



# PATENTSCHRIFT 148 058

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	148 058	(44)	06.05.81	Int. Cl. <sup>3</sup>	3(51)	C 08 G 63/64 C 07 C 69/18
(21)	WP C 08 G / 217 922	(22)	20.12.79			

---

(71) siehe (72)

(72) Güttes, Bernd, Dipl.-Chem.; Marquardt, Renate, Dipl.-Chem.; Romanowski, Helmut, Dr. Dipl.-Chem.; Schmidt, Gisela, Dipl.-Chem.; Tischer, Gerlinde, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Synthesewerk Schwarzheide, Kombinat SYS, Abt. Patente/Lizenzen, 7817 Schwarzheide 1

---

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyetheresteralkoholen

---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur ökonomischen Herstellung von Polyetheresteralkoholen, die vorzugsweise für die Herstellung von halbhartem und hartem Polyurethan-Schäumen geeignet sind. Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Polyetherestern durch basisch katalysierte Umsetzung eines Startsubstanzgemisches mit Alkylenoxid. Dabei werden aldehydgruppenhaltige Monosaccharide und/oder Oligosaccharide und/oder Polysaccharide mit di- oder höherfunktionellen Hydroxylgruppen tragenden Koinitiatoren und bestimmten Mengen Di- oder Polycarbonsäuren versetzt und bei Temperaturen von 20 °C bis 150 °C und unter Normaldruck bzw. unter Vakuum in Reaktion gebracht, wobei gegebenenfalls weitere Anteile anderer katalytisch wirksamer Substanzen zugesetzt werden und gegebenenfalls durch nachfolgende Zugabe weiterer Mengen an Koinitiatoren und/oder Carbonsäuren die Reaktion in bestimmte Richtung gesteuert und nach Erreichen einer bestimmten Reaktionsstufe die Umsetzung beendet wird.

217922 -1-

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Polyetheresteralkoholen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur ökonomischen Herstellung von Polyetheresteralkoholen, die vorzugsweise für die Herstellung von halbharten und harten Polyurethanschäumen geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Polyurethanschäume werden durch Umsetzen von Polyolen mit aromatischen Polyisocyanaten hergestellt. Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Polyurethanschäume hängen hauptsächlich vom Aufbau der Polyole ab. Zu diesem Zweck werden vor allem Polyether, d. h. Anlagerungsprodukte von Alkylenoxid an wasserstoffaktive Startsubstanzen und/oder Polyester, d. h. Umsetzungsprodukte von Dicarbonsäuren mit mehrfunktionellen Alkoholen eingesetzt. Zur Erzielung bestimmter Qualitäten werden an die Einsatzprodukte ganz bestimmte Anforderungen gestellt. Für die Herstellung starrer Polyurethanschäume werden vor allem höherfunktionelle Alkohole zur Anlagerung von Alkylenoxid oder zur Reaktion mit organischen Dicarbonsäuren verwendet. Besonders geeignet ist dafür Rohrzucker, der für die o. g. Zwecke eine ideale OH-Funktionalität besitzt. Für die Umsetzung derartiger fester Startsubstanzen mit Alkylenoxid bzw. mit Dicarbonsäuren zur Herstellung von Polyetheralkoholen oder Polyesteralkoholen gibt es eine Reihe

bekannter Lösungen. Zur Erzielung einer möglichst homogenen Startsubstanz die zur Umsetzung mit Alkylenoxid befähigt ist, wird die Saccharose mit inerten Lösungsmitteln wie Toluol oder Dimethylsulfoxid oder mit OH- oder NH-funktionalen Lösungsmitteln vermischt.

Die Löslichkeit der Saccharose in diesen Hilfsstoffen ist schlecht und es muß ein großer Lösungsmittelüberschuß verwendet werden, der in aufwendigen, zusätzlichen Operationen wieder entfernt werden muß. Bei Anwendung von Wasser entstehen bei der Umsetzung mit Alkylenoxid verschiedene Diole, die die mittlere Funktionalität des fertigen Polyetheralkohols herabsetzen. Auch die Veresterung der Saccharose mit organischen Säuren insbesondere Fettsäuren ist recht kompliziert, da die Saccharose stark temperaturempfindlich ist und deshalb die Veresterung in Lösungsmitteln unter Beisein starker Katalysatoren oder mittels Transesterifizierung durchgeführt wird. Der Nachteil dieser Verfahren besteht in der notwendigen Nachbehandlung der Umsetzungsprodukte, da unter Veresterungsbedingungen unkontrollierte Nebenreaktionen ablaufen die zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten führen. Diese Nebenprodukte bedingen unökonomische Reinigungsverfahren und beeinflussen die Qualität der aus den Polyesteralkoholen hergestellten Polyurethanschäume negativ.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Polyetheresteralkoholen auf der Basis höherfunktioneller Startsubstanzen für den Einsatz in Halbhartschaum- und Hartschaumsystemen zu entwickeln.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Polyetherester mit definiert einstellbarer Zusammensetzung auf der Basis höherfunktioneller Startsubstanzen herzustellen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß aldehydgruppenhaltige Monosaccharide und/oder Oligosaccharide, wie z. B. Saccharose und/oder Polysaccharide, wie Stärke mit di- oder höherfunktionellen Hydroxylgruppen tragenden Koinitiatoren und bestimmten Mengen Di- oder Polycarbonsäuren versetzt und bei Temperaturen von 20 °C bis 150 °C und unter Normaldruck bzw. unter Vakuum zur Reaktion gebracht werden, wobei ggf. weitere Anteile an katalytisch wirksamen Substanzen, Ver- oder Umesterungskatalysatoren, wie Lewis-Säuren und andere Säuren zugesetzt werden. Als Dicarbonsäuren werden vorzugsweise längerkettige aliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure verwendet. Als Koinitiatoren werden hauptsächlich niedermolekulare Dirole, wie Äthylenglykol oder Triole, wie Glycerin oder Trimethylolpropan verwendet und in einem Mengenverhältnis Saccharid : Koinitiator von 1 : 10 bis 10 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis 5 : 1 eingesetzt.

Die Zugabe der katalytisch wirksamen Startsubstanzen, Carbonsäuren und Ver- oder Umesterungskatalysatoren, wie Lewis-Säuren und andere Säuren kann mit einem Mal oder portionsweise erfolgen. Es laufen bei der Umsetzung zwischen Saccharid, Koinitiator und Carbonsäure eine Reihe von Reaktionen ab, hauptsächlich Abbaureaktionen von Oligo- und Polysacchariden, Bildungsreaktionen von Glukosiden aus Monosacchariden und Koinitiatoren, Umglykosidierungen und Veresterungsreaktionen, wobei sich ein allseitig homogenes rühr- und pumpfähiges Gemisch bildet. Durch die Menge der zugegebenen Carbonsäuren und die Art der Zugabe wird der Anteil der ablaufenden Einzelreaktionen zueinander beeinflusst und damit die definierte Zusammensetzung des Polyetheresteralkohols gesteuert, wobei jeweils ein homogenes Gemisch entsteht. Bei Zugabe einer Menge an Carbonsäuren  $< 1\%$  der Gesamtmenge der eingesetzten Reaktionspartner werden die Veresterungsreaktionen nur im untergeordneten Maße ablaufen, es entstehen entsprechend der Zugabe weiterer saurer Substanzen hauptsächlich Glukoside bzw. Saccharide.

Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterungs-

reaktionen können auch bestimmte Mengen anderer katalytisch wirksamer Substanzen wie spezielle Ver- und Umesterungskatalysatoren, wie Lewis-Säuren, organische und anorganische Säuren oder Titanalkoholate zugesetzt werden. Bei Verwendung von annähernd äquivalenten Mengen Carbonsäuren zur eingesetzten Startsubstanzmenge verlaufen verschiedene Veresterungsreaktionen gleichberechtigt neben den Umglykosidierungen bzw. Glykosidierungsreaktionen und es entsteht ein homogenes Gemisch mit einem hohen Anteil Polyethergruppierungen enthaltender Substanzen.

Die Umsetzung findet bei Temperaturen von 20 °C bis 150 °C unter Vermischen der Reaktionspartner statt. Die Temperatur kann sowohl auf einen konstanten Wert eingestellt und während der Umsetzung gehalten werden oder sie wird stufenweise oder kontinuierlich während der Reaktion verändert.

Die Reaktion läuft entweder unter Normaldruck oder unter Vakuum ab oder es wird der Druck bei konstanter oder steigender Temperatur während der Reaktion langsam, stufenweise oder kontinuierlich verringert. Zur weiteren Steuerung der Reaktion ist es ggf. möglich durch nachfolgende Zugabe bestimmter Mengen an Koinitiatoren Startgemische mit einem höheren Gehalt niederfunktioneller, niedrigviskoser Umsetzungsprodukte, wie Veresterungsprodukte herzustellen. Nach Erreichen einer bestimmten Reaktionsstufe, die durch die gewünschte Zusammensetzung des Startgemisches gegeben und durch den Restgehalt an aldehydgruppenhaltigen Sacchariden, sowie den Gehalt an Estergruppen definiert ist, wird die Umsetzung beendet, indem vorhandenes Reaktionsvakuum mit Inertgas aufgehoben und die Temperatur auf Zimmertemperatur erniedrigt wird dem homogenen Startgemisch der für die weitere Umsetzung notwendige basische Katalysator zugesetzt und verührt. Als basische Katalysatoren werden vor allem Alkali- und Erdalkalihydroxide oder Amine verwendet. Nach der Zugabe zu dem erfindungsgemäß hergestellten Startsubstanzgemischen bewirken diese basischen Katalysatoren weiterhin eine Neutralisation der vorhandenen sauren Verbindungen und fixieren damit die erreichte Umsetzungsstufe. Zur anschließenden Polymerisation wird das Startgemisch unter üblichen Bedingungen wie 80 °C bis 130 °C

und 1 bis 10 atü in bekannten Reaktoren mit Alkylenoxid, insbesondere mit Propylenoxid und Äthylenoxid umgesetzt. Der basische Polyetherester wird nach der Alkoxylierung zur Entfernung des basischen Katalysators mit Säuren, sauren Salzen oder Ionenaustauschern neutralisiert, durch Destillation oder Strippen mit Inertgas von leichtflüchtigen Verunreinigungen befreit und die sich bildenden Salze werden abfiltriert. Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt den Vorteil, daß feste bzw. über 130 °C schmelzende Mono-, Di- oder Oligosaccharide durch eine geeignete Vorbehandlung in eine zur Umsetzung mit Alkylenoxid besonders befähigte Startsubstanzmischung überführt werden. Durch die Homogenität der Startsubstanzen, die ohne Zugabe von qualitätsverschlechternden Lösungsmitteln erreicht wurde, ist die Umsetzung mit Propylenoxid und/oder Äthylenoxid nach den für die anionische Polymerisation dieser Alkylenoxide üblichen Parametern, wie 100 °C bis 130 °C, 0 bis 10 atü und basische Katalyse in üblichen Kreislaufreaktoren durchführbar. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß durch Variation der Carbonsäuremengen verschiedenartige Startsubstanzgemische die jeweils in eine rühr- und pumpfähige Form überführt werden und damit Polyetherester mit gewünschten Funktionalitäten, mit einem einstellbaren Verhältnis an Ether- und Estergruppen hergestellt werden können.

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

#### Ausführungsbeispiel 1

In einem 4 l - Dreihalskolben, der mit Rührer, Thermometer und Raschringkolonne bestückt ist, werden 1500 g Saccharose, 800 g Glycerin, 100 g Adipinsäure und 0,5 g  $H_3PO_4$  eingefüllt, mit  $N_2$  gespült und auf eine Temperatur von 120 °C gebracht. Das Reaktionsgemisch wird 10 h bei einer Temperatur von 120 °C und einem Vakuum von 10 bis 15 Torr gerührt, wobei anfallendes Destillat ständig entfernt wird. Der Verlauf der Umsetzung wird durch periodische Untersuchung auf reduzierende Substan-

zen überwacht. Nach Erreichen eines RV-Wertes (Reduktionsvermögen) von  $\leq 5$  wird die Reaktion abgebrochen indem das Vakuum mit  $N_2$  aufgehoben, das Reaktionsgemisch abgekühlt und 50 g feste KOH eingerührt wird.

Das alkalische Startsubstanzenmischgemisch wird in einem üblichen Druckreaktor mit  $N_2$  inertisiert und innerhalb 5 h bei  $115^\circ C$  mit 5 kg Propylenoxid umgesetzt. Zur Erreichung eines vollständigen Umsatzes wird der Rohpolyetherester noch weitere 3 h bei  $110^\circ C$  im Reaktor belassen, danach abgekühlt und üblicherweise durch Säurezugabe, Destillation und anschließender Filtration vom alkalischen Katalysator befreit. Der entstandene Polyetherester ist besonders zur Herstellung von Polyurethanhartschäumen geeignet und hat folgende Kennzahlen:

OHZ	=	$470 \frac{mg\ KOH}{g}$
SZ	<	$0,1 \frac{mg\ KOH}{g}$
H <sub>2</sub> O-Gehalt	=	0,05 %
pH	=	6,5
Visk <sub>25</sub>	=	4900 m Pas

Ausführungsbeispiel 2

1500 g Saccharose, 800 g Glyzerin, 200 g Adipinsäure und 0,5 g Titantrabutylat werden in eine Laborapparatur bestehend aus Kolben, Rührer, Thermometer, Glaskolonne und Kühler mit Vorlage und Anschluß an Vakuum gefüllt, mit  $N_2$  gespült, auf  $110^\circ C$  erhitzt und unter Normaldruck 5 h gerührt. Danach wird die Umsetzung durch kurzzeitiges Abkühlen unterbrochen und weitere 200 g Adipinsäure zugesetzt und die Reaktionsmischung wieder auf  $110^\circ C$  erhitzt. Danach wird über einen Zeitraum von 2 h stufenweise Vakuum angelegt bis ein Endvakuum von 15 Torr erreicht ist. Die Umsetzung wird dann noch 5 h weiter fortgesetzt und danach durch Abkühlen auf  $60^\circ C$  und Aufheben des Vakuums mit  $N_2$  beendet. Es ist ein Startsubstanzenmischgemisch entstanden, das einen Gehalt an reduzierenden Sacchariden von  $RV = 7$  und eine Esterzahl von  $194 \frac{mg\ KOH}{g}$  hat.

Nach Zugabe von 20 g KOH wird das Startsubstanzenmischung bei 120 °C und Drücken bis 5 atü in einem Druckrührreaktor mit N<sub>2</sub> gespült und mit einem Gemisch von 4 kg Propylenoxid und 2 kg EO umgesetzt. Der Rohpolyetherester wird durch Säurezugabe vom alkalischen Katalysator getrennt, durch Strippen und Inertgas werden die leichtflüchtigen Bestandteile entfernt und abschließend werden die gebildeten Salze entfernt. Der entstandene Polyetherester hat folgende Kennzahlen:

OHZ	= 430 $\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}$
SZ	= 0,11 $\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}$
H <sub>2</sub> O-Gehalt	= 0,05 %
Visk <sub>25</sub>	= 8500 m Pas

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetherestern durch basisch katalysierte Umsetzung eines Startsubstanzzgemisches mit Alkylenoxid dadurch gekennzeichnet, daß aldehydgruppenhaltige Monosaccharide und/oder Oligosaccharide und/oder Polysaccharide mit di- oder höherfunktionellen hydroxylgruppentragenden Koinitiatoren und geringen Mengen Di- oder Polycarbonsäuren versetzt und bei Temperaturen von 20 °C bis 150 °C und unter Normaldruck bzw. unter Vakuum in Reaktion gebracht werden, wobei ggf. weitere Anteile anderer katalytisch wirksamer Substanzen zugesetzt werden und ggf. durch nachfolgende Zugabe weiterer Mengen an Koinitiatoren und/oder Carbonsäuren die Reaktion in bestimmter Richtung gesteuert und nach Erreichen einer bestimmten Reaktionsstufe die Umsetzung beendet wird und das gebildete Startsubstanzzgemisch unter Zugabe basischer Katalysatoren bei Temperaturen von 80 °C bis 130 °C mit Alkylenoxid umgesetzt und anschließend gereinigt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß als Oligosaccharide hauptsächlich Disaccharide, vorzugsweise Saccharose verwendet und gemeinsam mit OH-Gruppen enthaltenden Koinitiatoren, wie Glycerin, im Molverhältnis 1 : 10 bis 10 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis 5 : 1 eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäuren vorzugsweise längerkettige aliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure verwendet werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung eines Startsubstanzzgemisches mit hohen Glukosid- und Saccharidanteilen Carbonsäuren in einer Menge bis 10 % der eingesetzten Menge an Mono-, Oligo- und Polysaccharid zugesetzt werden.

5. Verfahren nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung eines Startsubstanzgemisches mit einem hohen Anteil an Veresterungsprodukten die Carbonsäuren in einer Menge von 5 % bis 50 % der eingesetzten Mengen an Mono-, Oligo- oder Polysacchariden verwendet werden.
6. Verfahren nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß als weitere katalytisch wirksame Substanzen Ver- oder Umesterungskatalysatoren, wie Lewis-Säuren und oder andere Säuren zugesetzt werden.
7. Verfahren nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe der katalytisch wirksamen Substanzen, Carbonsäuren und Ver- oder Umesterungskatalysatoren zum vorliegenden Substanzgemisch entweder portionsweise oder mit einem Mal erfolgt.