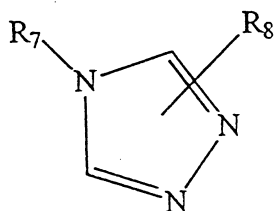
R_5 及 R_6 ：各獨立地代表氫原子、胺基、硫基、或含1至10個碳原子之烷基。

五、發明說明(7)

合適的含1至10個碳原子之烷基可為直鏈或支鏈且包括例如甲基、乙基、丙基、丁基、第三丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基等。

相當於式(III)化合物之合適的實例包括例如1,2,4-三唑、3-甲基-1,2,4-三唑、5-甲基-1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、5-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑、3-巰基-1,2,4-三唑等，最佳的化合物包括3-胺基-1,2,4-三唑、5-胺基-1,2,4-三唑及3,5-二胺基-1,2,4-三唑。

合適的含1,2,4-三唑基的化合物相當於下列通式：



(IV)

蔡中
律師
人

其中：

R_7 ：代表氫原子或胺基；且

R_8 ：代表氫原子、胺基、硫基、或含1至10個碳原子之烷基。

合適的含1至10個碳原子之烷基可為直鏈或支鏈且包括例如甲基、乙基、丙基、丁基、第三丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基等。

相當於式(IV)化合物之合適的含1,2,4-三唑基之部份實例包括化合物例如4H-1,2,4-三唑、4-胺基-1,2,4-三唑、3-甲基-4-胺基-1,2,4-三唑等，最佳的化合物為4-胺基-

五、發明說明(8)

1,2,4-三唑。

合適作為本發明成份(b)使用的化合物包括分子量從44至7,000且含從1至10個可以和胺基反應形成含羥基的物質之官能基的化合物，經由此反應產生的所得含羥基的物質之特徵是含1至10個官能基、分子量為160至8,000且OH數為7至400。

合適與上述含三唑基化合物反應之化合物包括例如分子量從約44至約7,000且含1至10個可以和胺基反應形成三唑之官能基的化合物，這些化合物之合適的官能基包括例如環氧基、鹵基例如氯、溴、氟、碘等。

根據本發明，當(a)三唑化合物只含二級胺基，且成份(b)只含一個可與三唑之胺基反應之官能基，此官能基不是鹵基，除非一或多個羥基也存在此成份中。

合適的成份(b)化合物之部份實例包括彼等化合物其含一個可與含三唑基化合物之胺基反應之基，含一個胺基反應性基的成份(b)化合物包括化合物例如環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、苯乙烯化氧、四氫呋喃等；2-鹵基乙醇例如2-氯乙醇、2-氟乙醇、2-溴乙醇等；縮水甘油、3-鹵基-1,2-丙二醇例如3-氯-1,2-丙二醇、3-氟-1,2-丙二醇等。

合適作為本發明成份(b)使用的化合物也包括含兩個可與含三唑基化合物之胺基反應之二官能基物質，此二官能基物質之部份實例包括例如表氯醇、1,3-丁二烯二環氧化物、雙酚 A 二縮水甘油醚、2,2-雙(溴甲基)-1,3-丙二醇

五、發明說明(9)

、2,2-雙(氯甲基)-1,3-丙二醇等、3-[雙(縮水甘油氧基甲基)甲氧基]-1,2-丙二醇、1,2,7,8-二環氧辛烷、乙二醇二縮水甘油醚等。

含三或更多個胺基反應性基的合適化合物包括例如環氧化的聚異戊間二烯、環氧化的亞麻子油、三羥甲基丙烷、三縮水甘油醚、季戊四醇四縮水甘油醚等。

合適與本發明步驟(1)中產生的含羥基之化合物反應之環氧烷包括通常在形成傳統的聚醚多元醇使用的環氧烷，此種環氧烷之部份實例包括化合物例如環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、苯乙烯化氧、四氫呋喃等，本發明較佳的環氧烷包括化合物例如環氧乙烷及環氧丙烷。

至少在理論上，在本發明中作為成份(b)使用之化合物可與作為成份(c)使用之化合物相同，但是較宜使用不同的化合物作為成份(b)及成份(c)。

一般而言，含三唑基的化合物與分子量從約44至約7,000且含1至10個可以和含三唑基的化合物之胺基反應之化合物之間的反應，通常是經由將含胺基反應性基的化合物在150°C或更低的溫度下添加至含三唑基的化合物，與例如環氧化物之反應為放熱反應，而與例如氯之反應則不是且需要部份加熱，在反應中可以使用溶劑，但是並非必須，當含三唑基的化合物消耗後反應完成，在步驟(1)中形成的所得含羥基之物質直接用於(不純化)與環氧烷反應而形成聚醚多元醇。

根據本發明之聚醚多元醇可經由任何已知的方法製

五、發明說明(10)

備，例如揭示在美國專利4,209,609及4,421,871，其揭示併於本文供參考，以及揭示在英國專利1,398,185，通常，製備本發明之聚醚多元醇是經由使環氧烷與含至少一個官能基之含羥基的化合物(在上述步驟(1)中形成)反應，視需要在鹼性觸媒存在下進行。

可用於製造本發明聚醚多元醇之環氧烷的部份實例包括：環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷及這些環氧烷之混合物，環氧乙烷與環氧丙烷之組合特別較佳，原則上，可以使用可催化本發明環氧化反應之任何鹼性物質，經發現特別合適的具體鹼性觸媒包括化合物例如但不限於氫氧化鉀及氫氧化鈉。

原則上，發生環氧化反應是經由將本發明步驟(1)形成的含羥基之化合物，其特徵是含至少一個官能基，與環氧烷在從90至180°C之溫度範圍及中度加壓下接觸，環氧化產物之平均羥基值(經由ASTM D-2849-69羥基數法C測定)通常至少為7，較宜在從100至約400之範圍，本發明聚醚多元醇之分子量(經由多元醇之端基分析及通稱官能基測定數量平均值)通常在從約160至約32,000之範圍，較宜從約300至約1200，最宜從約400至約1000。

如果在製備聚醚多元醇時使用鹼性觸媒，含量約0.1%至約1.0%例如KOH鹼性觸媒之所得的反應混合物，用酸例如硫酸、磷酸、乳酸或草酸中和化，中和作用可經由將酸與反應混合物在環境溫度下攪拌混合而達成，然後蒸餾去除任何多餘的水，中和後的聚醚多元醇不需要pH正好為

五、發明說明 (11)

7.0, 反應混合物可維持稍微酸性或鹼性, 也就是說pH為從5至11, 較宜從6至10, 如果形成的鹽溶解在多元醇中, 其可留在其中, 否則, 可經由例如過濾法去除鹽類。

本發明中和後的聚醚多元醇為無色, 也就是說不會混濁且可直接在製造聚胺基甲酸酯泡綿之方法中使用, 一種製造聚胺基甲酸酯之合適方法是使本發明含新穎的三唑為基礎之聚醚多元醇與聚異氰酸酯經由聚異氰酸酯加成法反應, 此方法的合適聚異氰酸酯包括例如脂族、環脂族、及芳族聚異氰酸酯。

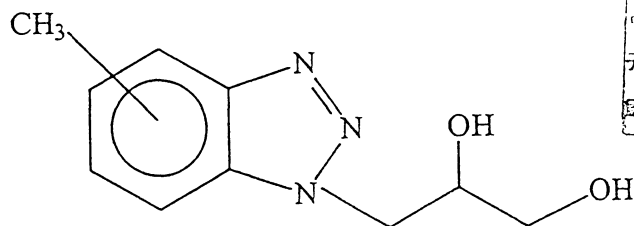
本發明也關於含本發明聚醚多元醇之異氰酸酯反應性組合物。

下列實例進一步說明本發明製備方法之細節及組合物之用途, 在前文敘述中說明之本發明不受限於這些實例之精神及範圍, 熟諳此藝者將可輕易地了解下列製備步驟之情形及過程的已知變化, 可用於製備這些組合物, 除非另外註記, 全部的溫度為攝氏溫度且全部的組份及百分比分別為重量組份及重量百分比。

實例

實例1: 將甲苯基三唑(826克)在燒瓶中加熱至100°C直到完全熔化, 緩慢加入縮水甘油(506克)並用冰水浴使溫度保持在約100°C, 將反應保持在此溫度約2小時, 然後冷卻而得到所要的含羥基之產物, 其為褐色的液體, 經由質譜儀分析此含羥基產物之中間物而證實結構如下:

五、發明說明(12)



蔡
中
曾
律師
人

上述製備的此含羥基物質之褐色液體(1320克)與環氧丙烷(5919克)在KOH觸媒存在下，在110°C下反應，用硫酸將液體產物中和化並將固體過濾，所得的液體產物經鑑定為OH值為128且黏度為344 cps。

雖然本發明在前文中為了說明之目的而經詳細敘述，必須知道此細節只供該目的且熟諳此藝者可在其中修改而沒有偏離本發明之精神及範圍，其只能由申請專利範圍限制。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

含 1 至 10 個官能基、數量平均分子量為 160 至 32,000

且 OH 數為 7 至 400 之聚醚多元醇之製法

本發明係關於新穎的聚醚多元醇及其製法，製備這些聚醚多元醇是經由在第一個步驟中，使含三唑基之化合物與含至少一個可以和含三唑基之化合物的胺基反應之官能基之化合物反應，形成含多元羥基之成份，並使含多元羥基之成份與環氧烷反應，形成本發明之聚醚多元醇。

英文發明摘要（發明之名稱：

A process for the production of a polyether polyol having a functionality of 1 to 10, a number average molecular weight of 160 to 32,000, and an OH number of 7 to 400

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

This invention relates to novel polyether polyols and to a process for their production. These polyether polyols are prepared by forming a polyhydroxyl group containing component in a first step by the reaction of a triazole-group containing compound with a compound that contains at least one functional group that is capable of reacting with the amine groups of the triazole group containing compound, and reacting the hydroxyl-group containing component with an alkylene oxide to form the polyether polyol of the invention.

公告本

92.1.3 修正
備案

申請日期	88.11.1
案 號	88118928
類 別	C08G 65/26, 18/80, 19/38

(以上各欄由本局填註)

專利申請案第 88118928^{A4} 號
ROC Patent Appln. No. 88118928
中文說明書修正頁-附件(三)
Amended Pages of Chinese Specification- Ecnl. (III)
(民國 92 年 1 月 3 日送呈)
(Amended & Submitted on January 3, 2003)

發明專利說明書 524814

一、發明 名稱	中 文	含 1 至 10 個官能基、數量平均分子量為 160 至 32,000 且 OH 數為 7 至 400 之聚醚多元醇之製法
	英 文	A process for the production of a polyether polyol having a functionality of 1 to 10, a number average molecular weight of 160 to 32,000, and an OH number of 7 to 400
二、發明 創作人	姓 名	1. 艾瑞克 (Rick L. Adkins) 2. 白哈洛 (Harold R. Parsons)
	國 籍	1.-2. 均為美國籍 (U.S.A.)
	住、居所	1. 美國西維吉尼亞州新馬丁區安森街 98 號 98 Anson Street, New Martinsville, WV 26155, USA 2. 美國西維吉尼亞州惠林區森林山莊 13 號 13 Forest Hills, Wheeling, WV 26003, USA
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商拜耳公司 Bayer Corporation
	國 籍	美國 (U.S.A.)
	住、居所 (事務所)	美國賓州匹茲堡市拜耳路一 0 0 號 100 Bayer Road, Pittsburgh, Pennsylvania 15205, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	吉喬瑟 (Joseph C. Gil)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

專利申請案第 88118928 號
ROC Patent Appln. No. 88118928
修正之申請專利範圍中文本 - 附件(一)
Amended Claims in Chinese - Encl. (I)
(民國 92 年 1 月 3 日送呈)
(Submitted on January 3, 2003)

5

10

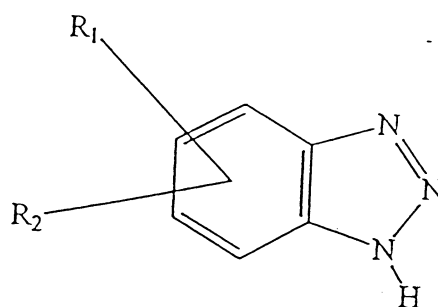
1. 一種含 1 至 10 個官能基、數量平均分子量為 160 至 32,000 且 OH 數為 7 至 400 之聚醚多元醇的製法，包括：

1) 使

(a) 選自包括下列之含三唑基的化合物：

(i) 相當於下列通式 (I) 之芳族三唑：

15



(I)

20

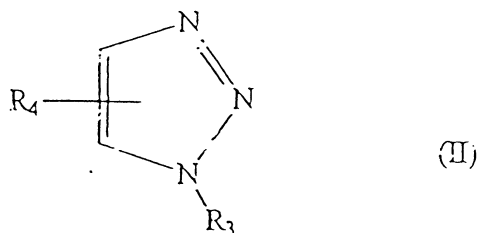
其中：

R_1 及 R_2 ：各獨立地代表氫原子或含 1 至 6 個碳原子之烷基；

(ii) 相當於下列通式之含 1,2,3-三唑基的化合物

：

25



(II)

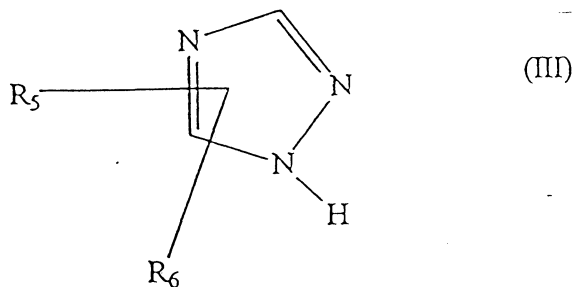
六、申請專利範圍

其中：

R_3 ：代表氫原子或胺基；且

R_4 ：代表氫原子、胺基或含 1 至 10 個碳原子之烷基；

5 (iii)相當於下列通式之含 1,2,4-三唑基的化合物：

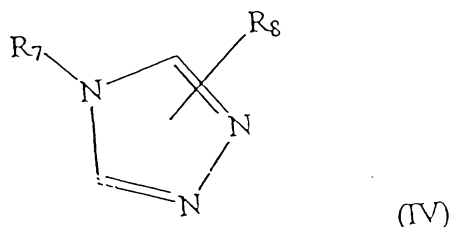


其中：

R_5 及 R_6 ：各獨立地代表氫原子、胺基、硫基、或含 1 至 10 個碳原子之烷基；

15 及

(iv)相當於下列通式之含 1,2,4-三唑基的化合物：



其中：

R_7 ：代表氫原子或胺基；且

R_8 ：代表氫原子、胺基、硫基、或含 1 至 10

六、申請專利範圍

個碳原子之烷基；

與

- 5 (b)分子量從 44 至 7,000 且含 1 至 10 個可以和胺基反應之官能基的化合物反應，其中成份(b)含一或多個官能基，該官能基是選自包括環氧基、鹵基及其混合物。

- 10 其中成份(a)含三唑基之化合物及成份(b)分子量為從 44 至 7,000 且含從 1 至 10 個可與成份(a)的胺基反應的官能基之化合物，存在的量是每莫耳的成份(b)有從 0.8 莫耳至 1.5 莫耳之成份(a)，

因而形成含羥基之物質，該含羥基之物質之官能基數為從 1 至 10，分子量從 160 至 8,000 且 OH 數從 7 至 400；

及

- 15 2) 使步驟(1)產生的含羥基之物質與環氧烷反應而形成所得的聚醚多元醇。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中成份(a)及成份(b)存在的量是每莫耳的成份(b)有從 1 莫耳至 1.2 莫耳之成份(a)。

- 20 3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中成份(a)及(b)之間的反應是在 30 至 150°C 之溫度下進行。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中成份(c)環氧烷的存在量是使存在於步驟(1)形成的含羥基化合物中的每當量羥基存在至少 0.5 莫耳的環氧烷。

六、申請專利範圍

5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中(a)(i)是選自包括甲苯基三唑、苯並三唑、氯苯並三唑、乙基苯並三唑、羥基苯並三唑、苯並三唑羧酸及其混合物。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中(a)(i)是選自包
5 括甲苯基三唑及苯並三唑。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中(a)包括 1,2,3-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、5-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑、4-胺基-1,2,4-三唑及其混合物。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 1)形成
10 的含羥基的化合物與環氧烷成份之反應是在鹼性觸媒存在下進行。
9. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中將所得的聚醚多元醇中和化。

裝

訂

線