



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäße § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

210 404

Int.Cl.³

3(51) C 08 G 18/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G/ 2381 166

(22) 15.03.82

(45) 06.06.84

- (71) VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE, KOMBINAT SYS, SCHWARZHEIDE, DD;
ALLUNIONSFORSCHUNGSINSTITUT FÜR SYNTHETISCHE HARZE, WLADIMIR, SU
- (72) KNOPP, HELMUT, DR.RER.NAT. DIPL.-CHEM., DD; HABICHER, WOLF-DIETER, DR.RER.NAT. DIPL.-CHEM., DD;
NIEKISCH, BERND, DIPL.-ING., DD; HENNING, KLAUS, DD; GROSSMANN,
HANS-JUERGEN, DIPL.-CHEM., DD; BISCHOFF, PETER, DIPL.-CHEM., DD; GLADKOWSKI, GLEB A., SU;
LEBEDEW, WLADIMIR S., SU; KOLOSOW, SERGEJ A., DIPL.-CHEM., SU; PROCHOROW,
JEWGENI F., SU

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERALKOHOLEN MIT HOHEN ÄQUIVALENTGEWICHTEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit hohen Äquivalentgewichten, die zur Herstellung von Polyurethanen geeignet sind. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an mehrwertige Alkohole in Gegenwart ihrer Alkalimetallalkoholate durch die Einstellung optimaler Synthesebedingungen hinsichtlich des Viskositätsverhaltens des Reaktionsgemisches und der Geschwindigkeit der Alkylenoxidanlagerung im Verlauf des Polyadditionsprozesses zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß zu Beginn des Polymerisationsprozesses ein molares Verhältnis von Hydroxyl- zu Alkoholatendgruppen von 25:1 bis 10:1 vorliegt und am Ende des Polyadditionsprozesses in Abhängigkeit von der mittleren Molmasse des Polyetheralkohols das molare Verhältnis von Hydroxyl- zu Alkoholatendgruppen 9:1 bis 2:1 beträgt, wobei die Einstellung dieses Verhältnisses bei Zwischenprodukten mit Äquivalentgewichten von 100 bis 500 erfolgt und sich jeder nachträglichen Katalysatorzugabe ein intensiver Trocknungsschritt bis zum Vorliegen eines Restwassergehaltes von <0,3 Gew.-% anschließt.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit hohen Äquivalentgewichten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit hohen Äquivalentgewichten, die zur Herstellung von Polyurethanen geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Polyetheralkoholen mit hohen Äquivalentgewichten durch anionisch katalysierte Polyaddition von Alkylenoxiden, wie Propylen- und/oder Ethylenoxid, an geeignete Startkomponenten mit aktiven Wasserstoffatomen, wie ein- und mehrwertige Alkohole sowie deren niedermolekulare Alkoxylierungsprodukte in Gegenwart von deren Metallalkoholaten ist ein seit langem bekanntes und großtechnisch genutztes Verfahrensprinzip. Hinsichtlich der Katalysatorzugabe zum Start- bzw. Polymerisationsgemisch werden dabei zwei generell unterschiedliche Wege beschrieben. Während das eine Verfahrensprinzip eine einmalige Katalysatorzugabe zu Reaktionsbeginn vorsieht, beinhaltet die andere technologische Lösung der anionischen Polymerisation von Alkylenoxiden eine mehrmalige Zugabe des Katalysators während des Polymerisationsverfahrens. Bei der einmaligen Katalysatorzugabe zu Reaktionsbeginn wird die mögliche Katalysatormenge, die dem Startgemisch zugefügt werden kann, durch die begrenzte Löslichkeit des Katalysators in der hydroxylgruppenhaltigen Startkom-

ponente festgelegt, deren oberste Grenze bei der Verwendung von Kaliumhydroxid und Glycerol bei ca. 22 Gew.-% liegt. Bei höheren Katalysatormengen werden feste, technisch nicht mehr oder schlecht beherrschbare Startgemische erhalten. Durch die so festgelegte maximale Katalysatormenge ergeben sich bei der Anwendung dieser Verfahrensweise zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit hohen Äquivalentgewichten eine Reihe beträchtlicher Nachteile wie z. B. die schwierige und aufwendige technologische Gestaltung der Startphase der Polymerisation infolge des Vorliegens eines heterogen Reaktionsgemisches und die relativ niedrige Reaktionsgeschwindigkeit im fortgeschrittenen Polyadditionsstadium, wodurch einerseits der Ablauf von Nebenreaktionen begünstigt wird und andererseits die Synthesedauer beträchtlich anwächst. Dies ist auch die Ursache dafür, daß Polyetheralkohole auf der Basis von Glycerol, Propylenoxid und Ethylenoxid mit Äquivalentgewichten über 2000 unter Anwendung der einmaligen Katalyse zu Reaktionsbeginn praktisch nicht mehr in zur Verarbeitung zu Polyurethanen ausreichend guter Qualität herstellbar sind, wenn gleichzeitig eine kurze Synthesedauer gefordert wird. Die Herstellung von Polyetheralkoholen aus hydroxylgruppenhaltigen Startkomponenten und Alkylenoxiden bei einstufiger Katalyse durch Alkalihydroxid ist in der Patentliteratur ausführlich dargelegt. Die Schwierigkeiten in der Startphase der Polyaddition werden durch den Einsatz eines inerten organischen Lösungsbzw. Schleppmittels oder durch die Verwendung spezieller homogener Startsysteme herabgesetzt, was jedoch zusätzliche aufwendige Verfahrensschritte erfordert und das Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit im fortgeschrittenen Polyadditionsstadium nicht beeinflussen kann.

Eine mehrmalige Katalysatorzugabe zum Polyadditionsgemisch wird in US-P 3 117 998 beschrieben, wo zur Polyetheralkoholherstellung ein mehrstufiger kontinuierlicher Prozeß unter Verwendung einer Kaskade von 3 bis 6 Barbotagenreaktoren vorgeschlagen wird, in denen zur Aufrechterhaltung einer konstanten Katalysatorkonzentration in jeden Reaktor Kaliumhydroxid in fester Form zudosiert wird. Diese Verfahrensweise führt infolge der Initiatorwirkung des KOH bzw. des sich daraus bildenden Wassers zu Polyetheralkoholen mit einem beträchtlichen Diolanteil und einer

breiten Molmassenverteilung, die hohen Qualitätsanforderungen nicht gerecht werden.

Bekannt ist auch eine zweimalige Katalysatorzugabe zum Reaktionsgemisch. Dabei werden mehrwertige Alkohole in Gegenwart von Kaliumhydroxid und Wasser, das speziell in einer bestimmten Menge hinzugefügt wird, mit Alkylenoxid zu einem Vorpolymerisat umgesetzt, das nach Neutralisation mit Oxalsäure, Trocknung und Filtration erneut mit Kaliumhydroxid versetzt und anschließend mit Alkylenoxid umgesetzt wird. Nachteile dieses Verfahrens sind die erfindungsgemäß vor der Nachkatalyse erforderlichen zusätzlichen Verfahrensschritte sowie die sich durch eine breite Molmassenverteilung auszeichnenden Endprodukte. Das Verfahren nach FP

14 87 457 sieht in der ersten Verfahrensstufe in Gegenwart einer geringen Katalysatorkonzentration die getrennte Herstellung von Polyadditionsprodukten des Ethylen- und Propylenoxids an Glycerol vor, die anschließend in einem bestimmten Verhältnis gemischt, erneut mit Kaliumhydroxid versetzt und mit Propylenoxid zur gewünschten Endmolmasse umgesetzt werden. Da nach der 2. Katalysatorzugabe kein Trocknungsschritt vorgesehen ist, entstehen ebenfalls Polyetheralkohole mit einer breiten Molmassenverteilung, die sich jedoch in solchen Grenzen bewegt, wie sie für Polyetheralkohole mit mittleren Äquivalentgewichten von ~ 1000 üblich ist, nicht aber die Herstellung von qualitativ hochwertigen Polyetheralkoholen mit hohen Äquivalentgewichten erlaubt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit Äquivalentgewichten von 1000 bis 3000 zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an mehrwertige Alkohole in Gegenwart ihrer Alkalimetallalkohole durch die Einstellung optimaler Synthesebedingungen hinsichtlich des Viskositätsverhaltens des Reaktionsgemisches und

der Geschwindigkeit der Alkylenoxidanlagerung im Verlauf des Polyadditionsprozesses zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zu Beginn des Polymerisationsprozesses ein molares Verhältnis von Hydroxyl- zu Alkoholatendgruppen von 25 : 1 bis 10 : 1 vorliegt und am Ende des Polyadditionsprozesses in Abhängigkeit von der mittleren Molmasse des Polyetheralkohols das molare Verhältnis von Hydroxyl- zu Alkoholatendgruppen 9 : 1 bis 2 : 1 beträgt. Die Einstellung des am Ende des Polymerisationsprozesses gewünschten Verhältnisses von Hydroxyl- zu Alkoholatgruppen erfolgt vorteilhaft bei Polyetheralkoholzwischenprodukten mit Äquivalentgewichten von 100 bis 500, wobei sich jeder nachträglichen Katalysatorzugabe ein intensiver Trocknungsschritt bis zum Vorliegen eines Restwassergehaltes von $< 0,3$ Gew.-% anschließt, wodurch ein geringer Diolgehalt im Endpolymerisat erreicht wird. Für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen kommen als Startkomponenten Polyhydroxylverbindungen wie Alkohole mit 2 bis 8 Hydroxylgruppen, wie z. B. Ethylenglykol, Propandiol, Butandiol, Glycerol, Trimethylolpropan, Hexantriol, Pentaerythrit, Sorbit und Xylit, Gemische derselben sowie deren niedermolekulare Alkoxylierungsprodukte in Betracht.

Als Katalysatoren werden die entsprechenden Alkalimetallalkoholate der eingesetzten mehrwertigen Hydroxylverbindungen verwendet, die in einer vorgelagerten Reaktion durch Umsetzung der Hydroxylkomponente mit Alkalihydroxid unter Wasserentfernung hergestellt werden, wobei insbesondere die Kaliumalkoholate die bevorzugten Katalysatoren darstellen und sich unter den mehrstufigen Katalysatorzugaben eine zweistufige Katalysatorzugabe im Prozeßverlauf als günstig erwiesen hat.

Als Alkylenoxide zum Aufbau der Polyetheralkoholkette dienen vorrangig Propylen- und Ethylenoxid in Form der reinen Verbindungen oder auch in Form ihrer Gemische mit unterschiedlicher Zusammensetzung, so daß Polyetheralkohole sowohl mit Block- als auch statistischer Verteilung der Oxyethylen- und Oxypropylengruppen resultieren können. Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Polyetheralkoholen ist technisch einfach zu realisieren und kann sowohl in diskontinuierlich als auch kontinuierlich arbeitenden Reaktoren erfolgreich

praktiziert werden.

Als besonders vorteilhaft für die Durchführung des Polyadditionsprozesses haben sich Semibatch-Reaktorsysteme unter Verwendung spezieller Ausrüstungen zur Vorvermischung der kontinuierlich zudosierten Alkylenoxide mit der Reaktionsmasse erwiesen.

Das erfindungsgemäß geforderte molare Verhältnis von Hydroxyl- zu Alkoholatgruppen zu Beginn des Polyadditionsprozesses umfaßt einen für diese Prozeßstufe hinsichtlich der Viskosität des Reaktionsgemisches mit der Alkylenoxidanlagerungsgeschwindigkeit an die entsprechenden hydroxylgruppenhaltigen Komponenten optimierten Bereich (siehe Bild 1), in dem ein schneller Polymerisationsstart ohne das Auftreten einer ausgeprägten Induktionsperiode sowie ein günstiges Reaktionsgeschwindigkeitsprofil verbunden mit einer durch die relativ niedrige Viskosität des Reaktionsgemisches begünstigte schnelle Abfuhr der Reaktionswärme möglich ist. In diesem optimalen Bereich wird der Widerstand des Stoffübergangs der Alkylenoxide in die Reaktionsmasse so weit zurückgedrängt, daß die kinetisch ermittelte, nahezu proportionale Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Alkoholatkonzentration beobachtet wird. Bei niedrigeren Hydroxyl-/Alkoholatverhältnissen als erfindungsgemäß angegeben, steigt im Startgemisch die Viskosität der Reaktionsmasse und damit der Stoffübergangswiderstand bei gleichzeitig reduzierter Alkylenoxidlöslichkeit in einem solchen Maße, daß trotz extrem hohen Leistungseintrages zur Dispergierung und Homogenisierung ohne spezielle Produktzusätze, wie inerte organische Lösungsmittel oder alkalische Zwischenprodukte mit niedrigem Polyadditionsgrad, technisch vertretbare Reaktionsgeschwindigkeiten nicht erreicht werden können. Bei größeren Verhältnissen von Hydroxyl- zu Alkoholatendgruppen im Startersystem als erfindungsgemäß angegeben, erreicht man nur eine geringe zusätzliche Viskositätsreduzierung auf Kosten stark reduzierter Reaktionsgeschwindigkeiten. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es daher, Reaktionsgeschwindigkeiten und damit exotherme Wärmetönungen in einer solchen Größenordnung zu realisieren und zu beherrschen, wie sie bei Anwendung von Semibatch-Reaktoren nur durch externe Wärmeabfuhr beherrschbar sind. Durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Einsatz von speziellen Einrichtungen zur

Oxidvorvermischung im externen Produktkreislauf kann daher der diskontinuierliche Standardrührkessel mit gegenüber der einstufigen Katalysatorzugabe deutlich reduziertem Leistungseintrag (Elektroenergie) für Rührwerk und Umwälzpumpe eingesetzt und die Vorpolymerherstellung in einem Reaktionsschritt bis zu Äquivalentgewichten von 100 bis 500 technisch realisiert werden, wobei die Startbefüllmenge unterhalb der Eintauchtiefe des Rührwerkes liegen kann.

Die erfindungsgemäße Lösung besitzt den Vorteil, daß die Erhöhung der Katalysatorkonzentration nach der zweiten Katalysatorzugabe über den üblicherweise technisch angewendeten Bereich hinaus zu einer drastischen Steigerung der Geschwindigkeit der Alkylenoxidaddition an die im Reaktionsgemisch vorliegenden Hydroxyl- bzw. Alkoholatgruppen führt. Dieser auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus, hervorgerufen durch eine Erhöhung der katalytischen Aktivität des Alkoholates, beruhende, bisher nicht beobachtete und für die Polyetheralkoholherstellung genutzte Effekt gestattet es, sowohl die Syntheszeiten als auch die sich anschließende Stabilisierungsphase zur Absenkung des Restmonomerengehaltes wesentlich zu verkürzen bzw. die Synthesen ggf. bei niedriger Reaktionstemperatur durchzuführen und damit den Ablauf von Nebenreaktionen zurückzudrängen. Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole mit hohen Äquivalentgewichten zeichnen sich durch niedrige Kennwerte für die Jodzahlen und eine enge Molmassen- und Funktionalitätsverteilung sowie eine gute Verträglichkeit mit den üblichen Reaktionskomponenten eines Polyurethansystems im Verarbeitungsprozeß aus und erlauben die Herstellung hochwertiger Polyurethanerzeugnisse für die verschiedensten Einsatzzwecke. Das zur Erfindungsbeschreibung gehörende Bild 1 zeigt: Hydroxyl/Alkoholat-Verhältnis und Viskosität als Funktion der Gesamtalkalität im System Glycerol/Monokaliumglycerat (Wassergehalt $\leq 0,3$ Gew.-%).

Die Erfindung soll nachstehend an 5 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

In einem Rührreaktor mit Heizmantel, Umwälzpumpe und außenlie-

gendem Wärmeübertrager werden unter Inertgas 100 Gew.-Teilen Glycerol und 20,8 Gew.-Teilen einer wäßrigen Kaliumhydroxidlösung dosiert. Unter intensiver Durchmischung wird die Reaktionsmasse aufgeheizt und das Wasser unter Vakuum abgetrieben, die Temperatur beträgt 125 °C bis 130 °C bei einem Endvakuum von 2 kPa bis 2,7 kPa. Bei einem Wassergehalt $< 0,1\%$ in der Reaktionsmasse wird die Destillation des Wassers beendet, das Vakuum mit Propylenoxid gebrochen und 1115 Gew.-Teile Propylenoxid bei einer Temperatur von 120 °C und einem maximalen Druck von 0,45 MPa am Ende der Dosierung angelagert. Nach beendeter Propylenoxidzugabe fällt der Reaktordruck schnell ab, zur Vermeidung von Vakuum wird etwas Inertgas in den Reaktor gegeben. Sobald der Reaktordruck annähernd konstant bleibt, wird aus der Reaktionsmasse mit Inertgas oder Vakuum nicht umgesetztes Propylenoxid entfernt und anschließend 56,25 Gew.-Teile 48%iger Kalilauge hinzugefügt. Bei einer Temperatur von 130 °C und einem Endvakuum von 2 kPa bis 2,7 kPa wird Wasser bis zu einem Gehalt von $< 0,1\%$ aus der Reaktionsmasse abgetrieben, die Alkalität beträgt danach 3 % KOH. Das fertige Zwischenprodukt wird in einen Lagerbehälter überführt. In einem größeren Rührreaktor mit Heizmantel, Umwälzpumpe und anschließendem Wärmeübertrager werden 100 Gew.-Teile des Zwischenproduktes mit 461 Gew.-Teilen Propylenoxid bei einer Temperatur von 105 °C und maximal 0,55 MPa umgesetzt. Nach beendeter Propylenoxidzugabe fällt der Reaktordruck auf einen nahezu konstanten Wert ab, nicht umgesetztes Propylenoxid wird mit Inertgas aus der Reaktionsmasse entfernt. Nun werden bei einer Temperatur von 100 °C bis 105 °C und maximal 0,3 MPa 87,5 Gew.-Teile Ethylenoxid zugegeben. Anschließend erfolgt wieder eine Druckstabilisierung und die Entfernung von nicht umgesetztem Ethylenoxid mit Inertgas. Die Reaktionsmasse besitzt nun eine Alkalität von 0,45 % KOH. Das alkalische Polymerisat wird in einen Neutralisationsreaktor überführt, mit 8 Gew.-% Wasser und 85 % der stöchiometrisch zur Neutralisation notwendigen Menge 76%iger Phosphorsäure versetzt und anschließend 0,5 Stunden bei einer Temperatur von 85 °C bis 90 °C unter Inertgasatmosphäre durchmischt. Anschließend wird das Wasser unter Vakuum abgestrippt und der Polyetheralkohol durch Filtration vom Niederschlag getrennt.

Der so hergestellte Polyetheralkohol besitzt folgende Kennwerte:

Hydroxylzahl	= 30	mg KOH/g
Jodzahl	= 2,0	g J ₂ / 100 g
Säurezahl	= 0,028	mg KOH/g
Wassergehalt	= 0,05	%
Viskosität bei 25 °C	= 1150	mPas
pH-Wert	= 7,4	

Ausführungsbeispiel 2

Analog zu der im Ausführungsbeispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise werden 100 Gew.-Teile Glycerol mit 46 Gew.-Teilen einer 48%igen Kalilauge zum Alkoholat umgesetzt und anschließend 1115 Gew.-Teile Propylenoxid unter analogen Reaktionsbedingungen angelagert, wobei die Reaktionstemperatur bei Anlagerung der 2. Propylenoxid-Teilmenge 100 °C beträgt. 100 Gew.-Teile des erhaltenen Zwischenproduktes werden mit 461 Gew.-Teilen Propylenoxid und 87,5 Gew.-Teilen Ethylenoxid nach der im Ausführungsbeispiel 1 beschriebenen Technologie bei einer Temperatur von 100 °C umgesetzt und anschließend zum reinen, neutralen Polyetheralkohol aufgearbeitet. Der so hergestellte Polyetheralkohol besitzt folgende Kennwerte:

Hydroxylzahl	= 29	mg KOH/g
Jodzahl	= 1,8	g J ₂ / 100 g
Säurezahl	= 0,003	mg KOH/g
Wassergehalt	= 0,05	%
Viskosität bei 25 °C	= 1300	mPas
pH-Wert	= 7,4	

Ausführungsbeispiel 3

Ansatzmengen und Verfahrensweise entsprechen dem Ausführungsbeispiel 2, wobei jedoch die Anlagerung des Propylenoxids an das erhaltene Zwischenprodukt bei einer Temperatur von 107 °C bis 108 °C erfolgt. Der aufgearbeitete Polyetheralkohol besitzt

folgende Kennwerte:

Hydroxylzahl	= 30	mg KOH/g
Jodzahl	= 2,4	g J ₂ / 100 g
Säurezahl	= 0,006	mg KOH/g
Wassergehalt	= 0,06	%
Viskosität bei 25 °C	= 1250	mPas
pH-Wert	= 7,1	

Ausführungsbeispiel 4

Ansatzmengen und Verfahrensweise entsprechen dem Ausführungsbeispiel 1, wobei bei der Herstellung des Zwischenproduktes (Anlagerung der 1. Teilmenge Propylenoxid an die Startsubstanz) das Propylenoxid zur Beschleunigung der Reaktion in einen Strahlmischer am Reaktoreintritt mit dem Kreislaufprodukt (Reaktionsmasse) innig durchmischt wird und auch bei niedrigen Äquivalentgewichten sofort in die Reaktion eintritt. Der aufgearbeitete Polyetheralkohol besitzt folgende Kennwerte:

Hydroxylzahl	= 29,5	mg KOH/g
Jodzahl	= 1,95	g J ₂ / 100 g
Säurezahl	= 0,008	mg KOH/g
Wassergehalt	= 0,07	%
Viskosität bei 25 °C	= 1200	mPas
ph-Wert	= 7,1	

Ausführungsbeispiel 5

Analog zum Ausführungsbeispiel 4 wird ein Zwischenprodukt hergestellt, wobei in der 2. Stufe der Katalyse 103,75 Gew.-Teile 48%ige Kalilauge hinzugefügt werden. Die Alkalität des getrockneten Zwischenproduktes beträgt danach 4,75 % KOH. 100 Gew.-Teile des Zwischenproduktes werden in der Apparatur gemäß Ausführungsbeispiel 1 mit der zweiten Teilmenge Propylenoxid und dem Ethylenoxid bei einer Temperatur von 100 °C umgesetzt. Die Alkalität der Reaktionsmasse beträgt am Ende der Synthese 0,73 % KOH. Der aufgearbeitete Polyetheralkohol besitzt folgende Kennwerte:

Hydroxylzahl	= 28,2	mg KOH/g
Jodzahl	= 1,85	g J ₂ / 100 g
Säurezahl	= 0,008	mg KOH/g
Wassergehalt	= 0,08	%
Viskosität bei 25 °C	= 1350	mPas
pH-Wert	= 7,2	

abelle 1: Übersicht über das Hydroxyl/Alkoholat-Verhältnis und die Reaktionszeiten der Ausführungsbeispiele 1 bis 5

Ausführungs- beispiel	Hydroxyl/Alkoholat-Verhältnis (mol/mol)			Reaktionszeiten (h)						
	1. Stufe d. Katalyse	2. Stufe d. Katalyse	End- produkt	1. Po- zugabe	Druck- stabil- isierung	2. Po- zugabe	Druck- stabil- isierung	EO- zugabe	Druck- stabil- isierung	Summe der Reaktions- zeiten
1	1:17,2	1:4,0	1:5,8	8,0	1,5	4,8	1,8	1,8	0,5	18,4
2	1: 7,25	-	1:9,6	11,0	1,0	10,5	2,5	1,8	1,0	27,8
3	1: 7,25	-	1:9,6	11,0	1,0	7,0	2,0	1,9	1,0	23,9
4	1:17,2	1:4,0	1:5,8	6,5	1,25	4,8	1,8	1,9	0,5	16,75
5	1:17,2	1:2,07	1:2,85	6,0	1,5	4,7	1,6	1,7	0,5	16,00

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit Äquivalentgewichten von 1000 bis 3000 und einem geringen Gehalt an monofunktionellen Nebenprodukten durch Polyaddition von Alkylenoxiden, insbesondere Propylen- und Ethylenoxid an mehrwertige Alkohole wie Glycerol, Trimethylolpropan, Hexantriol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol u.a., in Gegenwart ihrer Alkalimetallalkoholate als Katalysatoren bei mehrmaliger Katalysatorzugabe, dadurch gekennzeichnet, daß zu Beginn des Polymerisationsprozesses, der in Semibatch-Reaktorsystemen unter Verwendung spezieller Ausrüstungen zur Vorvermischung der kontinuierlich zudosierten Alkylenoxide mit der Reaktionsmasse durchgeführt wird, ein molares Verhältnis von Hydroxyl- zu Alkoholatendgruppen von 25 : 1 bis 10 : 1 vorliegt und am Ende des Polyadditionsprozesses in Abhängigkeit von der mittleren Molmasse des Polyetheralkohols das molare Verhältnis von Hydroxyl- zu Alkoholatendgruppen 9 : 1 bis 2 : 1 beträgt, wobei die Einstellung dieses Verhältnisses bei Zwischenprodukten mit Äquivalentgewichten von 100 bis 500 erfolgt und sich jeder nachträglichen Katalysatorzugabe ein intensiver Trocknungsschritt bis zum Vorliegen eines Restwassergehaltes von $< 0,3$ Gew.-% anschließt.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

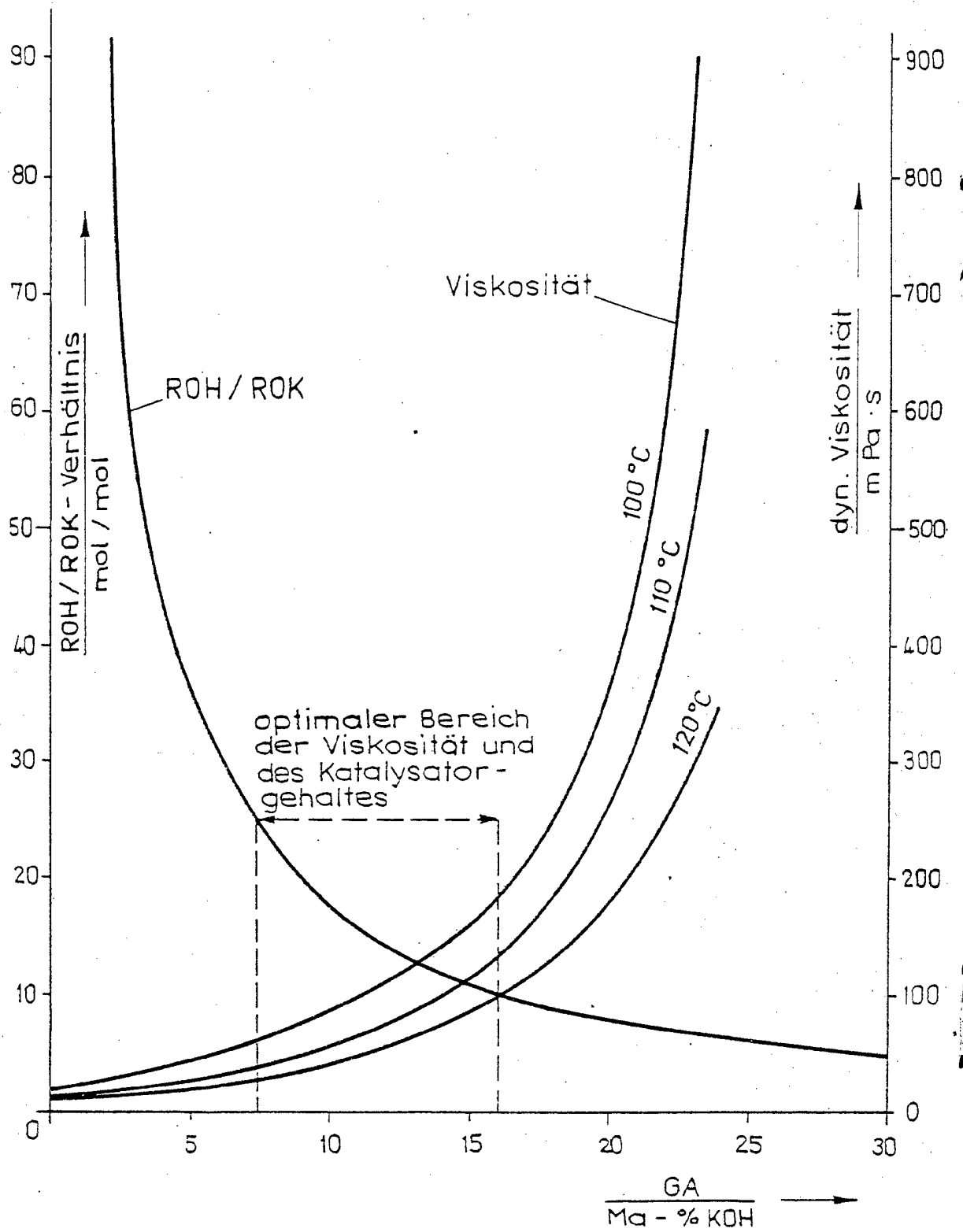


Bild 1