



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **257 941 A3**

4(51) C 08 G 65/28

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

---

(21)	WP C 08 G / 280 829 7	(22)	20.09.85	(45)	06.07.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71)	VEB Synthesewerk Schwarzheide, Kombinat SYS, Schwarzheide, 7817, DD
(72)	Güttes, Bernd, Dipl.-Chem.; Wagner, Klaus, Dipl.-Chem.; Grimmling, Elfriede; Großmann, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Henning, Klaus; Bischoff, Peter, Dipl.-Chem.; Marquardt, Renate, Dipl.-Chem.; Höppner, Gerd; Dipl.-Chem.; Klein, Gudrun, Dipl.-Chem.; Mittasch, Ursula, Dipl.-Chem., DD

---

(54) **Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyetheralkoholen**

---

(55) Polyetheralkohol, Alkylendioxyd, Anlagerung, Propylenoxyd, Ethylenoxydblock, Reaktionsgeschwindigkeit, Geschwindigkeitskonstante, Polymerisation, Reaktionsstufe, Monomerenwechsel

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyetheralkoholen für den Einsatz in Polyurethanen, insbesondere zur Herstellung von Polyurethan-Weich- und Integralschaumstoffen. Erfindungsgemäß wird bei Anlagerung von Ethylenoxyd als Mittel- oder Endblock nach der Anlagerung von Propylenoxyd der Zeitpunkt des Monomerenwechsels und die Ethylenoxydmenge nach der erreichten Reaktionsgeschwindigkeit ausgewählt.

## Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyetheralkoholen mit Äquivalentgewichten von 1 500 bis 2 500, die durch anionische Polymerisation von Propylen- und Ethylenoxid unter Einsatz einer multifunktionellen alkoholischen Startsubstanz oder eines Startgemisches durch blockweise und gegebenenfalls statistische Alkylenoxid-Anlagerung hergestellt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei Anlagerung von Ethylenoxid als Mittel- oder Endblock nach Anlagerung von Propylenoxid der Anlagerungszeitpunkt für den Ethylenoxid-Block in dem Reaktionsgeschwindigkeitsbereich von 10 kg Propylenoxid pro Stunde und kg Katalysator bis 50 kg Propylenoxid pro Stunde und kg Katalysator und die Ethylenoxid-Menge im Bereich von 0,1 % bis 30 % des Propylenoxid-Vorblockes bei Erreichen der Geschwindigkeitskonstante  $K_{1(ROK)}$  mit Werten von  $10 \cdot 10^{-4} \text{S}^{-1}$  beziehungsweise im Bereich von 30 % bis 60 % des Propylenoxid-Vorblockes bei Erreichen der Geschwindigkeitskonstante  $K_{1(ROK)}$  mit Werten von  $10 \cdot 10^{-4} \text{S}^{-1}$  ausgewählt wird.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyetheralkoholen für den Einsatz in Polyurethanen, insbesondere zur Herstellung von Polyurethan-Weich- und Integralschaumstoffen.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung von Polyetheralkoholen durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Verbindungen ist ein seit langem bekannter Stand der Technik. Zur Herstellung, insbesondere verschiedenartiger Polyurethan-Weichschäume, werden als Startsubstanzen 2-, 3- oder 4-funktionelle OH-haltige Verbindungen wie Ethylenglykol, Glycerol, Trimethylolpropan einzeln oder als Gemisch eingesetzt. Diese Startsubstanzen werden mit niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, nach kationischem beziehungsweise anionischem Mechanismus umgesetzt. Als Alkoxylierungskatalysatoren zur anionischen Herstellung hochmolekularer Polyetheralkohole werden basische Verbindungen, insbesondere Alkali- beziehungsweise Erdalkalioxide und -hydroxide wie KOH, verwendet. Die Umsetzungen werden bei Temperaturen von 80°C bis 130°C, Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa und Katalysatorkonzentrationen von 0,1 % bis 0,5 % KOH im Fertigpolyetheralkohol durchgeführt. Je nach Einsatzgebiet werden reine Homopolymerisate, insbesondere auf Basis von Propylenoxid oder Mischpolymerisate und hierbei sowohl reine Blockcopolymerisate mit abwechselnden Propylenoxid- und Ethylenoxid-Blöcken als auch gemischte Copolymerisate mit blockweiser oder statistischer Alkylenoxid-Anlagerung hergestellt. Zur Beeinflussung wichtiger Polyetheralkohol-Eigenschaften werden bestimmte Strukturformen an definierten Stellen der Polymerkette eingebaut. So wird die Reaktivität über den Anteil primärer OH-Gruppen durch den Einbau von Ethylenoxid als Block oder Statistik am Kettenende oder der Anteil von Substanzen mit Doppelbindung durch bestimmte statistische Elemente in der Kettenmitte beeinflusst.

Bei den bisher bekannten Verfahren wird die Menge der einzelnen Alkylenoxid-Sorten, die Verteilung in den Polymerblöcken beziehungsweise die Polymerstatistik und die Gesamtmenge an Alkylenoxiden im Verhältnis zur Menge an Startsubstanz allein durch die Makrokennzahlen des entstehenden Polyetheralkohols beziehungsweise durch dessen Verarbeitungs- und Anwendungsoptimum bestimmt und errechnet. Damit werden reaktionsspezifische Faktoren und polymerisationsbedingte Einflüsse völlig außer Betracht gelassen, und somit bleibt eine wichtige Größe zur Optimierung der Alkylenoxid-Anlagerung unberücksichtigt.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyetheralkoholen mit Äquivalentgewichten von 1 500 bis 2 500 in hoher Raum/Zeitausbeute und weitgehender Optimierung des Polymerenaufbaus zu entwickeln.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyetheralkoholen durch blockweise Anlagerung von niederen Alkylenoxiden unter weitgehender Vermeidung von Nebenreaktionen und der Möglichkeit der speziellen Einstellung der Alkylenoxid-Menge, der Anlagerungsparameter und des Anlagerungszeitpunktes zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß bei der Anlagerung von Ethylenoxid als Mittel- oder Endblock nach der Anlagerung von Propylenoxid die Ethylenoxid-Menge im Bereich von 0,1 bis 30 % des Propylenoxid-Vorblockes bei Erreichen der Geschwindigkeitskonstante  $K_{1(ROK)}$  mit Werten  $10 \cdot 10^{-4} \text{S}^{-1}$  ausgewählt wird. Bei Anlagerung von Ethylenoxid als Mittel- oder Endblock nach Anlagerung von Propylenoxid wird die Ethylenoxid-Menge im Bereich von 30 bis 60 % des Propylenoxid-Vorblockes bei Erreichen der Geschwindigkeitskonstante  $K_{1(ROK)}$  mit Werten  $10 \cdot 10^{-4} \text{S}^{-1}$  ausgewählt. Der Reaktionsgeschwindigkeitsbereich für die Anlagerung von Ethylenoxid als Mittel- oder Endblock nach Anlagerung von Propylenoxid beträgt 10 kg Propylenoxid pro h und kg Katalysator. Die Ethylenoxid-Menge und der Anlagerungszeitpunkt des Ethylenoxid-Endblockes an den vorherigen Propylenoxid-Block werden also entsprechend dem Aktivierungsgrad des Vorblockes und den ablaufenden Nebenreaktionen insbesondere an der Stelle des maximalen Anstieges der

Hauptreaktionsgeschwindigkeit pro Zeiteinheit ausgewählt. Die angegebenen optimalen Monomerenwechselstellen von Propylenoxid auf Ethylenoxid werden durch Laborsynthesen in Vorversuchen mittels Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und/oder durch Messung der möglichen dosierten und reagierten Alkylenoxid-Mengen mit dazugehörigen Druck- und Temperaturmeßwerten pro Zeiteinheit beziehungsweise analytischer Kontrolle der Nebenproduktbildung zum Beispiel über den Anstieg der Jodzahl pro Zeiteinheit ermittelt. Die Anlagerung der Alkylenoxide wird bei den für die anionische Polymerisation üblichen Temperaturen von 80°C bis 130°C unter Verwendung von 2-, 3- oder 4-funktionellen alkoholischen Startsubstanzen wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerol, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit, Drücken von 0,1 MPa bis 1,5 MPa und Katalysatorkonzentrationen von 0,1 % KOH bis 0,5 % KOH im Fertigpolyetheralkohol durchgeführt. Als basische Katalysatoren werden Alkali- oder Erdalkalioxide beziehungsweise -hydroxide, insbesondere KOH, verwendet. Vor Beginn der Umsetzung wird entweder die gesamte Katalysatormenge oder eine Teilmenge zugesetzt. Eine oder mehrere Teilmengen des Katalysators werden dann während der Polymerisation, insbesondere an reaktionsspezifisch oder technologisch günstigen Stufen, zugesetzt.

Nach Katalysatorzugabe kann das Startsubstanz/Katalysatormischung oder das Reaktionsprodukt/Katalysatormischung zur Entfernung des sich bildenden Wassers unter Vakuum destilliert werden. Nach Dosierende bestimmter Alkylenoxid-Blöcke, insbesondere bei Monomerenwechsel von Propylenoxid auf Ethylenoxid und nach Abschluß des gesamten Dosiervorganges, wird zum Erreichen einer vollständigen Alkylenoxid-Anlagerung das Reaktionsgemisch unter Druckabfall bis zum konstanten Druck bei Temperaturen von 90°C bis 120°C und intensiver Durchmischung einer Stabilisierungsphase unterworfen. Anschließend wird der Rohpolyetheralkohol zur Entfernung des Katalysators wie üblich mittels anorganischer und/oder organischer Säuren neutralisiert, das entstehende Wasser und andere leichtflüchtige Verunreinigungen werden mittels Vakuumdestillation entfernt und die dabei entstehenden Salze abfiltriert.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß die jeweils anzulagernde Alkylenoxid-Menge und der Anlagerungszeitpunkt nicht ausschließlich nach den zu erreichenden Makrokennzahlen, sondern nach den tatsächlich herrschenden optimalen reaktionsspezifischen Bedingungen festgelegt wird. Damit laufen der Monomerenblockwechsel und die Alkylenoxid-Anlagerung in hoher Raum-/Zeitausbeute sowie die Polyetheralkohol-Herstellung unter weitgehender Vermeidung von Nebenreaktionen ab. Durch die optimierte Alkylenoxid-Anlagerung wird die Herstellung von sehr hochmolekularen Polyetheralkoholen möglich. Es können definierte Block-Copolymerisationen mit einem oder mehreren Monomerenwechseln ohne deutliche Nebenproduktbildung durchgeführt werden.

Die Erfindung soll nachstehend an 4 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

#### Ausführungsbeispiel 1

In einem Rührreaktor, der mit Heiz-, Kühl- und Dosiereinrichtungen sowie einem Anschluß für Inertgas und Vakuum versehen ist, wird aus 1 000 kg eines trockenen Kaliummonoglycerat-Glycerol-Gemisches mit einer Alkalität von umgerechnet 9,5 % Kaliumhydroxid und 10 440 kg Propylenoxid ein Vorprodukt erzeugt mit einer mittleren Molmasse von 1 000 bis 1 200. Die Anlagerung des Propylenoxids an die Startsubstanz erfolgt bei Temperaturen von 120 bis 125°C und einem Reaktordruck von maximal 0,5 MPa.

Durch Zugabe von 310 kg konzentrierter wäßriger Kalilauge und Abtreibung des Wassers unter Vakuum bei Temperaturen von 120°C bis 130°C auf einen Gehalt 0,1 % im Reaktionsgemisch wird der Katalysatorgehalt (Alkalität) auf 2 % Kaliumhydroxid erhöht.

Das Vorprodukt ist durch folgende Kennwerte charakterisiert:

Hydroxylzahl	=	145 mg KOH/g
Jodzahl	=	0,23 g J <sub>2</sub> /g
Alkalität	=	2,0 % KOH
Wassergehalt	=	0,05 %

In dem oben beschriebenen Rührreaktor werden 3 300 kg des erhaltenen Vorproduktes mit 9 820 kg Propylenoxid bei Temperaturen von 110°C bis 112°C und max. 0,5 MPa Druck weiter umgesetzt, wobei eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $K_{1(ROK)} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  erreicht wird. Nach beendeter Propylenoxidzugabe, die im Reaktionsgeschwindigkeitsbereich von 35 kg Propylenoxid pro Stunde und kg KOH liegt, wird 0,5 Stunden bei der Reaktionstemperatur stabilisiert und dabei noch vorhandenes freies Propylenoxid weitestgehend umgesetzt. Anschließend werden innerhalb von 0,5 Stunden 360 kg Ethylenoxid und danach weitere 2 420 kg Ethylenoxid bei normaler Dosiergeschwindigkeit in den Reaktor gegeben. Nach 0,5 Stunden Stabilisierungszeit wird restliches freies Ethylenoxid mit einem Inertgas (Stickstoff) aus dem Reaktionsprodukt ausgeblasen. Die Reaktortemperatur beträgt konstant 110°C bis 112°C, der Druck max. 0,5 MPa.

Die Entfernung des Katalysators aus dem alkalischen Rohprodukt erfolgt nach bekannten Verfahren (zum Beispiel Neutralisation mit Mineralsäuren, Abtrennung des Wassers durch Vakuumstripping und der Salze durch Filtration).

Der fertige Polyetheralkohol ist durch folgende Kennwerte charakterisiert:

Hydroxylzahl	=	34 mg KOH/g
Viskosität bei 25°C	=	880 m Pas
Wassergehalt	=	0,04 %
pH-Wert	=	6,0
Säurezahl	=	0,025 mg KOH/g
Jodzahl	=	1,8
Trübungspunkt	=	65°C
Kaliumgehalt	=	2 ppm

**Ausführungsbeispiel 2**

In einen 10-l-Autoklaven mit Produktkreislauf, Heizung einer Alkylenoxid-Dosiermöglichkeit, Temperatur- und Druckmessung werden nacheinander 400 g Glycerol und 12 g feste KOH eingefüllt und nach Stickstoffspülung auf eine Temperatur von 115 °C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur werden nacheinander 3000 g Propylenoxid eindosiert und zur Umsetzung gebracht. Es erfolgt eine Nachreaktion. 800 g des Vorpolymerisates werden im Autoklaven belassen und 5 g feste KOH zugesetzt. Bei Temperaturen von 110 °C bis 120 °C werden nacheinander 5800 g Propylenoxid eindosiert, wobei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante am Dosierende einen Wert von  $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  hat. Nach einer kurzen Nachreaktion und dem Ausblasen des unumgesetzten Propylenoxids werden noch 250 g Ethylenoxid eindosiert. Der Fertigpolyetherralkohol hat nach erfolgter Nachreaktion und üblicher Reinigung folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 26 mg KOH/g
Säurezahl	= 0,1 mg KOH/g
Jodzahl	= 1,9 J <sub>2</sub> /100 g

**Ausführungsbeispiel 3**

In einen 10-l-Autoklaven werden 1000 g des Vorpolymerisates gemäß Ausführungsbeispiel 1 aus Glycerol, Propylenoxid und 2 g fester KOH eingefüllt und nach Spülen mit Stickstoff auf Temperaturen von 115 °C bis 120 °C erwärmt. Anschließend werden 3000 g Propylenoxid eindosiert, wobei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante stetig ansteigt und am Dosierende einen Wert von  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  aufweist. Dahinein wird der Monomerenwechsel von Propylen- auf Ethylenoxid durchgeführt, und bei einer Temperatur von 115 °C werden nacheinander 1500 g Ethylenoxid eindosiert, zur Umsetzung gebracht, und anschließend wird eine Nachreaktion angeschlossen. Nach der üblichen Reinigung vom Katalysator entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 33 mg KOH/g
Säurezahl	= 0,1 mg KOH/g
Jodzahl	= 1,2 g J <sub>2</sub> /100 g

**Ausführungsbeispiel 4**

In einen 10-l-Autoklaven werden 800 g des Vorpolymerisates gemäß Ausführungsbeispiel 1 eingefüllt und nach Spülen mit Stickstoff auf eine Temperatur von 120 °C erwärmt. Danach werden 2000 g Propylenoxid eindosiert. Während der Dosierung steigt die Reaktionsgeschwindigkeit auf einen Wert von 21 kg Propylenoxid pro Stunde und kg KOH an. Nach dem Dosierende für Propylenoxid wird sofort auf Ethylenoxid-Dosierung umgeschaltet und 250 g Ethylenoxid eindosiert und zur Umsetzung gebracht. Danach werden weitere 3000 g Propylenoxid eindosiert wobei die Geschwindigkeit der Hauptreaktion auf einen Wert von 11 kg Propylenoxid pro Stunde und kg KOH abfällt und die Nebenreaktionsgeschwindigkeit stark ansteigt. Dahinein wird ein Monomerenwechsel von Propylen- auf Ethylenoxid durchgeführt und nochmals 350 g Ethylenoxid eindosiert. Nach erfolgter Umsetzung wird der Rohpolyetheralkohol in üblicher Weise gereinigt. Der gereinigte Polyetheralkohol hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 28 mg KOH/g
Säurezahl	= 0,1 mg KOH/g
Jodzahl	= 1,7 g J <sub>2</sub> /100 g