



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103429637 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 17

(21) 申请号 201180060779. 0

(22) 申请日 2011. 12. 12

(30) 优先权数据

10195634. 0 2010. 12. 17 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 06. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/072489 2011. 12. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/080192 DE 2012. 06. 21

(73) 专利权人 拜耳知识产权有限责任公司

地址 德国蒙海姆

(72) 发明人 J. 霍夫曼 C. 格特勒

H. 内夫茨格 N. 哈恩 K. 洛伦茨

T. E. 米勒

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C08G 64/32(2006. 01)

C08G 64/34(2006. 01)

C08L 69/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4487853 , 1984. 12. 11, 第 1 栏第 38
行 - 第 4 栏第 4 行 .

CN 101535364 A, 2009. 09. 16, 说明书第 2 页
第 3 段 - 第 5 页倒数第 2 段 .

CN 101511909 A, 2009. 08. 19, 实施例 .

审查员 刘庆

权利要求书3页 说明书18页

(54) 发明名称

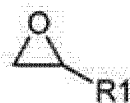
制备具有伯羟基端基的聚醚碳酸酯多元醇的
方法和由其制备的聚氨酯聚合物

(57) 摘要

本发明涉及一种制备具有伯羟基端基的聚醚碳酸酯多元醇的方法, 包括以下步骤: 使具有活性氢原子的起始剂化合物与环氧化物和二氧化碳在双金属氰化物催化下反应, 所得产物与环状羧酸酐反应, 以及由此得到的产物与环氧乙烷在每分子包含至少一个氮原子的催化剂(具有相同取代基的非环叔胺排除在外)的存在下反应。本发明还涉及可通过该方法得到的聚醚碳酸酯多元醇、包含这些聚醚碳酸酯多元醇的组合物和基于这些聚醚碳酸酯多元醇的聚氨酯聚合物。

1. 用于制备具有伯羟基端基的聚醚碳酸酯多元醇的方法, 其包括以下步骤:

步骤 1. 具有活性氢原子的起始剂化合物与二氧化碳和与通式 (II) 的环氧化物反应:



(II)

其中 R1 表示氢、烷基残基或芳基残基, 且条件是, 基于所使用的环氧化物 (II) 总量计, ≥ 0 重量%到 ≤ 30 重量%是环氧乙烷,

其中该反应在双金属氰化物催化剂的存在下进行;

步骤 2. 在步骤 1 中得到的产物与环状羧酸酐反应; 和

步骤 3. 在每分子包含至少一个氮原子的催化剂的存在下, 在步骤 2 中得到的产物与环氧乙烷反应, 其中具有相同取代基的非环叔胺不计在所述催化剂内。

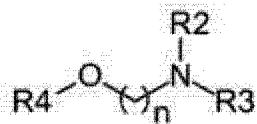
2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中步骤 2 中所使用的起始剂化合物是聚氧化烯多元醇或聚氧化烯碳酸酯多元醇, 其具有 ≥ 2.0 到 ≤ 5.0 的羟基基团数/分子和 ≥ 450 g/mol 到 $\leq 2,000$ g/mol 的数均分子量。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在通式 (II) 的环氧化物中, R1 是氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、环己基和 / 或苯基。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 2 中使用的环状羧酸酐选自邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐和 / 或马来酸酐。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 3 中使用的催化剂选自下述组:

(A) 通式 (IX) 的胺:



(IX)

其中:

R2 和 R3 彼此独立地是氢、烷基或芳基; 或

R2 和 R3 与载有它们的 N 原子共同形成脂族不饱和的或芳族杂环;

n 是 1 到 10 的整数;

R4 是氢、烷基或芳基; 或

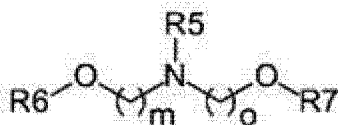
R4 表示 $-(CH_2)_x-N(R41)(R42)$, 其中:

R41 和 R42 彼此独立地是氢、烷基或芳基; 或

R41 和 R42 与载有它们的 N 原子共同形成脂族不饱和的或芳族杂环;

x 是 1 到 10 的整数;

(B) 通式 (X) 的胺:



(X)

其中:

R5 是氢、烷基或芳基;

R6 和 R7 彼此独立地是氢、烷基或芳基;

m 和 o 彼此独立地是 1 到 10 的整数 ; 和 / 或 :

(C) 二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷、二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯、二烷基苄胺、二甲基哌嗪、2,2'-二吗啉基二乙醚和 / 或吡啶。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 2 中, 环状酐与步骤 1 中得到的产物中的羟基基团的摩尔比是 $\geq 0.75:1$ 到 $\leq 1.3:1$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 基于步骤 2 和 3 中的反应批料的总质量计, 在步骤 3 中所述每分子包含至少一个氮原子的催化剂以 ≥ 500 ppm 到 $\leq 1,500$ ppm 的含量存在。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 3 中, 环氧乙烷与步骤 1 中得到的产物中的羟基基团的摩尔比为 $\geq 0.90:1$ 到 $\leq 5.0:1$ 。

9. 具有伯羟基端基的聚醚碳酸酯多元醇, 其可通过根据权利要求 1 的方法得到, 其包含聚醚碳酸酯嵌段、末端羟乙基基团和链接所述聚醚碳酸酯嵌段和所述末端羟乙基基团的二酯单元, 且其中基于所述聚醚碳酸酯多元醇的所有端基计, 末端双键的摩尔含量为 ≥ 0 毫当量 / kg 到 ≤ 10 毫当量 / kg。

10. 根据权利要求 9 所述的聚醚碳酸酯多元醇, 其中伯羟基基团的摩尔含量为 ≥ 50 mol% 到 ≤ 100 mol%, 相对于整个聚醚碳酸酯多元醇中的仲羟基基团计。

11. 根据权利要求 9 所述的聚醚碳酸酯多元醇, 其具有 ≥ 10 mg KOH/g 到 ≤ 100 mg KOH/g 的 OH 值。

12. 根据权利要求 9 所述的聚醚碳酸酯多元醇, 其具有 ≥ 0.01 mg KOH/g 到 ≤ 5 mg KOH/g 的酸值。

13. 聚醚碳酸酯多元醇组合物, 其包含根据权利要求 10 的聚醚碳酸酯多元醇, 以及另外包含:

(A) 通式 (XI) 的胺:



其中:

R8 和 R9 彼此独立地是氢、烷基或芳基 ; 或

R8 和 R9 与载有它们的 N 原子共同形成脂族不饱和的或芳族杂环 ;

p 是 1 到 10 的整数, 即, 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 ;

R10 是氢、烷基或芳基 ; 或

R10 表示 $-(\text{CH}_2)_y-\text{N}(\text{R11})(\text{R12})$, 其中:

R11 和 R12 彼此独立地是氢、烷基或芳基 ; 或

R11 和 R12 与载有它们的 N 原子共同形成脂族不饱和的或芳族杂环 ;

y 是 1 到 10 的整数, 即, 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 ;

(B) 通式 (XII) 的胺:



其中：

R13 是氢、烷基或芳基；

R14 和 R15 彼此独立地是氢、烷基或芳基；

r 和 s 彼此独立地是 1 到 10 的整数，即，1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10；

和 / 或：

(C) 二氮杂双环 [2. 2. 2] 辛烷、二氮杂双环 [5. 4. 0] 十一碳 -7- 烯、二烷基苄胺、二甲基哌嗪、2, 2' - 二吗啉基二乙醚和 / 或吡啶。

14. 聚氨酯聚合物，其可从多异氰酸酯与根据权利要求 9 的聚醚碳酸酯多元醇或根据权利要求 13 的聚醚碳酸酯多元醇组合物的反应得到。

15. 根据权利要求 14 所述的聚氨酯聚合物，其是聚氨酯柔性嵌段泡沫或是聚氨酯柔性成型泡沫。

制备具有伯羟基端基的聚醚碳酸酯多元醇的方法和由其制备的聚氨酯聚合物

[0001] 本发明涉及制备具有伯羟基端基的聚醚碳酸酯多元醇的方法,包括以下步骤:使具有活性氢原子的起始剂化合物与环氧化物和二氧化碳在双金属氰化物催化下反应,所得产物与环状羧酸酐反应,以及由此得到的产物与环氧乙烷在每分子包含至少一个氮原子的催化剂(其中将具有相同取代基的非环叔胺排除在外)的存在下反应。本发明还涉及可通过该方法得到的聚醚碳酸酯多元醇、包含这些多元醇的组合物和基于这些多元醇的聚氨酯聚合物。

[0002] 通过双金属氰化物催化(DMC 催化)制得的长链聚醚多元醇也被称为 IMPACT 聚醚。因体系所致,它们主要具有仲羟基端基。环氧乙烷/环氧丙烷混合物(EO/PO)的使用仅能最多达到一定的EO含量;因此主要包含伯羟基端基的长链聚醚多元醇无法根据 Impact 工艺得到。作为替代,这样的聚醚通过如下方法得到:其中仅用常规碱性催化(例如 KOH)来进行催化,或者以如下两阶段法方式得到:其中将EO末端嵌段聚合到借助于DMC催化得到的IMPACT-PO-聚醚,任选PO/EO-混合聚醚或具有PO/EO-混合末端嵌段的聚醚上。

[0003] KOH法通常具有下述缺点,即必须将该催化剂例如通过中和及过滤昂贵而复杂地分离。此外,尤其是在长链聚醚的情况中,生成不希望的烯属端基作为副产物。这样的烯属端基或烯丙基醚端基降低了这些聚醚的官能度,并且使其在某些应用中难以使用。它们还导致品质较差的聚氨酯-(PUR-)产品。

[0004] 在H-官能起始剂物质(起始剂)存在或不存在的条件下通过氧化烯(环氧化物)和二氧化碳的催化反应制备聚醚碳酸酯多元醇已经被广泛研究超过40年(例如Inoue等, Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969)。例如使用H-官能起始剂物质的该反应在图示(I)中图解示出,其中R表示有机残基如烷基、烷芳基或芳基,所述有机残基各自也可以包含杂原子例如O、S、Si等,并且其中e和f表示整数,且其中仅应如此理解这里在图示(I)中所显示的产品聚醚碳酸酯多元醇,即原则上可以在所得到的聚醚碳酸酯多元醇中重新找到具有所示结构的嵌段,但嵌段的顺序、数目和长度以及起始剂的OH官能度可以变化并且不限于图示(I)中所示的聚醚碳酸酯多元醇。该反应(参见图示(I))在生态上是非常有利的,因为该反应是温室气体如CO₂转化成聚合物的反应。方程(I)中所示的环状碳酸酯(例如对于R=CH₃,为异丙二醇碳酸酯)作为另外的产品生成,实际为副产物。

[0005]



(I)

[0006] US 4,487,853公开了一种制备具有高伯羟基含量的聚醚酯多元醇的方法。在该方法中,在50℃-125℃的温度下,使a)多元醇与烯化氧的缩合物与环状羧酸酐的反应产物

和 b) 环氧乙烷反应。所述缩合物得自具有 2-8 个羟基和 30-45 的当量重量的多元醇以及具有 2-4 个碳原子的烯化氧及其混合物。该缩合物具有 500 到 10,000 的当量重量。在与环状羧酸酐反应之后,得到半酯。a) 与环氧乙烷的反应在有效量的胺、氧化物或二价金属催化剂的存在下发生。酸酐当量与缩合物当量之比在约 1:1 到约 1:2 的范围,且环氧乙烷与酐的摩尔比在约 2:1 到约 1.5:1 的范围。此外公开了得自有机多异氰酸酯与这些多元醇的反应的聚氨酯。然而,在 US 4,487,853 中没有描述怎样能以尽可能低的工艺费用将在 DMC 催化下制得的聚醚多元醇转化为具有伯羟基端基的多元醇。

[0007] 因此仍存在对具有伯羟基端基的聚醚碳酸酯多元醇的制备方法,特别是这样的转化通过 DMC 催化制得的聚醚碳酸酯的方法的需求。

[0008] 令人惊奇地已发现,该目标可通过如下的制备具有伯羟基端基的聚醚碳酸酯多元醇的方法得以实现,所述方法包括以下步骤:

[0009] 1. 使具有活性氢原子的起始剂化合物与二氧化碳和与至少一种通式(II)的环氧化物(烯化氧)反应:



[0011] 其中 R1 表示氢、烷基残基或芳基残基,且条件是基于所用的环氧化物(II)的总量计, ≥ 0 重量%到 ≤ 30 重量%是环氧乙烷,

[0012] 其中该反应在双金属氧化物催化剂(DMC 催化剂)存在下进行,且其中优选除了可能的蒸馏步骤之外该反应的粗产物不经进一步处理;

[0013] 2. 使步骤 1 中得到的产物与环状羧酸酐;和

[0014] 3. 使步骤 2 中得到的产物与环氧乙烷在每分子包含至少一个氮原子的催化剂的存在下反应,其中具有相同取代基的非环叔胺不计在所述催化剂内。

[0015] 根据本发明的方法的一个优点是,在 DMC 催化下制得的聚醚碳酸酯多元醇甚至在高平均分子量下实际 OH 官能度与理想 OH 官能度之间也没有显示出偏差或显示出在技术上无关紧要的偏差,其反应生成具有较高伯羟基基团(下文中也简称为“伯 OH-基团”)含量的聚醚碳酸酯多元醇。由于省略了在第一步之后去除催化剂,实现了整体工艺的简化。

[0016] 作为在步骤 1 中的具有活性氢原子的起始剂化合物(也称为 H-官能起始物质)优选使用具有(数均)分子量 ≥ 18 g/mol 到 $\leq 2,000$ g/mol、优选 ≥ 62 g/mol 到 $\leq 2,000$ g/mol 且具有每分子羟基基团数 ≥ 1 到 ≤ 8 、优选 ≥ 2 到 ≤ 4 的化合物。这些化合物的例子是乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、六亚甲基二醇、双酚 A、双酚 F、三羟甲基丙烷、甘油、蓖麻油、季戊四醇、山梨醇、蔗糖、降解淀粉和 / 或水。

[0017] 在步骤 1 中作为 H-官能起始物质(起始剂化合物)特别优选使用具有数均分子量 ≥ 450 g/mol 到 $\leq 2,000$ g/mol 的那些化合物或者得自 a) 具有数均分子量 ≥ 62 g/mol 到 < 450 g/mol 的化合物(在下文中也称为“低分子量起始剂化合物”)和 b) 具有数均分子量 ≥ 450 g/mol 到 $\leq 2,000$ g/mol 的化合物(在下文中也称为“起始剂多元醇”)的混合物,它们优选各自包含 ≥ 1 到 ≤ 8 、优选 ≥ 2 到 ≤ 5 个羟基基团。

[0018] 低分子量起始剂化合物的例子是乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、六亚甲基二醇、双酚 A、双酚 F、三羟甲基丙烷、甘油、蓖麻油、季戊四醇、山梨醇和 / 或蔗糖。起始剂多元醇的例子是,例如,由例如前述低分子量起始剂化合物与环

氧化物制得的聚醚多元醇,或者由例如前述起始剂化合物、环氧化物及 CO_2 制得的聚(氧化烯)碳酸酯-多元醇,其中这些起始剂多元醇各自具有 $\geq 450 \text{ g/mol}$ 到 $\leq 2,000 \text{ g/mol}$ 的数均分子量。

[0019] 通式 (II) 的环氧化物优选为具有取代基 R_1 的末端环氧化物,所述取代基 R_1 可以是氢、烷基残基或芳基残基。在整个发明的上下文中,术语“烷基”通常包括选自正烷基如甲基、乙基或丙基,支链烷基和 / 或环烷基的取代基。在整个发明的上下文中,术语“芳基”通常包括选自单核碳芳基-或杂芳基取代基如苯基和 / 或多核碳芳基-或杂芳基取代基的取代基。可行的是,多种环氧化物的混合物也可用于根据本发明的方法中,只要该环氧化物混合物的成分都落入通式 (II) 的范围内。在使用多种环氧化物的混合物时,还可以在计量加入过程中分步或连续改变环氧化物的混合物比。通常,具有 2 - 24 个碳原子的环氧化物可用于根据本发明的方法。所述具有 2 - 24 个碳原子的环氧化物是,例如,选自下组中的一种或多种化合物:环氧乙烷、环氧丙烷、1-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、2-甲基-1,2-环氧丙烷(异环氧丁烷)、1-环氧戊烷、2,3-环氧戊烷、2-甲基-1,2-环氧丁烷、3-甲基-1,2-环氧丁烷、1-环氧己烷、2,3-环氧己烷、3,4-环氧己烷、2-甲基-1,2-环氧戊烷、4-甲基-1,2-环氧戊烷、2-乙基-1,2-环氧丁烷、1-环氧庚烷、1-环氧辛烷、1-环氧壬烷、1-环氧癸烷、1-环氧十一烷、1-环氧十二烷、4-甲基-1,2-环氧戊烷、丁二烯一氧化物、一氧化异戊二烯、氧化环戊烷、氧化环己烷、氧化环庚烷、氧化环辛烷、氧化苯乙烯、氧化甲基苯乙烯、氧化蒎烯,单-或多环氧化脂肪如单-、二-和三酸甘油酯,环氧化脂肪酸、环氧化脂肪酸的 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 酯、表氯醇,缩水甘油及缩水甘油的衍生物例如甲基缩水甘油醚、乙基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯以及环氧化物官能化的烷氧基硅烷诸如例如 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三丙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基-二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基-乙基二乙氧基硅烷和 3-缩水甘油氧基丙基三异丙氧基硅烷,在每种情况中条件是基于所用的环氧化物(II)的总量计, ≥ 0 重量%到 ≤ 30 重量%是环氧乙烷。作为烯化氧优选使用 ≥ 0 重量%到 ≤ 30 重量%的环氧乙烷(基于所用的环氧化物(I)的总量计)和 ≥ 30 重量%到 ≤ 100 重量%的环氧丙烷(基于所用的环氧化物(II)的总量计),特别优选使用纯环氧丙烷。

[0020] 适合用于根据本发明的方法的步骤 1 (共聚) 的双金属氰化物催化剂 (DMC 催化剂) 原则上是由现有技术已知的(参见例如 US-A 3 404 109、US-A 3 829 505、US-A 3 941 849 和 US-A 5 158 922)。在例如 US-A 5 470 813、EP-A 700 949、EP-A 743 093、EP-A 761 708、WO 97/40086、WO 98/16310 和 WO 00/47649 中描述的 DMC 催化剂在环氧化物的均聚中具有非常高的活性,并且使得在非常低的催化剂浓度(25 ppm 或更低)下制备聚醚多元醇成为可能,因此一般不再需要从最终产物中分离催化剂。一个典型的例子是 EP-A 700 949 中所述的高活性 DMC 催化剂,其除了双金属氰化物化合物(例如六氰合钴(III)酸锌)和有机络合配体(例如叔丁醇)之外还包含具有数均分子量大于 500 g/mol 的聚醚。

[0021] 还可以使用 EP 申请号 10163170.3 中公开的碱性 DMC 催化剂。

[0022] 为制备双金属氰化物化合物合适的不含氰化物的金属盐优选具有通式 (III):

[0023] $\text{M}(\text{X})_n$ (III)

[0024] 其中

[0025] M选自金属阳离子 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} ，优选M是 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 或 Ni^{2+} ，

[0026] X是一种或多种（即，不同的）阴离子，优选选自下述的阴离子：卤离子（即，氟离子、氯离子、溴离子、碘离子）、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根；

[0027] 如果X=硫酸根、碳酸根或草酸根，则n是1，和

[0028] 如果X=卤离子、氢氧根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根或硝酸根，则n是2，

[0029] 或者合适的金属盐具有通式（IV）：

[0030] $\text{M}_r(\text{X})_3$ (IV)

[0031] 其中

[0032] M选自金属阳离子 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 Cr^{3+} ，

[0033] X是一种或多种（即，不同的）阴离子，优选选自下述的阴离子：卤离子（即，氟离子、氯离子、溴离子、碘离子）、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根；

[0034] 如果X=硫酸根、碳酸根或草酸根，则r是2；且

[0035] 如果X=卤离子、氢氧根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根或硝酸根，则r是1，

[0036] 或者合适的金属盐具有通式（V）

[0037] $\text{M}(\text{X})_s$ (V)

[0038] 其中

[0039] M选自金属阳离子 Mo^{4+} 、 V^{4+} 和 W^{4+} ，

[0040] X是一种或多种（即，不同的）阴离子，优选选自下述的阴离子：卤离子（即，氟离子、氯离子、溴离子、碘离子）、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根；

[0041] 如果X=硫酸根、碳酸根或草酸根，则s是2；且

[0042] 如果X=卤离子、氢氧根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根或硝酸根，则s是4，

[0043] 或者合适的金属盐具有通式（VI）

[0044] $\text{M}(\text{X})_t$ (VI)

[0045] 其中

[0046] M选自金属阳离子 Mo^{6+} 和 W^{6+} ，

[0047] X是一种或多种（即，不同的）阴离子，优选选自下述的阴离子：卤离子（即，氟离子、氯离子、溴离子、碘离子）、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根；

[0048] 如果X=硫酸根、碳酸根或草酸根，则t是3；且

[0049] 如果X=卤离子、氢氧根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根或硝酸根，则t是6。

[0050] 合适的金属盐的例子是氯化锌、溴化锌、碘化锌、醋酸锌、乙酰丙酮

酸锌、苯甲酸锌、硝酸锌、硫酸铁(II)、溴化铁(II)、氯化铁(II)、氯化钴(II)、硫氰酸钴(II)、氯化镍(II)和硝酸镍(II)。也可使用多种金属盐的混合物。

[0051] 适合用于制备双金属氰化物化合物的金属氰化物盐优选具有通式(VII)

[0052] $(Y)_a M' (CN)_b (A)_c$ (VII)

[0053] 其中

[0054] M' 是选自下组的一种或多种金属阳离子:Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ir(III)、Ni(II)、Rh(III)、Ru(II)、V(IV)和V(V), M' 优选是下组的一种或多种金属阳离子:Co(II)、Co(III)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(III)、Ir(III)和Ni(II),

[0055] Y 是选自下组的一种或多种金属阳离子:碱金属(即 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+)和碱土金属(即 Be^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+}),

[0056] A 是选自下组的一种或多种阴离子:卤离子(即,氟离子、氯离子、溴离子、碘离子)、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、草酸根或硝酸根,和

[0057] a 、 b 和 c 是整数,其中如此选择 a 、 b 和 c 的值,以赋予该双金属氰化物盐电中性; a 优选为1、2、3或4; b 优选为4、5或6; c 优选具有值0。

[0058] 合适的金属氰化物盐的例子是六氰合钴(III)酸钾、六氰合铁(II)酸钾、六氰合铁(III)酸钾、六氰合钴(III)酸钙和六氰合钴(III)酸锂。

[0059] 优选的含于根据本发明的DMC催化剂中的双金属氰化物化合物是通式(VIII)的化合物:

[0060] $M_x [M'_x (CN)_y]_z$ (VIII),

[0061] 其中 M 如式(III)到(VI)中所定义,和

[0062] M' 如式(VII)中所定义,和

[0063] x 、 x' 、 y 和 z 是整数,并且如此选择,以赋予该双金属氰化物化合物电中性。

[0064] 优选地,

[0065] $x = 3$, $x' = 1$, $y = 6$, 且 $z = 2$,

[0066] $M = Zn(II)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Co(II)$ 或 $Ni(II)$,和

[0067] $M' = Co(III)$ 、 $Fe(III)$ 、 $Cr(III)$ 或 $Ir(III)$ 。

[0068] 合适的双金属氰化物化合物的例子是六氰合钴(III)酸锌、六氰合铈(III)酸锌、六氰合铁(III)酸锌和六氰合钴(III)酸钴。合适的双金属氰化物化合物的其它例子可在例如US 5 158 922(第8栏,第29-66行)中找到。特别优选使用六氰合钴(III)酸锌。

[0069] 在DMC催化剂的制备中添加的有机络合配体例如公开于US 5 158 922(具体见第6栏第9-65行)、US 3 404 109、US 3 829 505、US 3 941 849、EP-A 700 949、EP-A 761 708、JP 4 145 123、US 5 470 813、EP-A 743 093和WO-A 97/40086中。作为有机络合配体例如使用可与双金属氰化物化合物形成配合物的具有杂原子诸如氧、氮、磷或硫的水溶性有机化合物。优选的有机络合配体是醇、醛、酮、醚、酯、酰胺、脲类、腈、硫化物及其混合物。特别优选的有机络合配体是脂族醚(诸如二甲氧基甲烷),水溶性脂族醇(诸如乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇和2-甲基-3-丁炔-2-醇),既包含脂族或环脂族醚基团又包含脂族羟基基团的化合物(诸如例如乙二醇单叔丁醚、二

乙二醇单叔丁醚、三丙二醇单甲醚和 3-甲基-3-氧杂环丁烷-甲醇。最优选的有机络合配体是选自下组的一种或多种化合物：二甲氧基乙烷、叔丁醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、乙二醇单叔丁醚和 3-甲基-3-氧杂环丁烷-甲醇。

[0070] 任选地，在制备 DMC 催化剂时使用选自以下化合物类型的一种或多种络合组分：聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚烷撑二醇脱水山梨醇酯、聚烷撑二醇缩水甘油醚、聚丙烯酰胺、聚（丙烯酸-共-丙烯酸）、聚丙烯酸、聚（丙烯酸-共-马来酸）、聚丙烯腈、聚丙烯酸烷基酯、聚甲基丙烯酸烷基酯、聚乙烯基甲基醚、聚乙烯基乙基醚、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚-N-乙烯基吡咯烷酮、聚（N-乙烯基吡咯烷酮-共-丙烯酸）、聚乙烯基甲基酮、聚（4-乙基苯酚）、聚（丙烯酸-共-苯乙烯）、噁唑啉聚合物、聚亚烷基亚胺、马来酸-和马来酸酐共聚物、羟乙基纤维素和聚缩醛，或者多官能醇的缩水甘油醚、糖苷、羧酸酯、胆汁酸或其盐、酯或酰胺，环糊精、磷化合物、 α ， β -不饱和羧酸酯或离子表面活性或界面活性化合物。

[0071] 优选地，在制备 DMC 催化剂时，在第一步骤中，在有机络合配体（例如叔丁醇）的存在下，使以化学计量过量使用的金属盐（例如氯化锌）的水溶液（至少 50 mol%，基于金属氰化物盐计），即是说至少 2.25 比 1.00 的不含氰化物的金属盐与金属氰化物盐的摩尔比）和金属氰化物盐（例如六氰合钴酸钾）的水溶液反应，以至于形成包含双金属氰化物化合物（例如六氰合钴酸锌）、水、过量的不含氰化物的金属盐和有机络合配体的悬浮液。在此，有机络合配体可以存在于不含氰化物的金属盐和 / 或金属氰化物盐的水溶液中，或者将其直接加入在双金属氰化物化合物沉淀后得到的悬浮液中。已经证明，在强烈搅拌下将不含氰化物的金属盐和金属氰化物盐的水溶液和有机络合配体混合是有利的。然后任选地用一种另外的络合配体处理在第一步骤中形成的悬浮液。在此，优选在与水和络合配体的混合物中来使用络合组分。用于施行第一步骤（即制备悬浮液）的一个优选方法使用混合喷嘴进行，特别优选使用如 WO-A 01/39883 中所述的喷射分散器进行。

[0072] 在第二步骤中，通过已知技术，诸如离心或过滤将固体（即根据本发明的催化剂的前体）从悬浮液中分离。

[0073] 在一个优选的用于制备所属催化剂的实施方案中，随后在第三工艺步骤中用有机络合配体的水溶液洗涤分离的固体（例如通过再悬浮和随后通过过滤或离心分离的重新分离）。以这样的方式，可从催化剂中除去例如水溶性副产物如氯化钾。优选地，该水性洗涤液中有有机络合配体的量在 40—80 重量%之间，基于所有溶液计。

[0074] 在第三步骤中，任选地将另外的络合组分加入该水性洗涤液，所述络合组分优选在 0.5—5 重量%之间，基于整个溶液计。

[0075] 此外，多于一次地洗涤所分离的固体是有利的。为此，例如，可重复第一洗涤过程。然而，优选使用非水性液体，例如有机络合配体和另外的络合配体的混合物用于进一步的洗涤过程。

[0076] 随后，任选在粉末化之后，在通常 20–100℃ 的温度下和在通常 0.1 mbar 到常压（1013 mbar）的压力下，将经分离并任选洗涤的固体干燥。

[0077] 通过过滤、洗涤滤饼并干燥将 DMC 催化剂从悬浮液中分离的优选的方法描述于 WO-A 01/80994 中。

[0078] 基于所用的起始剂化合物和环氧化物(II)的总质量计，可以例如以 ≥ 1 ppm 到 $\leq 1,000$ ppm 和优选 ≥ 10 ppm 到 ≤ 500 ppm 的含量来使用所述催化剂。

[0079] 在根据本发明的方法中提供,在步骤1中所述环氧化物(II)包含最多30重量%的环氧乙烷。已发现,在较高的环氧乙烷含量下,对于在该方法的后续步骤中的进一步处理而言不能得到令人满意的反应产物。

[0080] 在本发明范围内提供,步骤1的反应的粗产物除了可能的蒸馏步骤之外不经进一步纯化。因此该蒸馏步骤是任选的。通过蒸馏,例如,可将未反应的环氧化物(II)从所得的多元醇中除去。先前未用于产物的纯化步骤可以是例如过滤、溶剂萃取或色谱纯化。根据本发明的方法的优点存在于此,因为避免了用于通过KOH方法制备的聚醚多元醇的成本高昂的纯化步骤。另外的纯化步骤不是必要的,因为双金属氰化物催化剂可保留在粗产物中而不会干扰后续的反应,并且此外仅需要少的量。

[0081] 在步骤1(共聚)中,一种或多种环氧化物与二氧化碳的计量加入可同时或顺序进行,其中可将所有二氧化碳的量一次加入或随着反应时间计量加入。优选进行二氧化碳的计量加入。一种或多种环氧化物的计量加入可与二氧化碳的计量加入同时或顺序进行。如果使用多种环氧化物用于合成聚醚碳酸酯多元醇,则其计量加入可同时或顺序经由各自分别计量加入来进行,或者经由一次或多次计量加入来进行,从而使至少两种环氧化物作为混合物计量加入。通过这样计量加入环氧化物和二氧化碳,可合成无规的、交替的、嵌段的或梯度聚醚碳酸酯多元醇。在反应期间反应混合物中游离环氧化物的浓度优选为>0-40重量%,特别优选>0-25重量%,最优选>0-15重量%(在每种情况中基于反应混合物的重量计)。

[0082] 优选地,基于引入聚醚碳酸酯多元醇中的二氧化碳的计算量,使用过量的二氧化碳,因为由于二氧化碳的反应惰性造成过量的二氧化碳是有利的。二氧化碳的量可通过在各自的反应条件下的总压来确定。已证实,对于用于制备聚醚碳酸酯多元醇的共聚而言,作为总压(绝对),0.01到120 bar,优选0.1到110 bar,特别优选1到100 bar的范围是有利的。此外已发现,对于根据本发明的方法而言,用于制备聚醚碳酸酯多元醇的共聚有利地在50-150℃,优选在60到145℃,特别优选在70到140℃,并且非常特别优选在90到130℃下进行。如果将温度调节到低于50℃的温度,则反应停止。在温度高于150℃时,不希望的副产物的量急遽上升。此外应注意,在选择压力和温度时,将CO₂尽可能地从气体状态转化为液体和/或超临界液体状态。然而,也可将CO₂作为固体添加到反应器中,并随后在所选的反应条件下转化为液体和/或超临界液体状态。

[0083] 在根据本发明的步骤1的另一个实施方式(在下文中也称为“半间歇应用”)中,在步骤1中预先将一种或多种起始剂多元醇、二氧化碳和DMC催化剂引入反应器体系中,并且将一种或多种低分子量起始剂化合物与一种或多种烯化氧(B1)一起连续添加。在此,起始剂多元醇和低分子量起始剂化合物的所使用的量的总和对应于步骤1中所用的起始剂化合物的总量。优选地,低分子量起始剂化合物和一种或多种烯化氧的计量加入同时终止,或者首先将低分子量起始剂化合物与第一分量的一种或多种烯化氧一起计量加入,随后将第二分量的一种或多种烯化氧计量加入,其中所述一种或多种烯化氧的第一和第二分量的总和对应于步骤1中所用的一种或多种烯化氧的总量。所述第一分量为步骤1中所用的烯化氧的总量的60-90重量%且第二分量为40-10重量%。在将这些起始材料计量加入之后,可紧接进行后反应阶段,其中可通过监控压力来量化烯化氧的消耗。当达到恒压后,将终产物从反应器中排出(任选地在施加真空之后或通过汽提去除未反应的烯化

氧)。在反应期间被连续计量加入到反应器中的起始剂化合物的量优选为至少 20 摩尔 % 当量,特别优选 70-95 摩尔 % 当量 (在每种情况中基于起始剂化合物的总量计)。

[0084] 在根据本发明的步骤 1 的另一个实施方式(在下文中也称为“连续应用”)中,将得自步骤 1 的产物从反应器中连续移除。在该方法中,在步骤 1 中预先将一种或多种起始剂多元醇、二氧化碳和 DMC 催化剂引入反应器体系中,并将一种或多种低分子量起始剂化合物与一种或多种烯化氧 B1) 和 DMC 催化剂一起连续加入,并将得自步骤 1 的产物从反应器中连续移除,其中在进行该方法期间,任选通过后计量加入二氧化碳使压力恒定保持在上述总压。

[0085] 特别优选的反应器是:管式反应器、搅拌釜、环流反应器。在搅拌釜中制备聚醚碳酸酯多元醇时,出于安全理由,搅拌釜的反应混合物中的游离环氧化物(烯化氧)含量不应超过 15 重量%(参见例如 WO-A 2004/081082;第 3 页;14 行)。因此在以半间歇应用还有以连续应用制备聚醚碳酸酯多元醇时,应该相应调节环氧化物的计量加入速率,以使得环氧化物的反应足够迅速,并且使得通过环氧化物的计量加入而导致的搅拌釜的反应混合物中游离环氧化物的含量不超过 15 重量%。可以连续或非连续地送入二氧化碳。在共聚时,二氧化碳的压力可变。在添加环氧化物期间可逐渐升高或降低 CO₂压力或保持 CO₂压力恒定。部分环氧化物的添加也可以在不存在 CO₂的情况下进行,以例如在所产生的共聚物上构建纯环氧化物的部分链段。

[0086] 经活化的催化剂-起始剂-混合物可以在搅拌釜以及在另外的反应容器(管式反应器或环流反应器)中与环氧化物和二氧化碳(进一步)共聚。

[0087] 在管式反应器的情形中,通过管连续泵送活化的催化剂和起始剂以及环氧化物和二氧化碳。反应参与物的摩尔比根据希望的聚合物而变化。在一个优选的实施方式中,在此情况下将二氧化碳以其超临界形式,即准液体计量加入,以使组分更好的混合成为可能。为了更好地彻底混合反应参与物,有利地安装例如由 Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH 市售的混合元件。经常因为设备不能建立具有良好搅拌的湍流状况,因此仅存在层流分布。

[0088] 当然可将回路反应器用于制备聚醚碳酸酯多元醇。在此项目下,通常包括具有物质循环的反应器。回路反应器的使用是特别有利的,因为这里可以实现返混,因此环氧化物浓度会低。为了实现完全转化,通常在下游安装管(“停留管”)。

[0089] 根据本发明得到的聚醚碳酸酯多元醇具有下述官能度:至少 1,优选 1 到 8,特别优选 1 到 6,和非常特别优选 2 到 4。分子量为优选 400 到 10,000 g/mol,和特别优选 500 到 6,000 g/mol。

[0090] 用于活化所用的 DMC 催化剂的活化步骤(在存在或不存在二氧化碳的情况下)可在步骤 1 之前。在搅拌釜中进行所述共聚时,在先的 DMC 催化剂的活化步骤可在,例如,随后用于共聚的搅拌釜中进行,或者可选地在自身也可作为管式反应器或搅拌釜的上游反应器中进行。在管式反应器中进行所述共聚时,在先的 DMC 催化剂的活化步骤可在,例如,该管式反应器的第一子区中进行,或者在自身也可作为管式反应器或搅拌釜的上游反应器中进行。

[0091] 如下步骤被称为 DMC 催化剂的活化步骤:在该步骤中,将部分量的环氧化物(II)任选在 CO₂的存在下添加到 DMC 催化剂中,随后中断环氧化物的添加,由此,由于随后的放热化学反应观察到反应器中的温度峰值(“热点”)和/或压降(在搅拌釜中进行的情况中)。所述活化工艺步骤是从将部分量的烯化氧混合物任选在 CO₂的存在下添加到 DMC 催

化剂中直到达到热点的时间段。通常,通过升高温度或降低压力来干燥 DMC 催化剂和任选 H- 官能化起始剂化合物的步骤可在活化步骤之前,在本发明范围内这种干燥步骤不是活化步骤的一部分。

[0092] 在根据本发明的方法的步骤 2 中使得自步骤 1 的产物进一步反应。在此,使所得聚醚碳酸酯多元醇的末端羟基基团与环状羧酸酐反应。打开酸酐基团,得到与聚醚碳酸酯多元醇的酯键和另一个游离羧基。该反应任选在每分子包含至少一个氮原子的催化剂的存在下进行。优选地,这是一个有机分子,因此所述催化剂是有机胺。然而,不包括具有相同取代基的非-环叔胺。这样的不合适的胺的例子是三乙胺。如果使用催化剂,其有利地是如下面的步骤 3 中的同一催化剂。

[0093] 基于步骤 2 中该反应批料的总重量计,所述含氮催化剂的量可以是,例如, ≥ 10 ppm 到 $\leq 10,000$ ppm,优选 ≥ 50 ppm 到 $\leq 5,000$ ppm,和更优选 ≥ 100 ppm 到 $\leq 2,000$ ppm。在此,步骤 2 中的反应温度可以是 $\geq 70^{\circ}\text{C}$ 到 $\leq 150^{\circ}\text{C}$,且优选 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 到 $\leq 135^{\circ}\text{C}$ 。

[0094] 根据本发明的方法的步骤 3 涉及步骤 2 中得到的产物与环氧乙烷的反应。通过聚醚碳酸酯的羧基基团的反应,伴随开环形成羟基烷基残基。优选地, $\geq 80\%$ 、 $\geq 90\%$ 或 $\geq 95\%$ 的羧基基团与环氧化物反应,并优选得到 ≥ 50 mol% 到 ≤ 100 mol% 或者 ≥ 60 mol% 到 ≤ 90 mol% 的伯羟基基团含量。

[0095] 根据本发明提供,该反应在每分子包含至少一个氮原子的催化剂的存在下进行。优选地,这是有机分子,因此所述催化剂是有机胺。但是,根据本发明不包含具有相同取代基的非环叔胺。这样的不合适的胺的例子是三乙胺。

[0096] 基于步骤 3 中该反应批料的总重量计,所述含氮催化剂的量可以是,例如, ≥ 10 ppm 到 $\leq 10,000$ ppm,优选 ≥ 50 ppm 到 $\leq 5,000$ ppm,和更优选 ≥ 100 ppm 到 $\leq 2,000$ ppm。在此,步骤 3 中的反应温度可以是 $\geq 70^{\circ}\text{C}$ 到 $\leq 150^{\circ}\text{C}$,且优选 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 到 $\leq 135^{\circ}\text{C}$ 。

[0097] 该反应有利地紧接在步骤 2 之后,由此在与环状羧酸酐的反应结束后将环氧乙烷添加到反应批料中。

[0098] 在根据本发明方法的一个实施方式中,步骤 1 中使用的起始剂化合物是聚(氧化烯)-多元醇(即聚醚多元醇)或聚(氧化烯)碳酸酯-多元醇(即可从 H- 官能化起始剂化合物开始通过二氧化碳与环氧化物的共聚得到的产物),在每种情况中其具有 ≥ 2.0 到 ≤ 5.0 的平均官能度和 ≥ 450 g/mol 到 $\leq 1,000$ g/mol 的数均分子量。平均官能度还可为 ≥ 2.3 到 ≤ 4.0 。这些聚(氧化烯)-多元醇和聚(氧化烯)碳酸酯-多元醇还可具有 200 mg KOH/g 到 ≤ 300 mg KOH/g 的 OH 值。该 OH 值可借助标准 DIN 53240 测定。

[0099] 在根据本发明的方法的另一个实施方式中,在通式 (II) 的环氧化物中, R1 是氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、环己基和 / 或苯基。优选地, R1 在这里是甲基。所用的环氧化物则是环氧丙烷。同样优选环氧丙烷与环氧乙烷的混合物,由此得到混合的聚醚嵌段。也可依次使用数种具有不同混合比例的环氧丙烷与环氧乙烷的混合物。

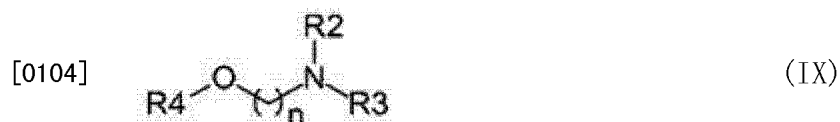
[0100] 在根据本发明的方法的另一个实施方式中,步骤 1 中的双金属氰化物催化剂包括锌、钴和叔丁醇。优选地,基于催化剂的量计,该催化剂另外包含 ≥ 5 重量%到 ≤ 80 重量%的具有数均摩尔质量 ≥ 500 g/mol 的聚醚。该聚醚的含量也可 ≥ 10 重量%到 ≤ 70 重量%,和特别优选 ≥ 15 重量%到 ≤ 60 重量%。特别适合的聚醚是,例如具有平均

OH官能度为2到8且数均摩尔质量为 $\geq 1,000$ g/mol到 $\leq 10,000$ g/mol、且优选 $\geq 1,000$ g/mol到 $\leq 5,000$ g/mol的聚醚多元醇。具有数均分子量为 $\geq 1,000$ g/mol到 $\leq 4,000$ g/mol的聚(氧丙烯)多元醇,特别是二元醇和/或三元醇,可被提及作为例子。

[0101] 在根据本发明的方法的另一个实施方式中,步骤2中使用的环状羧酸酐选自邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐和/或马来酸酐。

[0102] 在根据本发明的方法的另一个实施方式中,步骤3中使用的催化剂选自下述组:

[0103] (A) 通式(IX)的胺:



[0105] 其中:

[0106] R2和R3彼此独立地是氢、烷基或芳基;或

[0107] R2和R3与载有它们的N原子共同形成脂族不饱和或芳族杂环;

[0108] n是1到10的整数;

[0109] R4是氢、烷基或芳基;或

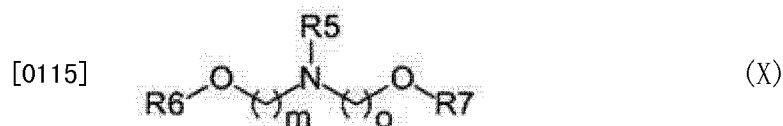
[0110] R4表示 $-(CH_2)_x-N(R41)(R42)$,其中:

[0111] R41和R42彼此独立地是氢、烷基或芳基;或

[0112] R41和R42与载有它们的N原子共同形成脂族不饱和或芳族杂环;

[0113] x是1到10的整数;

[0114] (B) 通式(X)的胺:



[0116] 其中:

[0117] R5是氢、烷基或芳基;

[0118] R6和R7彼此独立地是氢、烷基或芳基;

[0119] m和o彼此独立地是1到10的整数;

[0120] 和/或:

[0121] (C) 二氮杂双环[2.2.2]辛烷、二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、二烷基苄胺、二甲基哌嗪、2,2'-二吗啉基二乙醚和/或吡啶。

[0122] 任选可用于所述方法的步骤2中的催化剂同样可选自所述的组(A)、(B)和/或(C)。

[0123] 通式(IX)的胺在最宽泛的意义上可被描述为氨基醇或其醚。如果R4是氢,则在聚醚碳酸酯多元醇与多异氰酸酯反应时该催化剂可构建到聚氨酯基质中。为防止催化剂溢出在聚氨酯表面上,所谓的“雾化”-或VOC(易挥发有机化合物)-问题,这是有利的,在胺的情况中这种溢出会伴有难闻气味的问题。

[0124] 通式(X)的胺在最宽泛的意义上可被描述为氨基(双)醇或其醚。如果R6或R7是氢,则这些催化剂同样可构建到聚氨酯基质中。

[0125] 优选的是,在通式(IX)的胺中,R2和R3是甲基,R4是氢,且n=2,或者R2和R3是

甲基, R4 是 $-(CH_2)_2-M(CH_3)_2$, 且 $n=2$ 。总体上, 得到 N,N-二甲基乙醇胺或双(2-(二甲氨基)乙基)醚。

[0126] 此外优选的是, 在通式 (X) 的胺中, R5 是甲基, R6 和 R7 是氢, $m=2$, 且 $o=2$ 。总体上, 由此得到 N-甲基二乙醇胺。

[0127] 在根据本发明的方法的另一个实施方式中, 在步骤 2 中, 环状酸酐与步骤 1 中得到的产物中的羟基基团的摩尔比是 $\geq 0.75:1$ 到 $\leq 1.3:1$ 。优选地, 该比为 $\geq 0.95:1$ 到 $\leq 1.25:1$, 更优选 $\geq 1.02:1$ 到 $\leq 1.15:1$ 。

[0128] 在根据本发明的方法的另一个优选实施方式中, 在步骤 3 中, 基于步骤 3 中该反应批料的总重量计, 每分子包含至少一个氮原子的催化剂以 ≥ 500 ppm 到 $\leq 1,500$ ppm 的含量存在。该催化剂的含量也可 ≥ 750 ppm 到 $\leq 1,250$ ppm。如果在步骤 2 中也使用这样一种催化剂, 这也同样适用。

[0129] 在根据本发明的方法的另一个实施方式中, 在步骤 3 中, 环氧乙烷与步骤 1 中得到的产物中的羟基基团的摩尔比为 $\geq 0.90:1$ 到 $\leq 5.0:1$ 。该比也可 $\geq 1.0:1$ 到 $\leq 2.0:1$ 或优选 $\geq 1.05:1$ 到 $\leq 1.2:1$ 。

[0130] 此外, 本发明的主题是可通过根据本发明的方法得到的具有伯羟基端基的聚醚碳酸酯多元醇, 其包含聚醚碳酸酯嵌段、末端羟乙基基团以及连接所述聚醚碳酸酯嵌段和所述末端羟乙基基团的二酯单元, 且其中基于该聚醚碳酸酯多元醇的所有末端基团计, 其末端双键的摩尔含量为 ≥ 0 毫当量/kg 到 ≤ 10 毫当量/kg。所述聚醚碳酸酯多元醇可通过根据本发明的方法得到, 特别是借此得到。因此对于其构建的细节, 请参考对方法的陈述。

[0131] 聚醚碳酸酯嵌段可以是, 但不受其所限, 二氧化碳与环氧乙烷、环氧丙烷、或者环氧乙烷/环氧丙烷在二-、三-、四-或五官能醇上起始的嵌段和/或这些嵌段的任意顺序。聚醚碳酸酯嵌段中的单体单元数可在 ≥ 10 个单体单元到 $\leq 5,000$ 个单体单元, 优选 ≥ 50 个单体单元到 $\leq 1,000$ 个单体单元的范围。

[0132] 聚醚碳酸酯嵌段上连接着二酯单元, 其可归因于聚醚碳酸酯嵌段的 OH 端基与环状羧酸酐反应的产物。首先通过开环形成半酯, 该半酯随后与环氧乙烷反应得到羟乙基端基。所述环状羧酸酐的例子是邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐和/或马来酸酐。

[0133] 根据本发明的聚醚碳酸酯多元醇的特征是, 无论其摩尔质量如何, 基于该聚醚碳酸酯多元醇的所有端基计(其在这里应被理解为聚醚碳酸酯多元醇分子的整体), 末端双键的含量在 ≥ 0 到 ≤ 10 毫当量/kg 的范围。对于所有实际目的而言, 即其不含饱和末端基团。该末端基团将导致聚醚碳酸酯的官能度降低并在聚氨酯聚合物的制备中导致相应的缺点。例如通过借助于 DMC 催化将聚醚碳酸酯嵌段聚合到起始剂-醇上可避免所述末端双键。可借助于 1H -NMR 光谱来研究根据本发明的聚醚碳酸酯多元醇的末端不饱和基团的缺陷。另一种惯用方法是根据 ISO 17710 借助于醋酸汞来确定末端双键。含量也可 ≥ 0 毫当量/kg 到 ≤ 5 毫当量/kg。此外, 根据本发明的聚醚碳酸酯多元醇可具有 ≥ 2 到 ≤ 6 范围的官能度和 $\geq 1,800$ Da 到 $\leq 20,000$ Da 范围的摩尔质量。

[0134] 在根据本发明的聚醚碳酸酯多元醇的一个实施方式中, 伯羟基基团的摩尔含量是 ≥ 50 mol% 到 ≤ 100 mol%。在此应将其理解为伯羟基基团相对于整个聚醚碳酸酯多元醇中的仲羟基基团, 即, 并非基于单个分子计相比的摩尔含量。其可例如借助于 1H -NMR 光谱

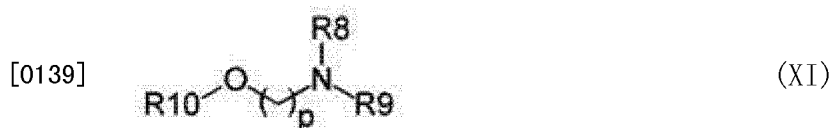
来测定。该含量也可在 $\geq 55 \text{ mol\%}$ 到 $\leq 90 \text{ mol\%}$ 或 $\geq 60 \text{ mol\%}$ 到 $\leq 85 \text{ mol\%}$ 的范围。

[0135] 在根据本发明的聚醚碳酸酯多元醇的另一个实施方式中,其具有 $\geq 10 \text{ mg KOH/g}$ 到 $\leq 100 \text{ mg KOH/g}$ 的 OH 值。该羟基值可借助标准 DIN 53240 测定,并且也可为 $\geq 15 \text{ mg KOH/g}$ 到 $\leq 80 \text{ mg KOH/g}$ 或 $\geq 20 \text{ mg KOH/g}$ 到 $\leq 50 \text{ mg KOH/g}$ 。

[0136] 在根据本发明的聚醚碳酸酯多元醇的另一个实施方式中,其具有 $\geq 0.01 \text{ mg KOH/g}$ 到 $\leq 5 \text{ mg KOH/g}$ 的酸值。该酸值可借助标准 DIN 53402 测定,并且也可为 $\geq 0.02 \text{ mg KOH/g}$ 到 4.9 mg KOH/g 或 $\geq 0.02 \text{ mg KOH/g}$ 到 $\leq 4.8 \text{ mg KOH/g}$ 。

[0137] 本发明的另一主题是聚醚碳酸酯多元醇组合物,其包含根据本发明的聚醚碳酸酯多元醇,以及此外:

[0138] (A) 通式 (XI) 的胺:



[0140] 其中:

[0141] R8 和 R9 彼此独立地是氢、烷基或芳基;或

[0142] R8 和 R9 与载有它们的 N 原子共同形成脂族不饱和或芳族杂环;

[0143] p 是 1 到 10 的整数,即,1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10;

[0144] R10 是氢、烷基或芳基;或

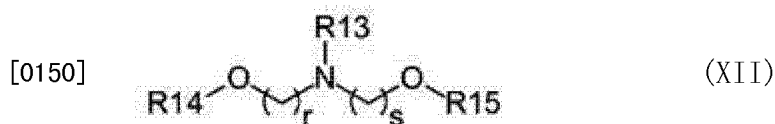
[0145] R10 表示 $-(\text{CH}_2)_y-\text{N}(\text{R11})(\text{R12})$, 其中:

[0146] R11 和 R12 彼此独立地是氢、烷基或芳基;或

[0147] R11 和 R12 与载有它们的 N 原子共同形成脂族不饱和或芳族杂环;

[0148] y 是 1 到 10 的整数,即,1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10;

[0149] (B) 通式 (XII) 的胺:



[0151] 其中:

[0152] R13 是氢、烷基或芳基;

[0153] R14 和 R15 彼此独立地是氢、烷基或芳基;

[0154] r 和 s 彼此独立地是 1 到 10 的整数,即,1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10;

[0155] 和/或:

[0156] (C) 二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷、二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯、二烷基苄胺、二甲基哌嗪、2,2'-二吗啉基二乙醚和/或吡啶。

[0157] 在某些方案中,这样的化合物也可用作所谓的发泡催化剂,即它们优先催化异氰酸酯基团与水的反应,形成二氧化碳,并且还以较低程度催化异氰酸酯与羟基基团的反应,形成氨基甲酸酯基团。因此该组合物可直接进一步用于制备聚氨酯。如果存在 Zerewitinoff-活性氢原子,则这些催化剂可被引入到聚氨酯基质中。这降低了聚氨酯中的挥发性有机物质的含量。优选的是 N,N-二甲基乙醇胺、双(2-(二甲氨基)乙基)醚、N-甲基二乙醇胺或二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷。

[0158] 相对于根据本发明的聚醚碳酸酯多元醇,这些化合物(A)、(B)和/或(C)的质量含量可以是,例如, ≥ 10 ppm到 $\leq 10,000$ ppm,优选 ≥ 50 ppm到 $\leq 5,000$ ppm,且更优选 ≥ 100 ppm到 $\leq 2,000$ ppm。

[0159] 本发明的另一主题是可从多异氰酸酯与根据本发明的聚醚碳酸酯多元醇或根据本发明的聚醚碳酸酯多元醇组合物的反应得到的聚氨酯聚合物。根据本发明,术语“聚氨酯聚合物”还包括可从多异氰酸酯与根据本发明的聚醚碳酸酯多元醇或根据本发明的聚醚碳酸酯多元醇组合物的反应得到的预聚物。

[0160] 根据本发明的聚醚碳酸酯多元醇例如适于制备聚氨酯柔性泡沫,优选如下的聚氨酯柔性泡沫:根据 DIN EN ISO 3386-1-98 其具有 ≥ 10 kg/m³到 ≤ 150 kg/m³、优选 ≥ 20 kg/m³到 ≤ 70 kg/m³范围的粗密度,且根据 DIN EN ISO 3386-1-98 其具有 ≥ 0.5 kPa 到 ≤ 20 kPa (于40%变形和第4次循环时)范围的压硬。为制备所述聚氨酯柔性泡沫,根据本身已知的一步法使反应组分反应,其中通常使用机械设备,例如描述于 EP-A 355 000 中的那些。根据本发明可使用的加工设备的细节描述在 Kunststoff-Handbuch, VII 卷,由 Vieweg and Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1993 出版,例如在第139-265页上。所述聚氨酯柔性泡沫可被制为成型泡沫或者块泡沫。因此本发明的主题是制备聚氨酯柔性泡沫的方法、通过该方法制备的聚氨酯柔性泡沫、通过该方法制得的聚氨酯柔性块泡沫和聚氨酯柔性成型泡沫、所述聚氨酯柔性泡沫用于制造成型件的方法以及该成型件本身。可根据本发明得到的聚氨酯柔性泡沫具有,例如,以下用途:家具软性填充物、织物底衬、床垫、汽车座椅、头枕、扶手、泡沫及结构元件。

[0161] 特征值(指数)表示实际所用的异氰酸酯的量与化学计算量(即,计算用于 OH 当量反应的异氰酸酯基团(NCO)-量)的百分比。

[0162] 特征值 = [(异氰酸酯使用量):(异氰酸酯计算量)] • 100 (XIII)。

[0163] 在本发明范围内,聚氨酯柔性泡沫优选是如下的那些聚氨酯聚合物:根据 DIN EN ISO 3386-1-98,其容积密度在 ≥ 10 kg/m³到 ≤ 150 kg/m³的范围,优选在 ≥ 20 kg/m³到 ≤ 70 kg/m³的范围,且根据 DIN EN ISO 3386-1-98,其压硬在 ≥ 0.5 kPa 到 ≤ 20 kPa 的范围(于40%变形和第4次循环时)。

[0164] 借助以下实施例进一步解释本发明。

实施例

[0165] 所用的材料和缩写具有以下含义和货源:

[0166] 2,2,2-二氮杂双环辛烷:Aldrich。

[0167] 四氢邻苯二甲酸酐(THPA):Aldrich。

[0168] Tegostab® B 8681:有机改性的聚硅氧烷配制品,Evonik Goldschmidt。

[0169] Tegostab® B 8715LF:有机改性的聚硅氧烷配制品,Evonik Goldschmidt。

[0170] PET 1:具有 OH 值为约 28 mg KOH/g 的聚醚多元醇,使用甘油和山梨醇的混合物作为起始剂化合物,通过借助于 KOH 催化的以重量比为 85:15 的环氧丙烷和环氧乙烷的加成来制备,具有 85 mol% 的伯 OH-基团并包含 8.6 重量%的填料(基本上由苯乙烯和丙烯腈组成的共聚物)。

[0171] PET 2:OH 值为约 28 mg KOH/g 的聚醚多元醇,使用甘油作为起始剂化合物,通过

借助于 KOH 催化,以重量比为 85:15 的环氧丙烷和环氧乙烷的加成来制备,具有约 85 mol% 的伯 OH- 基团。

[0172] PET 3:OH 值为 37 mg KOH/g 的聚醚多元醇,使用甘油作为起始剂化合物,通过借助于 KOH 催化的以重量比为 27:73 的环氧丙烷和环氧乙烷的加成来制备。

[0173] 胺 1:胺催化剂 (2, 2, 2- 二氮杂双环辛烷,33 重量 % 的,在二丙二醇中)。

[0174] 胺 2:胺催化剂 (双 (二甲氨基乙基) 醚,70 重量 % 的,在二丙二醇中)。

[0175] 胺 3:N,N- 双 (3- 二甲氨基丙基)-N- 异丙醇胺。

[0176] 胺 4:胺催化剂 Dabco® NE 300, Air Products, Hamburg, 德国。

[0177] 脲溶液 (50% 的, H₂O):脲在水中的溶液 (50 重量 % 的)。

[0178] Sn- 催化剂:辛酸锡 (II)

[0179] MDI 1:包含 57 重量 % 4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、25 重量 % 2,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯和 18 重量 % 聚苯基聚亚甲基多异氰酸酯 ("多核 MDI") 的混合物,具有 NCO 含量为 32.5 重量 %。

[0180] TDI 1:80 重量 % 2,4- 甲苯二异氰酸酯和 20 重量 % 2,6- 甲苯二异氰酸酯的混合物。

[0181] 如下进行分析:

[0182] 动态粘度:来自 Anton Paar 的流变仪 MCR 51,根据 DIN 53019,用测量锥体 CP 50-1 (直径 50 mm,角度 1°),在 25、100、200 和 500 s⁻¹ 的剪切速率下。根据本发明的聚醚碳酸酯多元醇显示出与剪切速率无关的粘度。

[0183] 伯 OH 基团的摩尔含量的测定:借助于 ¹H-NMR (Bruker DPX 400,氘代氯仿)

[0184] 羟值:借助标准 DIN 53240

[0185] 酸值:借助标准 DIN 53402

[0186] 伯 OH 基团与仲 OH 基团之比借助于 ¹H-NMR (Bruker DPX 400,氘代氯仿) 测定。

[0187] 引入将生成的聚醚碳酸酯多元醇的 CO₂ 的比和碳酸丙烯酯与聚醚碳酸酯多元醇的比例借助于 ¹H-NMR (Bruker 公司, DPX 400, 400 MHz;脉冲程序 zg30,等待时间 d1: 10 s, 64 次扫描) 来确定。在每一情形下将样品溶解在氘代氯仿中。¹H-NMR (基于 TMS = 0 ppm) 中的相关共振如下:

[0188] 环状碳酸酯 (作为副产物形成) 在 4.5 ppm 共振,由引入聚醚碳酸酯多元醇的二氧化碳生成的碳酸酯具有在 5.1 — 4.8 ppm 的共振,未反应的 PO 具有在 2.4 ppm 的共振,聚醚多元醇 (即没有引入二氧化碳) 具有在 1.2 — 1.0 ppm 的共振,作为起始剂化合物 (如果存在的话) 引入的 1,8- 辛二醇具有在 1.6 — 1.52 ppm 的共振。

[0189] 在反应混合物中,引入聚合物中的碳酸酯的摩尔比根据如下式 (XIV) 计算,其中使用以下缩写:

[0190] F(4.5) = 环状碳酸酯在 4.5 ppm 处的共振面积 (对应于 H 原子)

[0191] F(5.1-4.8) = 聚醚碳酸酯多元醇和环状碳酸酯的 H 原子在 5.1-4.8 ppm 处的共振面积

[0192] F(2.4) = 游离的未反应的 PO 在 2.4 ppm 处的共振面积

[0193] F(1.2-1.0) = 聚醚多元醇在 1.2-1.0 ppm 处的共振面积

[0194] F(1.6-1.52) = 1,8- 辛二醇 (起始剂) 在 1.6-1.52 ppm 处的共振面积,如果存在

的话

[0195] 考虑相对强度,根据下式 (IX) 将反应混合物中聚合物-键接的碳酸酯 (“线型碳酸酯” LC) 换算成 mol% :

$$[0196] \quad LC = \frac{A(5.1-4.8) - A(4.5)}{A(5.1-4.8) + A(2.4) + 0.33 * A(1.2-1.0) + 0.25 * A(1.6-1.52)} * 100$$

(XIV)

[0197] 根据式 (XV) 计算反应混合物中聚合物-键接的碳酸酯 (LC') 的重量比 (以重量%计)

$$[0198] \quad LC' = \frac{[A(5.1-4.8) - A(4.5)] * 102}{N} * 100\%$$

(XV)

[0199] 其中,根据式 (XVI) 计算 N 值 (“分母” N) :

[0200]

$$N = [A(5.1-4.8) - A(4.5)] * 102 + A(4.5) * 102 + A(2.4) * 58 + 0.33 * A(1.2-1.0) * 58 + 0.25 * A(1.6-1.52) * 146$$

[0201] (XVI)

[0202] 系数 102 得自于 CO₂ 的摩尔质量 (摩尔质量 44 g/mol) 和氧化丙烯的摩尔质量 (摩尔质量 58 g/mol) 的总和,系数 58 得自于氧化丙烯的摩尔质量,和系数 146 得自于使用的 H- 官能起始剂化合物 (如果存在的话) 1,8- 辛二醇的摩尔质量。

[0203] 根据式 (XVII) 计算反应混合物中环状碳酸酯 (CC') 的重量比 (以重量%计)

$$[0204] \quad CC' = \frac{A(4.5) * 102}{N} * 100\% \quad (XVII)$$

[0205] N 值根据式 (XVI) 计算。

[0206] 为了由反应混合物的组成的值计算基于聚合物份额计的组成 (聚合物份额由以下组成: 在不含 CO₂ 的条件下进行的活化步骤时由起始剂和氧化丙烯构成的聚醚多元醇, 和聚醚在 CO₂ 存在下进行的活化步骤时和在共聚时由起始剂、氧化丙烯和二氧化碳构成的碳酸酯多元醇), 通过计算消除反应混合物的非-聚合物组分 (即环状碳酸丙烯酯和可能存在的未反应的氧化丙烯)。借助于系数 $F = 44 / (44 + 58)$ 将聚醚碳酸酯多元醇中碳酸酯重复单元的重量比换算成二氧化碳的重量比。将所述聚醚碳酸酯多元醇中的 CO₂ 含量标准化成聚醚碳酸酯多元醇分子的份额, 所述分子在共聚和任选的在 CO₂ 存在下的活化步骤期间形成 (即由起始剂 (1,8- 辛二醇, 如果存在的话) 和由该起始剂与在这里未考虑的不含 CO₂ 的条件下加入的环氧化物反应得到的聚醚碳酸酯多元醇分子的含量)。

[0207] 容积密度根据 DIN EN ISO 3386-1-98 测定。

[0208] 压硬根据 DIN EN ISO 3386-1-98 测定 (于 40% 变形和第四次循环时)。

[0209] 抗拉强度和断裂伸长率根据 DIN EN ISO 1798 测定。

[0210] 压力变形后剩余 DVR 50% (Ct) 和 DVR 75% (Ct) 根据 DIN EN ISO 1856-2001-03 在 50% 和 75% 变形时测定。

[0211] 1. 制备 DMC- 催化的前体:

[0212] 前体 A:

[0213] 将 141 mg 干燥的 DMC 催化剂（根据 WO-A 01/80994 的实施例 6 制备）和 51 g 干燥的 1,8-辛二醇（起始剂）预先置入带有气体计量加入装置的 1 L 压力反应器中。将该反应器加热到 130℃ 并通过反复加载氮气到约 5 bar 并随后减压至约 1 bar 来使其惰性化。该操作进行 3 次。于 130℃ 且不存在 CO₂ 的情况下将 25 g 环氧丙烷 (PO) 迅速计量加入到该反应器中。反应的启动可通过温度峰值（“热点”）和通过降至起始压力（约 1 巴）的压降来识别。在首次压降后，迅速计量加入 20 g PO 和然后 19 g PO，由此在每一情形中又出现温度峰值和压降。在用 50 巴 CO₂ 加载该反应器后，迅速计量加入 50 g PO，由此在一个等待时间后出现温度峰值。同时，二氧化碳 CO₂ 的压力开始下降。如此调节该压力，使得当其下降到设置值以下时，加入新的 CO₂。然后才将剩余的氧化丙烯 (435 g) 以约 1.8 g/min 连续泵送到反应器中，而在 10 分钟后温度以 5℃ / 5 分钟的幅度降至 105℃。当 PO 加入结束后，在 105℃ 和上述压力下还继续搅拌 (1,500 转 / 分钟) 60 分钟。最后，通过薄膜蒸发从产物中分离出易挥发成分。

[0214] 前体 A 的 OH 值在 1,375 mPas 的粘度 (25℃) 下为 65.0 mg KOH/g。产物中的 CO₂ 含量为约 14 重量 %。

[0215] 前体 B：

[0216] 将 134 mg 干燥的 DMC 催化剂（根据 WO-A 01/80994 的实施例 6 制备）和作为起始剂的 160 g 干燥的三官能的具有 OH 值 = 235 mg KOH/g 聚（氧化丙烯）多元醇预先置入带有气体计量加入装置的 1 L 压力反应器中。将该反应器加热到 130℃ 并通过反复加载氮气到约 5 bar 并随后减压至约 1 bar 来使其惰性化。该操作进行 3 次。于 130℃ 且不存在 CO₂ 的情况下将 24 g 环氧丙烷 (PO) 迅速计量加入到该反应器中。反应的启动可通过温度峰值（“热点”）和通过降至起始压力（约 1 巴）的压降来识别。在首次压降后，迅速计量加入 20 g PO 和然后 18 g PO，由此在每一情形中又出现温度峰值和压降。在用 50 巴 CO₂ 加载该反应器后，迅速计量加入 48 g PO，由此在一个等待时间后出现温度峰值。同时，二氧化碳 CO₂ 的压力开始下降。如此调节该压力，使得当其下降到设置值以下时，加入新的 CO₂。然后才将剩余的氧化丙烯 (508 g) 以约 1.8 g/min 连续泵送到反应器中，而在 10 分钟后温度以 5℃ / 5 分钟的幅度降至 105℃。当 PO 加入结束后，在 105℃ 和上述压力下还继续搅拌 (1,500 转 / 分钟) 60 分钟。最后，通过薄膜蒸发从产物中分离出易挥发成分。

[0217] 前体 B 的 OH 值在 8820 mPas 的粘度 (25℃) 下为 47.1 mg KOH/g。产物中的 CO₂ 含量为约 15 重量 %。

[0218] 2. DMC-催化的前体与环状酸酐和环氧乙烷在胺催化下的反应：

[0219] 实施例 1：

[0220] 在氮气下，将 400 g DMC-催化的前体 A、74.04 g 四氢邻苯二甲酸酐和 0.474 g (920 ppm, 基于整个批料计) 2,2,2-三氮杂双环辛烷预先引入到 1 L 不锈钢压力反应器中。酸酐与前体 A 的羟基基团之间的摩尔比为 1.05/1。然后将混合物加热到 125℃ 并于该温度下搅拌 60 分钟。然后于 125℃ 经 60 分钟的时间将 40.84 g 环氧乙烷计量加入到反应器中。环氧乙烷与前体 A 的羟基基团之间的摩尔比为 2/1。在 125℃ 下直到反应器中的压力恒定 (3 h) 的后反应时间之后，于 90℃ 真空蒸馏 30 分钟去掉易挥发成分，然后将反应混合物冷却到室温。

[0221] 产物性能：

[0222] OH 值 : 53.6 mg KOH/g

[0223] 酸值 : 0.08 mg KOH/g

[0224] 粘度 (25℃) : 6,415 mPas

[0225] 伯 OH- 基团 : 83%。

[0226] 实施例 2 :

[0227] 在氮气下,将 500 g DMC-催化的前体 B、67.1 g 四氢邻苯二甲酸酐和 0.60 g (1000 ppm, 基于整个批料计) 2,2,2-二氮杂双环辛烷预先引入到 1 L 不锈钢压力反应器中。酸酐与前体 B 的羟基基团之间的摩尔比为 1.05/1。然后将混合物加热到 125℃并于该温度下搅拌 60 分钟。然后于 125℃经 60 分钟的时间将 37 g 环氧乙烷计量加入到反应器中。环氧乙烷与前体 B 的羟基基团之间的摩尔比为 2/1。在 125℃下直到反应器中的压力恒定 (3 h) 的后反应时间之后,于 90℃真空蒸馏 30 分钟去掉易挥发成分,然后将反应混合物冷却到室温。

[0228] 产物性能 :

[0229] OH 值 : 42.8 mg KOH/g

[0230] 酸值 : 1.06 mg KOH/g

[0231] 粘度 (25℃) : 28,350 mPas

[0232] 伯 OH- 基团 : 82%。

[0233] 3. 制备聚氨酯柔性嵌段泡沫

[0234] 以制备聚氨酯泡沫的常规的根据一步法的加工方式使下表 1 的实施例中列出的原材料彼此反应。

[0235] 表 1 : 聚氨酯柔性嵌段泡沫的制备和评价

		3	4
		(Vgl.)	
组分 A			
PET 1	[Gew. -Tle]	96.58	77.26
得自实施例 2 的多元醇	[Gew. -Tle]		19.32
水 (添加的)	[Gew. -Tle]	2.01	2.01
Tegostab® B 8681	[Gew. -Tle]	0.39	0.39
胺 1	[Gew. -Tle]	0.16	0.16
胺 2	[Gew. -Tle]	0.05	0.05
脲溶液 (50% 的 H ₂ O)	[Gew. -Tle]	0.39	0.39
二乙醇胺	[Gew. -Tle]	0.26	0.26
Sn 催化剂	[Gew. -Tle]	0.16	0.16
组分 B :			
TDI 1	[MV]	28.01	28.49
特征值		110	110
结果 :			
开始时间	[s]	11	11
上升时间	[s]	90	95
泡沫评价		细	细
泡孔结构		好	好
容积密度	[kg/m ³]	44.7	48.1
抗拉强度	[kPa]	94	94
断裂伸长率	[%]	106	104
压硬	[kPa]	4.84	5.06

[0236] 缩写 :Vgl. = 对比实施例 ;Gew. -Tle = 重量份 ;MV = 在所给出的特征值和基于 100 重量份的组分 A 时组分 A 与组分 B 的重量比。

[0237] 对所得到的聚氨酯柔性嵌段泡沫进行视觉评价。借助于粗 - 中等 - 细的等级将聚氨酯柔性嵌段泡沫进行分级 (“泡沫评价”)。在这里,“粗”等级表示该泡沫具有每厘米少于约 5 个泡孔。“中等”等级表示该泡沫具有每厘米多于约 5 个泡孔且每厘米少于约 12 个泡孔,而“细”等级表示该泡沫具有每厘米多于约 12 个泡孔。

[0238] 借助于差 - 中等 - 好的等级将聚氨酯柔性嵌段泡沫针对孔结构的泡沫品质分级。在这里,“差”等级表示该泡沫没有均匀的孔结构和 / 或具有视觉可见的缺陷,“中等”等级表示该泡沫具有大体均匀的结构并仅有少量视觉可见的缺陷,而“好”等级表示该泡沫具有均匀的结构而没有视觉可见的缺陷。

[0239] 可用其他没有改变的配方由实施例 2 的多元醇加工的根据本发明的聚氨酯柔性嵌段泡沫 (实施例 4) 制备如基于纯多元醇 PET 1 的柔性泡沫 (对比实施例 3), 即加工、压硬和拉伸性能方面与对比实施例 3 没有本质区别。

[0240] 4. 制备聚氨酯柔性成型泡沫

[0241] 以制备聚氨酯 - 柔性成型泡沫的常规的根据一步法的加工方式使下表 2 的实施例中列出的原材料彼此反应。将该反应混合物引入加热到 60°C 的 9.7 L 体积的金属模具中, 并在 5 分钟之后脱模。如此选择原料的使用量, 以得到计算的成型件密度为约 57 kg/m³。根据 DIN EN ISO 3386-1-98 测量实际得到的成型件密度, 并在表 2 中列出。

[0242] 表 2 : 聚氨酯柔性成型泡沫的制备和评价

		5	6	7
组分 A				
PET 1	[Gew. -Tle]	75.61	75.61	56.10
PET 2	[Gew. -Tle]	2.44	2.44	2.44
得自实施例 2 的多元醇	[Gew. -Tle]	19.51	19.51	39.02
二乙醇胺	[Gew. -Tle]	0.98	0.98	0.98
Tegostab B 8715 LF	[Gew. -Tle]	0.98	0.98	0.98
胺 3	[Gew. -Tle]	0.39	0.39	0.39
胺 4	[Gew. -Tle]	0.10	0.10	0.10
组分 B:				
MDI 1	[MV]	48.46	53.85	54.54
特征值		90	100	100
结果				
容积密度	[kg/m ³]	56.5	56.7	58.3
压硬	[kPa]	6.55	9.29	10.99
抗拉强度	[kPa]	134	167	175
断裂伸长率	[%]	104	96	83
DVR 50%/22 h/70°C	[%]	7.2	7.0	7.2
DVR 75%/22 h/70°C	[%]	9.2	8.3	9.2

[0243] 缩写 : Gew. -Tle = 重量份 ; MV = 在所给出的特征值和基于 100 重量份的组分 A 时组分 A 与组分 B 的重量比。

[0244] 根据本发明的聚醚碳酸酯多元醇可被加工成聚氨酯柔性成型泡沫而不存在问题 (实施例 5 到 7), 其中该聚氨酯柔性成型泡沫具有良好的性能水平。