

公 告 本

申請日期	86.10.7
案 號	86114640
類 別	C08 F 21/10, C08 F 21/02

25  
 1987年10月5日  
 A4  
 C4

514645

(以上各欄由本局填註)

# 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	多元醇組合
	英 文	Polyol Combination
二、發明 人 創作	姓 名	1.班諾.艾丁.珍-瑪莉.吉斯連.巴斯汀 2.馬克.瑪利亞.赫曼.艾瑪.波林斯
	國 籍	比利時
	住、居所	1.2.比利時.路芳拉努維B-1348,歐堤尼,珍莫內路1號
三、申請人	姓 名 (名稱)	蜆殼國際研究公司
	國 籍	荷 蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭2596 HR海牙,卡瑞,拜蘭路30號
	代 表 人 姓 名	強斯.阿特.凡楚芬

裝 訂 線

91.6.20  
修正  
年月日  
補充

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

EPC 國(地區) 申請專利，申請日期：1990.10.15. 案號：96307495.0 ， 有 無主張優先權

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)

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 ( | )

本發明係關於一種用於製造低密度之吸收能量之泡沫體之多元醇組合。

吸收能量之 P U 泡沫體 ( 有時候稱為黏彈性泡沫體 ) 為一種具可撓性之聚氨基甲酸酯泡沫體，其特徵為變形之後的緩慢回復以及高的振動阻尼。此種性質允許泡沫體型態廣泛地應用於醫學、包裝、汽車和運動器材產物等。

高彈性、水吹式吸收能量 P U 泡沫體在美國專利說明書 4, 190, 712、4, 116, 893、4, 282, 330 及 4, 212, 954 中有記載。在這些建議事項中，建議多種經常需要特定交聯劑以維持有利的絕大多數開放式細胞泡沫體之多元醇混合物 ( 開放式細胞會賦予泡沫體更大的彈性 ) ；所建議的泡沫體的密度超過 80 公斤 / 立方公尺。

在商用應用上，以商標名 " TEMPUR " 販售之黏彈性泡沫體在英國專利說明書 2 2 9 0 2 5 6 A 中被建議使用於底墊及墊子；供此類應用之黏彈性泡沫體較佳的密度範圍在 G B - A - 2 2 0 9 0 2 5 6 記載為 5 0 至 1 2 0 公斤 / 立方公尺。在 1 9 9 4 年第 3 5 屆聚氨基甲酸酯技術 / 行銷年會之會議錄之 6 6 1 頁至 6 6 4 頁之一篇標題為 " 黏彈性板原料基礎、性質及應用 " 之文獻中，回顧一種商標名為 SOFTCEL ( ARCO 化學公司 ) 之新穎泡沫體，該泡沫體係製備於聚合物多元醇之特用品、甲苯二異氰酸酯及傳統之泡沫體改質劑以及板原料中間體，若需要改變硬度可使用

## 五、發明說明(一)

額外之補強聚合物多元醇；較佳的泡沫體密度範圍為 2 p c f 至 4 f c p 以上（約 3 2 至 6 4 公斤／立方公尺）。

低密度能量吸收泡沫體（泡沫體小於 5 0 公斤／立方公尺）在商業上具吸引力，低彈性能量吸收泡沫體保有優良的硬度及遲滯性，而所需要的原料比較高密度泡沫體少。

本發明提供一種用於製造吸收能量泡沫體之多元醇組合，其包括總量為 1 0 0 重量份之

(a) 3 0 至 7 0 重量份之多元醇，其分子量範圍為 2 5 0 0 至 6 5 0 0，官能度範圍為 2.5 至 6，一級羥基的含量至少為 4 0%，選擇性含安定地分散於其中的聚合物；連同或結合

(b) 7 0 至 3 0 重量份之硬質多元醇，其分子量範圍為 3 0 0 至 1 0 0 0，官能度範圍為 2.5 至 6，及羥基值範圍為 2 0 0 至 6 0 0。

使用本發明之多元醇組合可以得到密度小於 5 0 公斤／立方公尺之能量吸收泡沫體。

為了本發明目的，使用特定的多元醇 (a) 此多元醇必須符合某些特定要求：範圍為 2 5 0 0 至 6 5 0 0 之高分子量，官能度 (F n) 範圍為 2.5 至 6，及一級羥基含量至少為 4 0%。

較佳之多元醇為那些環氧乙烷含量範圍為 5 至 5 0% 重量，較佳為 1 0 至 3 0% 重量，更佳為 1 5 至 2 5% 重

## 五、發明說明 ( 3 )

量。已經發現使用分子量範圍為 4 0 0 0 至 6 0 0 0 及一級羥基含量為 5 0 至 1 0 0 %，更佳為 7 0 至 9 5 % 之多元醇特別有利。已商品化之非常適合之多元醇為 CARADOL MC 36-03， CARADOL MC 27-03 及 CARADOL SA 36-01 (CARADOL 為商標名)。

當使用含多元醇 ( a ) 之聚合物多元醇作為基礎多元醇可以達到優良的結果。一般而言，聚合物多元醇為固體聚合物在液態多元醇中之分散物。此類系統為此技藝中為人熟知的，一般係製備於在自由基觸媒存在下聚合一或多個乙烯系不飽和單體。此類聚合物多元醇系統及其製備方法之實例例如在歐洲專利說明書 0, 0 7 6, 4 9 1; 0, 3 4 3, 9 0 7 及 0, 4 9 5, 5 5 1 中有記載。聚脲或聚氨基甲酸酯聚合物也是習知可以作為在聚合物多元醇而不是以乙烯系不飽和單體為基礎之分散聚合物。分散於基礎多元醇之聚合物原則上可為任何此類可適用於此目的聚合物。如此，合適的聚合物包括以乙烯系不飽和單體之聚合物，特別是乙烯基芳香烴之聚合物，例如苯乙烯， $\alpha$ -甲基苯乙烯，甲基苯乙烯和各種不同之烷基取代苯乙烯。其中，最好是使用苯乙烯。可以單獨使用乙烯基芳香系體或者與其它乙烯系不飽和單體一起使用，乙烯系不飽和單體例如為丙烯腈，甲基丙烯腈，乙叉氮化物，各種丙烯酸酯和共軛二烯，例如 1, 3-丁二烯和異戊間二烯。然而，較佳之聚合物為聚苯乙烯和苯乙烯-丙烯腈 (S A N

## 五、發明說明(4)

) 共聚物。另一種合適的聚合物類別為聚脲和聚氨基甲酸酯聚合物。特別的是，一級胺或聚烴醇胺以及芳香族二異氰酸酯的縮合物產物非常適合供此方面使用。非常好的聚合物為三乙醇胺及甲苯二異氰酸酯(TDI)之縮合產物。分散的聚合物的合適數量為5至40%重量，以聚合物多元醇之總重量為基礎。聚合物為聚苯乙烯或SAN聚合物時，較佳的固體數量範圍為10至35%重量，而為聚脲聚氨基甲酸酯聚合物時，較佳的聚合物數量為5至20%重量。

一些適合作為本發明多元醇組成物之多元醇成份(a)的商品化聚合物多元醇組成物實例在國際專利說明書W O 9 5 / 0 9 8 8 6 中有記載。然後，實例包括聚氨基甲酸酯多元醇CARDAOL SP50-01以及DESMOPHEN 7652，也包括聚苯乙烯多元醇CARADOL MD25-01以及CARADOL MD30-01(CARADOL及DESMOPHEN為商標名)。

作為多元醇成份(b)之多元醇為官能度及分子量相當低的硬質多元醇。多元醇必須具備範圍300至1000的分子量，較佳為500至700，官能度範圍為2.5至6，較佳為2.5至3.5，及羥基值範圍為200至600。

硬質多元醇最佳適合100%環氧丙烷，而不含環氧乙烷。

可作為成份(b)之商品化硬質多元醇包括CARADOL

## 五、發明說明 ( 5 )

GB 250-01。

二種多元醇成份 ( a ) 和 ( b ) 可互相一起使用或者混合成為多元醇摻合物於製備能量吸收泡沫體。此外，發泡劑可以混合於此類多元醇摻合物中。雖然可以使用任何傳統的發泡劑，水是能量吸收泡沫體之主要發泡劑。每 100 重量份之混合多元醇 ( a ) 和 ( b ) 較佳的水數量範圍為 1 至 4 份。隨著水含量之改變，泡沫體的密度也隨之改變。高水含量使泡沫體密度更低。

除了聚合物多元醇，硬質多元醇及水之外，多元醇配方可含有其它有助於製造可撓性聚氨基甲酸酯泡沫體之成份和輔助劑。例如，多元醇配方可額外地含有發泡觸媒和 / 或交聯劑。也可以含有輔助劑如填料、阻燃劑，泡沫體安定劑以及著色劑。方便地，多元醇配方更包括 ( "php 指的是每 100 重量份多元醇 ( a ) 加硬質多元醇 ( b ) 之份重量數量 ) :

( c ) 0.01 至 2 php 聚氨基甲酸酯觸媒；和

( d ) 0 至 3.0 php 交聯劑。

聚氨基甲酸酯觸媒為此技藝中所習知者，包括許多不同的化合物。聚氨基甲酸酯觸媒的廣泛列舉如美國專利第 5,011,908 中所記載者。然而，為了本發明目的，頃發現同時使用胺觸媒及錫觸媒特別有利。錫觸媒包括羧酸錫鹽及羧酸二烷基錫鹽，例如辛酸亞錫，油酸亞錫，二月桂酸二丁基錫，醋酸二丁基錫和二醋酸二丁基錫。其

## 五、發明說明(6)

中，最常使用辛酸亞錫和二月桂酸二丁基錫。最適合本發明目的之錫觸媒為辛酸亞錫，因為經發現此觸媒會得到具備優良性質的可撓性泡沫體，特別是彈性及密度。除了錫觸媒以外，也可以使用一或多種三級胺。此類三級胺觸媒廣泛受到使用，且包括，例如，雙(2, 2'-二甲基胺基)乙基醚，三甲基胺，三乙基胺，三乙烯二胺和二甲基乙醇胺。已商品化之三級胺觸媒實例為那些以 NIAX, TEGOAMIN及 DABCO (商標名) 為商品名而販售者。此觸媒之典型用量為 0.01 至 2.0 p h p。較佳之觸媒總量為 0.05 至 1.0 p h p。

使用交聯劑於製造聚氨基甲酸酯泡沫體係習知者。多官能基乙二醇胺已知可用於此目的。最常供使用之多官能基乙二醇胺為二乙醇胺，經常縮寫為 DEOA。如果使用交聯劑，數量為 3.0 p h p，例如 0.2 至 1.5 p h p。然而，本發明的一項特殊的特色是不需要個別交聯劑以確保形成優良的泡沫體。

除此之外，也可以使用其它習知的助劑，例如阻燃劑，泡沫體安定劑(界面活性劑)以及填料。製造聚氨基甲酸酯最常使用有機矽酮界面活性劑作為泡沫體安定劑。種類眾多之此類有機矽酮界面活面劑已商品化。通常，此類泡沫體安定劑的使用數量為 5% 重量，以多元醇反應劑及聚異氰酸酯反應劑之反應混合物為基準。

本發明多元醇配方在製造吸收能量聚氨基甲酸酯泡沫

## 五、發明說明 ( 7 )

體時很有用。為了製造此類可撓性泡沫體，多元醇配方與聚異氰酸酯反應，藉此使異氰酸酯指數（也就是異氰酸酯基對羥基之當量比例）之數值範圍為 70 比 120。藉著多元醇配方與聚異氰酸酯以得到異氰酸酯指數範圍為 75 至 115 的數量反應可以得到優良的結果。

據上所述，本發明也提供一種吸收能量的聚氨基甲酸酯泡沫體，其係使包括本發明多元醇組合物及聚異氰酸酯成份的組成物發泡而製得。使用僅含多元醇 a) 及硬質多元醇 b) 之多元醇配方時，則應該個別將觸媒，選擇性交聯劑，發泡劑，及視需要或認為有必要，泡沫體安定劑及其它助劑加入多元醇配方、聚異氰酸酯或含二者之反應混合物。因此，最終製成泡沫體之組成物合適地含有以下成份：

- ( a ) 30 至 70 p b w 之定義同上之多元醇 ( a ) ，
- ( b ) 70 至 30 p b w ，至總量之 100 p b w 的定義同上之硬質多元醇 b ) ，
- ( c ) 0 . 01 至 1 . 0 p h p 之錫觸媒，較佳為辛酸亞錫；
- ( d ) 0 至 1 . 0 p h p 之三級胺觸媒，
- ( e ) 1 至 4 p h p 之作為發泡劑之水，
- ( f ) 達 5 % 重量之總組成物之有機矽酮泡沫體安定劑，
- ( g ) 選擇性其它助劑，和
- ( h ) 聚異氰酸酯成份，其數量使異氰酸酯指數範圍為

## 五、發明說明 ( 8 )

70 至 120。

這些成份當中，成份 ( a ) 及 ( b ) 可在於本發明多元醇配方中，而一或多種成份 ( c ) 至 ( g ) 也可以存在於此類多元醇配方中。

可使用之聚異氰酸酯為那些傳統上使用於製造可撓性聚氨基甲酸酯者。有用的聚異氰酸酯應該包含至少兩種為此技藝所熟知適合應用於製造可撓性聚氨基甲酸酯泡沫體之異氰酸酯基，且包括脂肪系—通常為烷撐以及芳香系二、三、四及更高異氰酸酯。二或多種此類脂肪系和 / 或芳香系聚異氰酸酯的混合物也可供使用。合適聚異氰酸酯實例則包括 2, 4 - 甲苯二異氰酸酯 ( 2, 4 - T D I ) , 2, 6 - T D I , 2, 4 - T D I 及 2, 6 - T D I 之混合物，1, 5 - 萘二異氰酸酯，2, 4 - 甲氧基苯基二異氰酸酯，4, 4' - 二苯基甲烷二異氰酸酯 ( M D I ) , 4, 4' - 聯苯撐二異氰酸酯，3, 3' - 二甲基 - 4, 4' - 二苯基甲烷二異氰酸酯，4, 4', 4'' - 三苯基甲烷三異氰酸酯，2, 4, 6 - 甲苯三異氰酸酯，4, 4' - 二甲基 - 2, 2', 5, 5' - 二苯基甲烷四異氰酸酯，聚甲撐 - 聚苯撐聚異氰酸酯和二或多種之混合物。也可以使用聚合 M D I，聚異氰酸酯和作為主要成份之 M D I 之混合物。為了本發明目的，頃發現使 2, 4 - T D I , 2, 6 - T D I 或其混合物作為聚異氰酸酯成份特別有利。重量比例為 2, 4 - T D I : 2, 6 - T D I 約 80

## 五、發明說明 ( 9 )

: 20 至 65 : 35 之 2, 4 - T D I 和 2, 6 - T D I 混合物可以得到非常好的結果。這些混合物已商品化，商標名個別為 CARADATE 80 及 CARADATE 65 (CARADATE 為商標名)。

本發明之吸收能量沫泡體在底墊及墊子 (又特別是用於病床或醫院)，包裝和整形手術器具方面有特殊應用。

底墊、墊子及相關項目方面，吸收能量泡沫體提供一種有用材料，因為此材料在體作用下會變軟，所以形狀與身體一樣，而藉由壓縮負載分佈於泡沫體而提供改善之舒適性。泡沫體之開細胞特性提供必要之通風，高遲滯性意味著在使用之後泡沫體物件會逐漸 (慢慢地) 回復到其原有的形狀。

在包裝方面，此類壓縮性質可以在運輸期間對內容物提供有用的保護。再者，兩種多元醇成份可被調整到泡沫體變成較不具彈性而更能供此類終端用途之應用。

在整形手術器具方面，壓縮及形狀回復在肌肉運動設備方面特別有用。

本發明泡沫體的其它用途包括機車騎士的防護性衣物，安全頭盔以及吸音器如耳塞。

本發明因此包括成形物件，包含本發明之能量吸收泡沫體，例如用於病人用輪椅墊子，以及由本發明能量泡沫體之複合泡沫體 (作為表層) 所形成的底墊。

本發明將藉以下實例作說明。

## 五、發明說明 (10)

實例 1 至 8

在以下實例中

多元醇 A 為一種聚合物多元醇，其含有 10% 重量（基礎多元醇）聚苯乙烯固體，分子量為 4700，一級羥基含量為 80%，羥基值為 36 毫克氫氧化鉀 / 克多元醇，官能度為 3，環氧乙烷含量為 13% 重量；

多元醇 B 為一種聚合物多元醇，其含有與多元醇 A 相同之基礎多元醇之 17.5% 重量聚苯乙烯固體；

多元醇 C 為硬質多元醇，其分子量為 675，羥基價為 250 毫克氫氧化鉀 / 克多元醇，以及官能度為 3，含 100% 環氧丙烷；

異氰酸酯 D 為 CARADATE 65，為 2,4 及 2,6- 甲苯二異氰酸酯之 65 / 35 重量% 混合物；

異氰酸酯 E 為 CARADATE 65，為 2,4 及 2,6- 甲苯二異氰酸酯之 80 / 20 重量% 混合物（CARADATE 為商標名）。

泡沫體係由傳統程序從多元醇 A 或 B 及多元醇 C 與異氰酸酯 D 或 E，在使用水作為泡沫劑，傳統觸媒 Niax B2（二種三級胺之混合物），錫觸媒 Dabco T9（辛酸亞錫）（Air Products）以及傳統有機矽酮泡沫體安定劑 Tegostab B 4900（Thomas Goldschmidt）反應（Niax, Dabco 及 Tegostab 為商標名稱）。

進行改變多元醇比例，異氰酸酯指數，異氰酸酯型態

## 五、發明說明 (11)

以及水含量之研究。發現所有組合會得到低密度（低於 50 公斤／立方公尺）之能量吸收泡沫體，具備優良的硬度及遲滯性質。

所有詳細數據列於下表 1 中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 (12)

表 1

成份	實例編號							
	1	2	3	4	5	6	7	8
多元醇 A (pbw)	50	70	65	-	-	-	-	-
多元醇 B (pbw)	-	-	-	60	50	40	60	60
多元醇 C (pbw)	50	30	35	40	50	60	40	40
異氰酸酯 D(異氰酸 酯指數)	95	105	85	115	75	85	-	-
異氰酸酯 E(異氰酸 酯指數)	-	-	-	-	-	-	85	85

-15-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (13)

水 (pbw)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	2.8	3.8
Niav B2 (pbw)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.20	0.20
Dabco T9 (pbw)	0.16	0.16	0.30	0.06	0.20	0.12	0.08	0.08
Tegostab B4900 (pbw)	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
發泡性質								
密度*	47	47	49	47	45	45	35	25
硬度** (kPa)	3.6	4.4	2.1	4.7	1.3	1.6	2.6	2.5
遲滯性** (%)	47	40	31	54	34	35	57	62

## 五、發明說明( )

\*依 A S T M 3 5 7 4 - 7 7 測定

\*\* D I N 5 3 5 7 7 測定

## 實例 9 及 1 0

依照類似實例 1 至 8 的方式製造泡沫體，其係使用以下一種多元醇與多元醇 C 混合以取代多元醇 A 或多元醇 B

多元醇 F 為分子量為 4 7 0 0，一級羥基含量為 8 0 %，羥基值為 3 6 毫克氫氧化鉀 / 克多元醇，官能度為 3 及環氧乙烷含量為 1 3 % 重量之多元醇。

多元醇 G 為分子量為 6 2 0 0，一級羥基含量為 8 2 %，羥基值為 2 7 毫克氫氧化鉀 / 克多元醇，官能度為 3 及環氧乙烷含量為 1 4 % 重量之多元醇。

完整之內容記載於以下表 2 中。再度得到具備硬度及遲滯性質之低密度泡沫體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(15)

表 2

成份	實例編號	
	9	10
多元醇 F (pbw)	50	-
多元醇 G (pbw)	-	50
多元醇 C (pbw)	50	50
異氰酸酯 D(異氰酸 酯指數)	95	95
水 (pbw)	1.8	1.8
Ni ax B2 (pbw)	0.35	0.35

- 18 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(16)

Dabco T9 (pbw)	0.16	0.18
Tegostab B4900 (pbw)	0.80	0.80
發泡性質		
密度*	49	48
硬度** (kPa)	2.5	3.0
遲滯性** (%)	42	53

\*依 A S T M 3 5 7 4 - 7 7 測定

\*\* D I N 5 3 5 7 7 測定

四、中文發明摘要(發明之名稱: )

### 多元醇組合

一種用於製造吸收能量泡沫體之多元醇組合，其包括總量為100重量份之

(a) 30至70重量份之多元醇，其分子量範圍為2500至6500，官能度範圍為2.5至6，及一級羥基的含量至少為40%，選擇性含安定地分散於其中的聚合物；連同或結合

(b) 70至30重量份之硬質多元醇，其分子量範圍為300至1000，官能度範圍為2.5至6，及羥基值範圍為200至600。

英文發明摘要(發明之名稱: Polyol Combination )

Polyol combination for the preparation of energy absorbing foam, which comprises, to a total of 100 parts by weight,

(a) from 30 to 70 parts by weight of a polyol having a molecular weight in the range of from 2500 to 6500, a functionality in the range of from 2.5 to 6 and a primary hydroxyl content of at least 40%, optionally with a polymer stably dispersed therein; in conjunction or association with

(b) from 70 to 30 parts by weight of a rigid polyol having a molecular weight in the range of from 300 to 1000, a functionality in the range of from 2.5 to 6 and a hydroxyl value in the range of from 200 to 600.

Using this combination, foams with a density of less than 50 kg/m<sup>3</sup> are possible.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱: )

使用此組合物，可以製得密度小於50公斤／立方公尺之泡沫體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱: )

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 六、申請專利範圍

1. 一種用於製造吸收能量之可撓性泡沫體之多元醇組合，其包括總量為 100 重量份之

(a) 30 至 70 重量份之多元醇，其分子量範圍為 4000 至 6000，官能度範圍為 2.5 至 6，及一級羥基的含量範圍為 70 至 95%，並具有安定地分散於其中的聚合物；而分散的聚合物為聚苯乙烯，苯乙烯／丙烯腈共聚物，三乙醇胺及甲苯二異氰酸酯的縮合產物，或者一級胺及芳族二異氰酸鹽之縮合產物；連同或結合

(b) 70 至 30 重量份之硬質多元醇，其分子量範圍為 500 至 700，官能度範圍為 2.5 至 6，及羥基值範圍為 200 至 600。

2. 一種製造吸收能量之可撓性泡沫體之方法，其包括反應

如申請專利範圍第 1 項之多元醇組合，具有異氰酸酯指數範圍為 70 至 120 之聚異氰酸酯，

水，其數量為每 100 份總多元醇有 1 至 4 重量份的水，以及

至少一種觸媒。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中沒有個別交聯成份被利用。

4. 一種吸收能量之可撓性泡沫體，其係如申請專利範圍第 2 或 3 項的方法所獲得的。