



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103097425 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 07

(21) 申请号 201180042617. 4

C08G 71/04(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 07. 04

C08G 64/34(2006. 01)

C08G 65/26(2006. 01)

(30) 优先权数据

102010030950. 8 2010. 07. 05 DE

(56) 对比文件

CN 101511909 A, 2009. 08. 19,

CN 1334278 A, 2002. 02. 06,

US 20040192803 A1, 2004. 09. 30,

CN 1323099 C, 2007. 06. 27,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 03. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/061174 2011. 07. 04

审查员 廖杨

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/004209 DE 2012. 01. 12

(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 C. 旺普雷希特 C. 居特勒

(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 18/44(2006. 01)

C08G 18/48(2006. 01)

C08G 18/50(2006. 01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

制备多元醇混合物的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备多元醇混合物的方法,所述多元醇混合物包括聚醚碳酸酯多元醇和含氨基甲酸酯基团的多元醇,其特征在于:(i)在第一步中在至少一种DMC催化剂存在下将一种或多种环氧烷和二氧化碳加成到一种或多种H-官能起始物质上(“共聚反应”),和(ii)在第二步中将至少一种氨基官能的物质加入到步骤(i)中形成的粗混合物中。本发明还涉及一种由这些混合物制备聚氨酯的方法。

1. 制备多元醇混合物的方法,所述多元醇混合物包括聚醚碳酸酯多元醇和含氨基甲酸酯基团的多元醇,其特征在于:

(i) 在第一步中在至少一种 DMC 催化剂存在下将一种或多种环氧烷和二氧化碳加成到一种或多种 H- 官能起始物质上 (“共聚反应”),和

(ii) 在第二步中将至少一种氨基官能的物质加入到步骤 (i) 中形成的粗混合物中。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中

(iii) 使由步骤 (ii) 得到的多元醇混合物与二-和/或多异氰酸酯反应。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中使用脂肪族、环脂族和/或杂环伯胺作为氨基官能的物质。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中使用一元伯胺、一元仲胺、带有伯和/或仲氨基的二胺和/或带有伯和/或仲氨基的羟基官能的胺作为氨基官能物质。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中使用 2-氨基乙醇、2-氨基-1-丙醇、1-氨基-2-丙醇、2-氨基-1-丁醇、4-氨基-1-丁醇、4-(2-羟基乙基)-哌啶、4-(2-羟基乙基)-哌嗪、2-氨基环己醇、4-氨基环己醇、2-氨基环戊醇、二乙醇胺、双-(2-羟基丙基)-胺、1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,2-双-(甲基氨基)-乙烷、1,3-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,12-二氨基十二烷、1,2-二氨基环己烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、异佛尔酮二胺、哌嗪、3-氨基吡咯烷、2-(氨基甲基)-哌啶、4-(氨基甲基)-哌啶、3-氨基哌啶、4-氨基哌啶、2-氨基甲基哌啶、4-氨基甲基哌啶、2-氨基甲基吡咯烷;聚醚二胺作为氨基官能的物质。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中步骤 (ii) 在步骤 (i) 之后小于 12 小时进行。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中测定由步骤 (i) 得到的混合物中环状碳酸酯的含量,和在步骤 (ii) 中以 1.5:1.0 至 0.5:1.0 的氨基官能物质与环状碳酸酯的摩尔比率使用氨基官能的物质。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中根据步骤 (ii) 的反应在 0-150℃ 的温度下进行。

9. 通过根据权利要求 1 的方法能够得到的多元醇混合物。

10. 通过根据权利要求 2 的方法能够得到的聚氨酯。

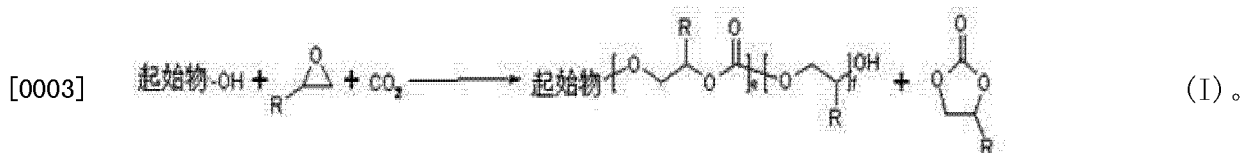
11. 根据权利要求 1 的多元醇混合物作为原料制备聚氨酯的用途。

12. 根据权利要求 1 的多元醇混合物作为原料制备异氰酸酯官能的预聚物、作为原料制备水性聚氨酯分散体或作为原料制备清漆、粘合剂、密封剂和塑料的用途。

制备多元醇混合物的方法

[0001] 本发明涉及一种制备含有聚醚碳酸酯多元醇和含氨基甲酸酯基团的多元醇的多元醇混合物的方法,和涉及一种由这些混合物制备聚氨酯的方法。

[0002] 通过环氧烷(环氧化物)和二氧化碳催化加成到H-官能起始物质(起始物)上制备聚醚碳酸酯多元醇已经密集研究超过40年(Inoue等人, Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969)。这种反应在图式(I)中示意性示出,其中R表示有机基团,例如烷基、烷基芳基或芳基,其各自也可以包含杂原子,例如O、S、Si等,和其中e和f表示整数,其中对于图式(I)中所示的聚醚碳酸酯多元醇的产物仅应理解为表示原则上可以在得到的聚醚碳酸酯多元醇中找到具有所示结构的嵌段,但是嵌段的顺序、数目和长度以及起始物的OH官能度可以变化且并不局限于图式(I)中所示的聚醚碳酸酯多元醇。该反应(参见图式(I))是生态十分有利的,因为这种反应将例如CO₂的温室气体转化成为聚合物。作为另外的产物产生图式(I)中所示的环状碳酸酯(例如对于R=CH₃,碳酸异丙二醇酯)。



[0004] 在聚醚碳酸酯多元醇的这样的制备中,从而形成不需要的环状碳酸酯例如碳酸异丙二醇酯(WO 2004/087788 A1, WO 2006/103212 A1)。这些环状碳酸酯常规上通过蒸馏除去,因为它们在所得的聚醚碳酸酯多元醇与例如多异氰酸酯的二次反应中具有不利影响,例如因为它们不含对异氰酸酯呈反应活性的基团。通过蒸馏除去环状碳酸酯具有的不利之处在于这意味着工艺上显著的耗费(能量、时间等)。除去环状碳酸酯另外还伴随着使用的部分原料对于与异氰酸酯的进一步反应来说发生损失的事实。

[0005] 因此本发明的一个目的是提供一种没有这些不利之处的方法。特别地,应该避免作为原料的这些环状碳酸酯对于与异氰酸酯的进一步反应和蒸馏步骤来说的损失。

[0006] 因此本发明提供一种用于制备含有聚醚碳酸酯多元醇和含氨基甲酸酯基团的多元醇的多元醇混合物的方法,其特征在于:

[0007] (i) 在第一步中在至少一种DMC催化剂存在下将一种或多种环氧烷和二氧化碳加成到一种或多种H-官能起始物质上(“共聚反应”),和

[0008] (ii) 在第二步中将至少一种氨基官能的物质加入到步骤(i)中形成的粗混合物中。

[0009] 在根据本发明方法的步骤(ii)中,在环氧烷和CO₂的共聚反应中作为副产物形成的环状碳酸酯与氨基官能的物质反应,其中此反应产生含氨基甲酸酯基团的多元醇B),从而其以与聚醚碳酸酯多元醇A)的混合物存在。这样通过根据本发明的方法得到包含聚醚碳酸酯多元醇A)和含氨基甲酸酯基团的多元醇B)的多元醇混合物,无需后处理步骤(例如蒸馏)。

[0010] 例如,使用胺、二胺和/或氨基化合物的工业上可得的粗混合物作为氨基官能的

物质,该粗混合物也可另外包含羟基。

[0011] 根据本发明的方法具有的有利之处在于在第二步 (ii) 中从由共聚反应产生的、包含不需要的环状碳酸酯的混合物中得到重要的多元醇原料,从而所得产物可以在进一步的反应中使用得到精制产物,例如与异氰酸酯反应得到聚氨酯,无需进一步分离步骤(例如通过蒸馏)。因此通过根据本发明的方法得到的产物(多元醇混合物)是用于制备聚氨酯(例如聚氨酯泡沫、聚氨酯塑料、热塑性聚氨酯、聚氨酯分散体、聚氨酯清漆、聚氨酯粘合剂和聚氨酯密封剂)的重要的原料。

[0012] 本发明一个优选的实施方案是一种用于制备聚氨酯的方法,其特征在于:

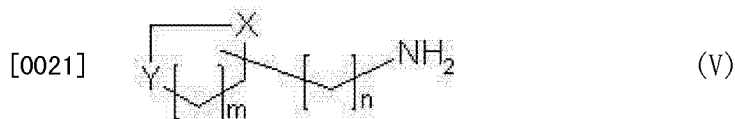
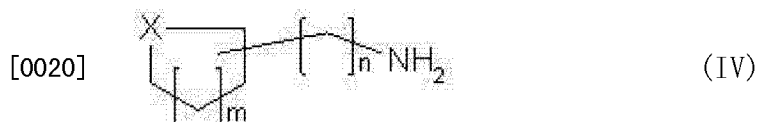
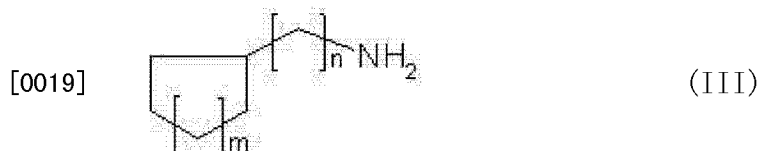
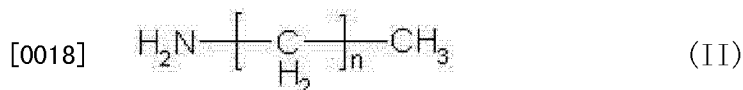
[0013] (i) 在第一步中在至少一种 DMC 催化剂存在下将一种或多种环氧烷和二氧化碳加成到一种或多种 H- 官能起始物质上(“共聚反应”),

[0014] (ii) 在第二步中将至少一种氨基官能的物质加入到步骤 (i) 中形成的粗混合物中,和

[0015] (iii) 使由步骤 (ii) 得到的多元醇混合物与二-和/或多异氰酸酯反应。

[0016] 根据本发明的方法是从环氧烷和二氧化碳的共聚反应产物中除去环状碳酸酯而无需蒸馏或其它后处理步骤的简单而精致的方法,此环状碳酸酯转化成适合用异氰酸酯处理得到聚氨酯的二次产物。这通过与碳酸酯多元醇一起在混合物中存在的环状碳酸酯与一种或多种氨基官能的物质(例如,伯和/或仲胺)反应而实施。

[0017] 在本发明的上下文中氨基官能的物质是,例如脂肪族、环脂族和/或杂环的伯胺,例如根据通式 (II)、(III)、(IV) 和 (V) 的那些,



[0022] 其中

[0023] n 表示 0-17 的整数,

[0024] m 表示 0-8 的整数,优选 1 或 2,和

[0025] X 和 Y 彼此独立地表示 NH、O 或 S。

[0026] 使用的氨基官能的物质优选是一元伯胺(例如,甲胺、乙胺、1-丙基胺、1-乙基丙基胺、1-丁基胺、1-己基胺、2-乙基己基胺、环戊基胺、环己基胺、2-甲基环己基胺、4-甲基环己基胺、环辛基胺、1-辛基胺、1-癸基胺、1-十二烷基胺、1-十八烷基胺;N-(3-氨基丙基)-2-吡咯烷酮、1-氨基吡咯烷、1-氨基哌啶、1-氨基-4-甲基哌啶、4-(2-氨基乙基)-吗啉、1-(2-氨基乙基)-哌啶、1-(2-氨基乙基)-吡咯烷、2-(2-氨基乙基)-噻

吩、4-(2-氨基乙基)-吡啶和聚醚胺(例如 Jeffamine® M 系列,例如来自 Huntsman 的 Jeffamine® M-600 或 Jeffamine® M-1000)和/或一元仲胺(例如 N-乙基甲基胺、N-环己基甲基胺;吡丙啶、吡咯烷、4,5-二氢吡唑、噁唑烷(Oxazoline)、哌啶)和/或带有伯和/或仲氨基的二胺(例如 1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,2-双-(甲基氨基)-乙烷、1,3-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,12-二氨基十二烷、1,2-二氨基环己烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、异佛尔酮二胺、哌嗪、3-氨基吡咯烷、2-(氨基甲基)-哌啶、4-(氨基甲基)-哌啶、3-氨基哌啶、4-氨基哌啶、2-氨基甲基哌啶、4-氨基甲基哌啶、2-氨基甲基吡咯烷、哌嗪;聚醚二胺,例如 Jeffamine® D 系列,例如 Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400、Jeffamine® D-2000、Jeffamine® D-4000;带有伯和/或仲氨基的脂肪族和环脂族三胺,例如三氨基壬烷(4-氨基甲基-1,8-辛二胺);聚醚胺,例如 Jeffamine® T 系列,例如 Jeffamine® T-403、Jeffamine® T-3000、Jeffamine® T-5000)和/或带有伯或仲氨基的羟基官能的胺(例如 2-氨基乙醇、2-氨基-1-丙醇、1-氨基-2-丙醇、2-氨基-1-丁醇、4-氨基-1-丁醇、4-(2-羟基乙基)-哌啶、4-(2-羟基乙基)-哌嗪、2-氨基环己醇、4-氨基环己醇、2-氨基环戊醇、二乙醇胺、双-(2-羟基丙基)-胺)。

[0027] 特别优选使用的氨基官能的物质是带有伯和/或仲氨基的羟基官能的一元胺(例如,2-氨基乙醇、2-氨基-1-丙醇、1-氨基-2-丙醇、2-氨基-1-丁醇、4-氨基-1-丁醇、4-(2-羟基乙基)-哌啶、4-(2-羟基乙基)-哌嗪、2-氨基环己醇、4-氨基环己醇、2-氨基环戊醇、二乙醇胺、双-(2-羟基丙基)-胺)和/或带有伯和/或仲氨基的二胺(例如,1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,2-双-(甲基氨基)-乙烷、1,3-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,12-二氨基十二烷、1,2-二氨基环己烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、异佛尔酮二胺、哌嗪、3-氨基吡咯烷、2-(氨基甲基)-哌啶、4-(氨基甲基)-哌啶、3-氨基哌啶、4-氨基哌啶、2-氨基甲基哌啶、4-氨基甲基哌啶、2-氨基甲基吡咯烷、哌嗪;聚醚二胺)。这些可以是带有伯氨基的物质和带有仲氨基的那些物质。如果使用带有仲氨基的物质,则产生带有取代的氨基甲酸酯基团的含氨基甲酸酯基团的羟基官能的多元醇 B),这对所得的多元醇混合物的低粘度有令人惊奇的有利影响。因此非常特别优选的氨基官能的化合物是带有仲氨基的羟基官能的一元胺(例如,二乙醇胺)。

[0028] 在本发明方法的一个优选实施方案中,步骤(ii)在步骤(i)之后小于 12 小时,优选小于 1 小时内进行。

[0029] 根据步骤(i)通过在至少一种 DMC 催化剂存在下将一种或多种环氧烷和二氧化碳加成到一种或多种 H-官能起始物质上(“共聚反应”)制备聚醚碳酸酯多元醇的方法由现有技术(例如 WO-A 2004/087788、WO-A 2006/103212、WO-A 2008/013731、US 4,826,953、WO-A 2008/092767)已知。在此共聚反应中,通常可以形成多达 30 重量%的环状碳酸酯(例如取决于各自选择的催化剂)。

[0030] 根据步骤(i)的聚醚碳酸酯多元醇的制备例如通过在 DMC 催化剂存在下由一种或多种 H-官能起始物质、一种或多种环氧烷和二氧化碳制备聚醚碳酸酯多元醇的方法进行,其特征在于

[0031] (α) 预先引入 H-官能起始物质或至少两种 H-官能起始物质的混合物,以及任选

地,通过升温 and / 或减压去除水和 / 或其它易挥发性化合物 (“干燥”),其中在干燥之前或之后,向 H- 官能起始物质或至少两种 H- 官能起始物质的混合物中加入 DMC 催化剂,

[0032] (β) 为了活化,将部分量 (基于活化和共聚反应中使用的环氧烷量的总量) 的一种或多种环氧烷加入到由步骤 (α) 产生的混合物中,其中该部分量的环氧烷的加入能够任选地在 CO_2 存在下进行,以及然后在各情况下等待反应器中由于随后的放热化学反应而出现的温度峰值 (“热点”) 和 / 或压降,其中也可为了活化而多次实施步骤 (β),

[0033] (γ) 将一种或多种环氧烷和二氧化碳加入由步骤 (β) 产生的混合物中,其中步骤 (γ) 中所使用的环氧烷能够与步骤 (β) 中使用的环氧烷相同或不同。

[0034] 在本发明的上下文中被称作活化步骤的是这样的步骤,其中将部分量的环氧烷化合物,任选地在 CO_2 存在下,加入到 DMC 催化剂中和然后中断环氧烷化合物的加入,其中观察到由于随后的放热化学反应引起反应器中温度峰值 (“热点”) 和 / 或压力降。活化的工艺步骤为从将部分量的环氧烷化合物任选地在 CO_2 存在下加入到 DMC 催化剂中直至热点的时间跨度。通常,通过升温 and / 或减压来干燥 DMC 催化剂和任选地起始物的步骤可以在活化步骤之前,其中该干燥步骤不是本发明意义上活化步骤的一部分。

[0035] 通常,具有 2-24 个碳原子的环氧烷可以用于本发明的方法。具有 2-24 个碳原子的环氧烷例如选自以下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 (环氧异丁烷),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,环氧丁烯 (Butadienmonoxid), 环氧异戊烯 (Isoprenmonoxid), 环氧环戊烷 (Cyclopentenoxid), 环氧环己烷 (Cyclohexenoxid), 环氧环庚烷 (Cycloheptenoxid), 环氧环辛烷 (Cyclooctenoxid), 氧化苯乙烯 (Styroloxid), 氧化甲基苯乙烯,氧化蒎烯,单-或多环氧化脂肪,以甘油单酯、甘油二酯和甘油三酯的形式,环氧化脂肪酸,环氧化脂肪酸的 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 酯,表氯醇,缩水甘油和缩水甘油衍生物,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,和环氧官能烷氧基硅烷,例如 3- 缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷,3- 缩水甘油基氧基丙基三乙氧基硅烷,3- 缩水甘油基氧基丙基三丙氧基硅烷,3- 缩水甘油基氧基丙基甲基二甲氧基硅烷,3- 缩水甘油基氧基丙基乙基二甲氧基硅烷和 3- 缩水甘油基氧基丙基三异丙氧基硅烷。优选地,环氧乙烷和 / 或环氧丙烷,特别是环氧丙烷用作环氧烷。

[0036] 具有对于烷氧基化是活性的 H 原子的化合物可以用作合适的 H- 官能起始物质。对于烷氧基化是活性的具有活性 H 原子的基团例如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ (伯胺)、 $-\text{NH}-$ (仲胺)、 $-\text{SH}$ 和 $-\text{CO}_2\text{H}$, 和 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 是优选的, $-\text{OH}$ 是特别优选的。使用的 H- 官能起始物质例如一种或多种选自以下的化合物:水,一元-或多元醇,一元或多元胺,多官能硫醇,羧酸,氨基醇、氨基羧酸,硫醇,羟基酯,聚醚多元醇,聚酯多元醇,聚酯醚多元醇,聚醚碳酸酯多元醇,聚碳酸酯多元醇,聚乙烯亚胺,聚醚胺 (例如所谓的 Jeffamines[®], 购自 Huntsman, 例如 D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 或 BASF 的相应产品, 例如 Polyetheramine D230, D400, D200, T403, T5000), 聚四氢呋喃 (例如 BASF 的 PolyTHF[®], 例如 PolyTHF[®] 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), 聚四氢呋喃胺 (BASF 产品, Polytetrahydrofuranamine

1700), 聚醚硫醇, 聚丙烯酸酯多元醇, 蓖麻油, 蓖麻油酸的甘油单酯或甘油二酯, 脂肪酸的甘油单酯, 脂肪酸的化学改性甘油单酯、甘油二酯和 / 或甘油三酯, 和每分子包含平均至少 2 个 OH 基团的 C_1-C_{24} -烷基脂肪酸酯。作为实例, 每分子包含平均至少 2 个 OH 基团的 C_1-C_{24} -烷基脂肪酸酯为商业产品, 例如 Lupranol Balance[®] (BASF SE), Merginol[®] 型 (Hobum Oleochemicals GmbH), Sovermol[®] 型 (Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) 和 Soyol[®] TM 型 (USSC Co.)。

[0037] 可以使用的单官能起始化合物为醇、胺、硫醇和羧酸。可以使用的单官能醇为: 甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、叔丁醇、3-丁烯-1-醇、3-丁炔-1-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、炔丙醇、2-甲基-2-丙醇、1-叔丁氧基-2-丙醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、3-辛醇、4-辛醇、苯酚、2-羟基联苯、3-羟基联苯、4-羟基联苯、2-羟基吡啶、3-羟基吡啶、4-羟基吡啶。可能的单官能胺为: 丁胺、叔丁胺、戊胺、己胺、苯胺、氮杂环丙烷、吡咯烷、哌啶、吗啉。可以使用的单官能硫醇为: 乙硫醇、1-丙硫醇、2-丙硫醇、1-丁硫醇、3-甲基-1-丁硫醇、2-丁烯-1-硫醇、硫苯酚。可以提及的单官能羧酸为: 甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、脂肪酸, 例如硬脂酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、苯甲酸、丙烯酸。

[0038] 适合作为 H- 官能起始物质的多元醇例如为二元醇 (例如乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,4-丁烯二醇、1,4-丁炔二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、甲基戊二醇 (例如 3-甲基-1,5-戊二醇)、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、双-(羟甲基)-环己烷 (例如 1,4-双-(羟甲基)环己烷)、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇和聚丁二醇); 三元醇 (例如三羟甲基丙烷、甘油、三羟基乙基异氰脲酸酯、蓖麻油); 四元醇 (例如季戊四醇); 多元醇 (例如山梨糖醇、己糖醇、蔗糖、淀粉、淀粉水解产物、纤维素、纤维素水解产物、羟基官能化脂和油, 特别是蓖麻油), 以及这些上述醇与不同量的 ϵ -己内酯的所有改性产物。

[0039] H- 官能起始物质也可以选自聚醚多元醇的物质类别, 特别是分子量 M_n 为 100 至 4,000g/mol 的那些。由环氧乙烷和环氧丙烷重复单元构成的聚醚多元醇是优选的, 优选具有 35 至 100% 的环氧丙烷单元含量, 特别优选 50 至 100% 的环氧丙烷单元含量。这些可以为环氧乙烷和环氧丙烷的无规共聚物、梯度共聚物或交替或嵌段共聚物。由环氧丙烷和 / 或环氧乙烷重复单元构成的合适的聚醚多元醇例如为 Bayer MaterialScience AG 的 Desmophen[®]、Acclaim[®]、Arcol[®]、Baycoll[®]、Bayfill[®]、Bayflex[®]、Baygal[®]、PET[®]-Polyol 和聚醚多元醇 (例如 Desmophen[®] 3600Z、Desmophen[®] 1900U、Acclaim[®] Polyol 2200、Acclaim[®] Polyol 4000I、Arcol[®] Polyol 1004、Arcol[®] Polyol 1010、Arcol[®] Polyol 1030、Arcol[®] Polyol 1070、Baycoll[®] BD 1110、Bayfill[®] VPPU 0789、Baygal[®] K55、PET[®] 1004、Polyether[®] S180)。其它合适的均聚聚环氧乙烷例如 BASF SE 的 Pluriol[®] E 品牌, 合适的均聚聚环氧丙烷例如 BASF SE 的 Pluriol[®] P 品牌, 合适的环氧乙烷和环氧丙烷的混合共聚物例如 BASF SE 的 Pluronic[®] PE 或 Pluriol[®] RPE 品牌。

[0040] H- 官能起始物质也可以选自聚酯多元醇的物质类别, 特别是分子量 M_n 为 200 至 4,500g/mol 的那些。至少双官能的聚酯用作聚酯多元醇。聚酯多元醇优选由交替的酸和醇单元组成。使用的酸组分为例如琥珀酸、马来酸、马来酸酐、己二酸、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐或

所述酸和 / 或酐的混合物。使用的醇组分为例如乙二醇、1, 2- 丙二醇、1, 3- 丙二醇、1, 4- 丁二醇、1, 5- 戊二醇、新戊二醇、1, 6- 己二醇、1, 4- 双-(羟甲基)-环己烷、二甘醇、二丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇或上述醇的混合物。如果双官能或多官能的聚醚多元醇用作醇组分, 则获得聚酯醚多元醇, 其也可以用作制备聚酯碳酸酯多元醇的起始物质。优选地, 使用 $M_n=150$ 至 $2,000\text{g/mol}$ 的聚醚多元醇用于制备聚酯醚多元醇。

[0041] 此外, 聚碳酸酯二醇也可以用作 H- 官能起始物质, 特别是分子量 M_n 为 150 至 $4,500\text{g/mol}$, 优选为 500 至 $2,500$ 的那些, 其例如通过使光气、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸二苯酯和双官能醇或聚酯多元醇或聚醚多元醇反应制备。聚碳酸酯的实例例如在 EP-A 1359177 中找到。例如, Bayer MaterialScience AG 的 Desmophen® C 型, 例如 Desmophen® C 1100 或 Desmophen® C 2200 可以用作聚碳酸酯二醇。

[0042] 在本发明的另一个实施方案中, 聚醚碳酸酯多元醇可以用作 H- 官能起始物质。特别地, 使用可通过这里描述的本发明的方法获得的聚醚碳酸酯多元醇。用作 H- 官能起始物质的这些聚醚碳酸酯多元醇为此预先在单独的反应步骤中制备。

[0043] H- 官能起始物质通常具有 1 至 8 , 优选 2 或 3 的官能度 (即每分子的对于聚合是活性的 H 原子数)。H- 官能起始物质单独地或者以至少两种 H- 官能起始物质的混合物的形式使用。

[0044] 优选的 H- 官能起始物质为通式 (VI) 的醇

[0045] $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ (VI)

[0046] 其中 x 为 1 至 20 的数, 优选为 2 至 20 的偶数。根据式 (VI) 的醇的实例为乙二醇、1, 4- 丁二醇、1, 6- 己二醇、1, 8- 辛二醇、1, 10- 癸二醇和 1, 12- 十二烷二醇。其它优选的 H- 官能起始物质为新戊二醇、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、根据式 (VI) 的醇与 ϵ -己内酯的反应产物, 例如三羟甲基丙烷与 ϵ -己内酯的反应产物, 甘油与 ϵ -己内酯的反应产物和季戊四醇与 ϵ -己内酯的反应产物。此外优选使用的 H- 官能起始物质为水、二甘醇、二丙二醇、蓖麻油、山梨糖醇和由聚环氧烷重复单元构成的聚醚多元醇。

[0047] H- 官能起始物质特别优选为选自乙二醇、丙二醇、1, 3- 丙二醇、1, 3- 丁二醇、1, 4- 丁二醇、1, 5- 戊二醇、2- 甲基丙烷-1, 3- 二醇、新戊二醇、1, 6- 己二醇、1, 8- 辛二醇、二甘醇、二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、二-和三官能聚醚多元醇的一种或多种化合物, 其中聚醚多元醇由二-或三-H-官能起始物质和环氧丙烷, 或者二-或三-H-官能起始物质、环氧丙烷和环氧乙烷构成。聚醚多元醇优选具有 62 至 $4,500\text{g/mol}$ 的分子量 M_n 和 2 至 3 的官能度, 特别是 62 至 $3,000\text{g/mol}$ 的分子量 M_n 和 2 至 3 的官能度。

[0048] 通过将二氧化碳和环氧烷催化加成到 H- 官能起始物质上来制备聚醚碳酸酯多元醇。在本发明的范畴内, “H- 官能” 理解为表示每分子起始化合物的对于烷氧基化是活性的 H 原子数。

[0049] DMC 催化剂原则上由现有技术已知 (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)。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 催化剂在环氧化物均聚中具有极高的活性并赋予在极低催化剂浓度 (25ppm 或更少) 下制备聚醚多元醇的可能性, 使得通常不再必须从最终产品中分离催化剂。除了双金属氰化物化合物 (例如六氰基钴酸 (III) 锌) 和有机络合配体 (例如叔丁醇) 之外, 还包含数均分子量大于 500g/

mol 的聚醚的 EP-A 700 949 中描述的高活性 DMC 催化剂是一个典型实例。

[0050] 本发明的 DMC 催化剂例如由这样的方法获得, 其中

[0051] (i) 在第一步中, 在一种或多种有机络合配体, 例如醚或醇的存在下, 使金属盐的水溶液与金属氰化物盐的水溶液反应,

[0052] (ii) 其中在第二步中, 通过已知技术 (例如离心或过滤) 从 (i) 获得的悬浮液中分离固体,

[0053] (iii) 其中, 任选地, 在第三步中, 用有机络合配体的水溶液洗涤分离出的固体 (例如通过再悬浮和随后通过过滤或离心重新分离),

[0054] (iv) 其中任选地, 在粉碎之后, 随后在通常 20-120°C 的温度和通常 0.1mbar 至常压 (1013mbar) 的压力下干燥获得的固体,

[0055] 和其中在第一步中或紧接在沉淀双金属氰化物化合物 (第二步) 之后, 添加一种或多种有机络合配体, 优选以过量 (基于双金属氰化物化合物) 添加一种或多种有机络合配体, 和任选其它络合物形成组分。

[0056] 本发明的 DMC 催化剂中包含的双金属氰化物化合物为水溶性金属盐和水溶性金属氰化物盐的反应产物。例如, 混合氯化锌的水溶液 (优选过量, 基于金属氰化物盐例如六氰基钴酸钾) 和六氰基钴酸钾, 然后向形成的悬浮液中添加二甲氧基乙烷 (甘醇二甲醚) 或叔丁醇 (优选过量, 基于六氰基钴酸锌)。

[0057] 合适的金属盐的实例为氯化锌, 溴化锌, 碘化锌, 乙酸锌, 乙酰丙酮锌, 苯甲酸锌, 硝酸锌, 硫酸铁 (II), 溴化铁 (II), 氯化铁 (II), 氯化铁 (III), 氯化钴 (II), 硫氰酸钴 (II), 氯化镍 (II) 和硝酸镍 (II)。也可以使用不同金属盐的混合物。

[0058] 合适的金属氰化物盐的实例为六氰基钴酸 (III) 钠、六氰基钴酸 (III) 钾、六氰基铁酸 (II) 钾、六氰基铁酸 (III) 钾、六氰基钴酸 (III) 钙和六氰基钴酸 (III) 锂。

[0059] 合适的双金属氰化物化合物 a) 的实例为六氰基钴酸 (III) 锌、六氰基铈酸 (III) 锌、六氰基铁酸 (III) 锌和六氰基钴酸 (III) 钴 (II)。合适的双金属氰化物化合物的其它实例例如在 US 5 158 922 (栏 8, 29-66 行) 中找到。六氰基钴酸 (III) 锌是特别优选使用的。

[0060] 由步骤 (i) 得到的粗混合物与至少一种氨基官能物质的反应例如在测定粗混合物中环状碳酸酯含量之后进行。优选地, 测定由步骤 (i) 得到的混合物中环状碳酸酯的含量, 和在步骤 (ii) 中以 1.5:1.0 至 0.5:1.0、特别优选 1.1:1.0 至 0.9:1.0 的氨基官能物质与环状碳酸酯的摩尔比率使用氨基官能物质。

[0061] 在根据步骤 (ii) 的反应中, 进行环状碳酸酯与氨基官能物质的反应。根据步骤 (ii) 的反应例如在 0-150°C、优选 10-140°C、特别优选 20-130°C 和非常特别优选 30-120°C 的温度下进行。反应过程可以通过 IR 光谱和胺值滴定容易地监控。在此情况下, 在大约 1800cm⁻¹ 处的环状碳酸酯的羰基谱带的强度在反应过程中消失, 反应混合物的胺值随着使用的氨基官能物质与环状碳酸酯的反应进行而下降。聚醚碳酸酯多元醇的羰基谱带 (1740-1750cm⁻¹) 在反应过程中基本保持不变。

[0062] 通过选择使用的氨基官能物质或使用两种或更多种氨基官能物质的混合物, 可以在环状碳酸酯与这些氨基官能物质的反应中控制所形成的每分子含氨基甲酸酯基团的多元醇 B) 的对异氰酸酯基团呈反应活性的基团数。例如, 由环状碳酸酯与下面 a) 和 b) 的反

应得到：

[0063] a) 氨基官能物质 = 每分子具有一个羟基的伯胺（例如，2-氨基乙醇）：每分子具有 2 个羟基的含氨基甲酸酯基团的多元醇 B），

[0064] b) 氨基官能物质 = 每分子具有两个羟基的仲胺（例如，二乙醇胺）：每分子具有 3 个羟基的含氨基甲酸酯基团的多元醇 B）。

[0065] 特别优选地，根据本发明的多元醇混合物的含氨基甲酸酯基团的多元醇 B) 每分子具有 2-3 个羟基和 90-815mg KOH/g 的 OH 值。特别优选地，含氨基甲酸酯基团的多元醇 B) 每分子具有 2-3 个羟基和 340-815mg KOH/g 的 OH 值。非常特别优选地，含氨基甲酸酯基团的多元醇 B) 每分子具有 2-3 个羟基和 680-815mg KOH/g 的 OH 值。

[0066] 根据本发明的多元醇混合物的聚醚聚碳酸酯多元醇 A) 具有 500-10,000 Da、优选 500-8,000 Da、特别优选 500-6,000 Da 和非常特别优选 500-4,000 Da 的数均分子量。聚醚碳酸酯多元醇 A) 每分子的羟基值（官能度）通常是 1-8，优选 2-6，特别优选 2-4 和非常特别优选 2-3。

[0067] 由步骤 (ii) 得到的根据本发明的多元醇混合物通常以均匀、透明至轻微混浊的、包含聚醚聚碳酸酯多元醇 A) 和含氨基甲酸酯基团的多元醇 B) 的混合物形式得到。根据本发明的这些混合物是制备聚氨酯（例如，聚氨酯泡沫、聚氨酯塑料、热塑性聚氨酯、聚氨酯分散体、聚氨酯清漆、聚氨酯粘合剂和聚氨酯密封剂）的重要原料。

[0068] 由步骤 (ii) 得到的多元醇混合物与二-和 / 或多异氰酸酯根据步骤 (iii) 的反应通过本身已知的方法进行。在此情况下，由步骤 (ii) 得到的多元醇混合物可以在有机溶剂存在下、作为水性配制剂或者以无溶剂形式使用。

[0069] 有机和 / 或改性的二-和 / 或多异氰酸酯可以用作二-和 / 或多异氰酸酯。这些原则上是本领域熟练技术人员已知的并在例如“Kunststoffhandbuch”(“塑料手册”), 卷 7“聚氨酯”, 章 5.1 中进行了描述, 例如通式 $Q(NCO)_n$ 的脂肪族、环脂族、芳脂族、芳族和杂环多异氰酸酯, 其中 $n=2-4$, 优选 2, 和 Q 表示具有 2-18 个、优选 6-10 个 C 碳原子的脂肪族烃基, 具有 4-15 个、优选 5-10 个 C 原子的环脂族烃基, 具有 6-15 个、优选 6-13 个 C 原子的芳族烃基, 或具有 8-15 个、优选 8-13 个 C 原子的芳脂族烃基, 例如在 DE-OS 2 832 253, 第 10-11 页中描述的那些异氰酸酯。

[0070] 根据本发明的多元醇混合物也可以与聚醚多元醇、聚醚酯多元醇和 / 或聚酯多元醇混合用于与二-和 / 或多异氰酸酯反应。适合的聚醚多元醇、聚醚酯多元醇和 / 或聚酯多元醇具有通常 9-200、优选 14-180 和特别优选 28-150mg KOH/g 的 OH 值和 1-6、优选 2-4 和特别优选 2-3 的官能度。

[0071] 由步骤 (ii) 得到的多元醇混合物与二-和 / 或多异氰酸酯根据步骤 (iii) 的反应也可在溶剂、发泡剂、阻燃剂、催化剂、稳定剂和 / 或其它助剂物质和添加剂存在的条件下进行, 这些原则上是本领域熟练技术人员已知的并且例如在“Kunststoffhandbuch”(“塑料手册”), 卷 7, “聚氨酯”, 章 3.4 中进行了描述。

实施例

[0072] 根据 DIN 53240-2 测定 OH 值, 但是使用吡啶代替 THF/ 二氯甲烷作为溶剂。用 0.5 摩尔浓度的 KOH 乙醇溶液进行滴定（借助于电位测定法检测终点）。具有由认证确定的 OH

值的蓖麻油用作测试物质。以“mg/g”说明的单位指的是 $\text{mg}[\text{KOH}]/\text{g}[\text{聚醚碳酸酯多元醇}]$ 。

[0073] 借助于 $^1\text{H-NMR}$ (Bruker, DPX 400, 400 MHz; 脉冲程序 zg30, 等待时间 d1: 10s, 64 次扫描) 测定环状碳酸酯 (碳酸异丙二醇酯) 对聚醚碳酸酯多元醇的比率。在各情况下将试样溶于氘化的氯仿中。 $^1\text{H-NMR}$ 中的重要共振 (基于 TMS=0ppm) 如下:

[0074] 环状碳酸酯 (作为副产物形成) 在 4.5ppm 共振, 源自引入到聚醚碳酸酯多元醇中的二氧化碳的碳酸酯 (在 5.1 至 4.8ppm 共振), 未反应的 PO 在 2.4ppm 共振, 聚醚多元醇 (即无引入的二氧化碳) 在 1.2 至 1.0ppm 共振, 作为起始物分子引入的 1,8-辛二醇在 1.6 至 1.52ppm 共振。

[0075] 反应混合物中引入聚合物中的碳酸酯的摩尔含量根据如下公式 (VII) 计算, 使用以下缩写:

[0076] $F(4.5)$ = 环状碳酸酯的 4.5ppm 处的共振面积 (对应于 H 原子)

[0077] $F(5.1-4.8)$ = 聚醚碳酸酯多元醇和环状碳酸酯的 H 原子在 5.1-4.8ppm 处的共振面积。

[0078] $F(2.4)$ = 游离的未反应 PO 在 2.4ppm 的共振面积

[0079] $F(1.2-1.0)$ = 聚醚多元醇在 1.2-1.0ppm 的共振面积

[0080] $F(1.6-1.52)$ = 1,8-辛二醇 (起始物) 在 1.6 至 1.52ppm 的共振面积。

[0081] 考虑相对强度, 根据以下公式 (VII) 将反应混合物中的聚合物键合的碳酸酯 (“直链碳酸酯” LC) 转换为 mol%

$$[0082] \quad L\% = \frac{F(5.1-4.8) - F(4.5)}{F(5.1-4.8) + F(2.4) + 0.33 \cdot F(1.2-1.0) + 0.25 \cdot F(1.6-1.52)} \cdot 100 \quad (\text{VII}).$$

[0083] 根据公式 (VIII) 计算反应混合物中的聚合物键合的碳酸酯 (LC') 的重量含量 (重量 %)

$$[0084] \quad LC' = \frac{[F(5.1-4.8) - F(4.5)] \cdot 102}{N} \cdot 100\% \quad (\text{VIII}).$$

[0085] 根据公式 (IX) 计算 N (“分母” N) 的值:

$$[0086] \quad N = [F(5.1-4.8) - F(4.5)] \cdot 102 + F(4.5) \cdot 102 + F(2.4) \cdot 58 + 0.33 \cdot F(1.2-1.0) \cdot 58 + 0.25 \cdot F(1.6-1.52) \cdot 146 \quad (\text{IX})$$

[0087] 系数 102 由 CO_2 的摩尔质量 (摩尔质量 44g/mol) 和环氧丙烷的摩尔质量 (摩尔质量 58g/mol) 的总和产生, 系数 58 由环氧丙烷的摩尔质量产生, 系数 146 由使用的起始物 1,8-辛二醇的摩尔质量产生。

[0088] 根据公式 (X) 计算反应混合物中的环状碳酸酯 (CC') 的重量含量 (重量 %)

$$[0089] \quad CC' = \frac{F(4.5) \cdot 102}{N} \cdot 100\% \quad (\text{X})$$

[0090] 根据公式 (IX) 计算 N 的值。

[0091] 为了根据反应混合物的组成值计算基于聚合物含量 (由在无 CO_2 条件下发生的活化步骤期间由起始物和环氧丙烷构成的聚醚多元醇, 和在 CO_2 存在下发生的活化步骤期间和共聚期间由起始物、环氧丙烷和二氧化碳构成的聚醚碳酸酯多元醇组成) 的组成, 通过计算剔除了反应混合物的非聚合物成分 (即环状碳酸异丙二醇酯和任选存在的未反应的环氧丙烷)。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含

量换算为二氧化碳的重量含量。将所述聚醚碳酸酯多元醇中的 CO_2 含量（“引入的 CO_2 ”；参见以下实施例和表 1）归一化为共聚和任选地在 CO_2 存在下的活化步骤期间形成的聚醚碳酸酯多元醇分子的含量（即这里不考虑由起始物（1,8-辛二醇）产生和由起始物与无 CO_2 条件下添加的环氧化物反应产生的聚醚碳酸酯多元醇分子的含量）。

[0092] 步骤 (i)，即制备含聚醚碳酸酯多元醇和环状碳酸酯（碳酸异丙二醇酯）的粗混合物通过根据 WO-A 2008/013731 的方法进行，其中使用 1,8-辛二醇作为起始物多元醇和使用环氧丙烷作为环氧烷，使用的 DMC 催化剂根据 WO-A 01/80994 的实施例 6 制备。以此方式合成具有下面特征数据的两种粗混合物。

[0093] 粗混合物 1:

[0094] OH 值 :59.3mg KOH/g

[0095] 引入的 CO_2 :18.4 重量%

[0096] 聚醚碳酸酯多元醇含量 :93.7 重量%

[0097] 碳酸异丙二醇酯含量 :6.3 重量%

[0098] 粘度 :3,000mPas (23°C)。

[0099] 粗混合物 2:

[0100] OH 值 :65.2mg KOH/g

[0101] 引入的 CO_2 :19.9 重量%

[0102] 聚醚碳酸酯多元醇含量 :89.2 重量%

[0103] 碳酸异丙二醇酯含量 :10.8 重量%

[0104] 粘度 :1,250mPas (23°C)。

[0105] 实施例 1(根据本发明)

[0106] 开始将 100g 粗混合物 1 引入到带有搅拌器、滴液漏斗、回流冷凝器和氮气进口的 250ml 的四颈烧瓶中，并加热到 50°C。然后在 50°C 下在 10 分钟内滴加 3.75g 的 2-氨基乙醇。在 50°C 下搅拌该混合物直到没有进一步的胺值可滴定或直到胺值不变。另外通过 IR 光谱监控反应过程。发现在反应过程中 1806cm^{-1} 处的环状碳酸酯谱带消失。 1745cm^{-1} 处的线性碳酸酯基团谱带保留。在 1690cm^{-1} (肩) 和 1538cm^{-1} 处可见形成的氨基甲酸酯的两个新的谱带。形成具有 $6,340\text{mPa} \cdot \text{s}$ (23°C) 的粘度和 130mgKOH/g 的 OH 值的多元醇混合物。

[0107] 实施例 2(根据本发明)

[0108] 开始将 100g 粗混合物 2 引入到带有搅拌器、滴液漏斗、回流冷凝器和氮气进口的 250ml 的四颈烧瓶中，并加热到 50°C。然后在 50°C 下在 10 分钟内滴加 6.45g 的 2-氨基乙醇。在 50°C 下搅拌该混合物直到没有进一步的胺值可滴定或直到胺值不变。另外通过 IR 光谱监控反应过程。发现在反应过程中 1799cm^{-1} 处的环状碳酸酯谱带消失。 1747cm^{-1} 处的线性碳酸酯基团谱带保留。在 1691cm^{-1} (肩) 和 1538cm^{-1} 处可见形成的氨基甲酸酯基团的两个新的谱带。形成具有 $3,330\text{mPa} \cdot \text{s}$ (23°C) 的粘度和 156mg KOH/g 的 OH 值的多元醇混合物。

[0109] 实施例 3(根据本发明)

[0110] 开始将 100g 粗混合物 1 引入到带有搅拌器、滴液漏斗、回流冷凝器和氮气进口的 250ml 的四颈烧瓶中，并加热到 80°C。然后在 80°C 下在 10 分钟内滴加 6.45g 的二乙醇胺。在 80°C 下搅拌该混合物直到没有进一步的胺值可滴定或直到胺值不变。另外通过 IR 光谱

监控反应过程。发现在反应过程中 1799cm^{-1} 处的环状碳酸酯谱带消失。 1745cm^{-1} 处的线性碳酸酯基团谱带保留。在 1695cm^{-1} (肩) 和 1541cm^{-1} 处可见形成的氨基甲酸酯基团的两个新的谱带。形成具有 $5,180\text{mPa}\cdot\text{s}$ (23°C) 的粘度和 154mg KOH/g 的 OH 值的多元醇混合物。

[0111] 实施例 1-3 通过分析数据证明环状碳酸酯借助于氨基官能物质反应成为含氨基甲酸酯基团的多元醇,然而聚醚碳酸酯多元醇的碳酸酯基团不与氨基官能物质反应。

[0112] 实施例 4 (根据本发明)

[0113] 将 50.0g 实施例 2 的多元醇混合物与 29.8g Desmodur[®] N 3390 BA (Bayer MaterialScience AG 的脂肪族多异氰酸酯,在乙酸丁酯中 90% 浓度, NCO 含量为 19.6 重量%) 通过搅拌混合。借助市售可得的拉膜装置将此混合物作为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 膜厚度的湿膜牵引到玻璃板上。在空气中在室温下蒸发溶剂 (乙酸丁酯) 之后,将玻璃板在 80°C 保持 30 分钟,然后在室温下保持 24 小时。得到透明清漆膜,该膜具有好的耐二甲苯性 (用浸渍的棉垫进行 92 个往复行程后损害目视可见) 和耐高辛烷值石油性 (用浸渍的棉垫进行 97 个往复行程后损害目视可见)。

[0114] 实施例 4 证明通过根据本发明的方法可得到的多元醇混合物可以与异氰酸酯一起加工得到聚氨酯,在此情况下得到聚氨酯清漆膜,无需进一步后处理。