



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-8461

(11)

208 469

Int.Cl.³

3(51) C 08 G 65/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G/ 2368 160

(22) 18.01.82

(45) 02.05.84

(71) VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE, KOMBINAT SYS. SCHWARZHEIDE, DD
(72) ROMANOWSKI, HELMUT, DR.RER.NAT., DIPL.-CHEM., DD; GUETTES, BERND, DIPL.-CHEM., DD;
WINKLER, JUERGEN, DIPL.-CHEM., DD; SCHIMPFLE, HANS-ULRICH, DR. DIPL.-CHEM., DD;
HENNING, KLAUS, DR.RER.NAT., DD; KOLOSOW, SERGEJ A., DIPL.-CHEM., SU; PROCHOROW, JEWGENI F., SU

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERALKOHOLEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die für die Herstellung von Polyurethanschäumen geeignet sind und einheitlich aufgebaute Ethylenoxidblöcke aufweisen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß vor der Anlagerung des Ethylenoxid-Blockes in Abhängigkeit von der spezifischen Reaktionsproduktoberfläche an der Gas/Flüssig-Phasengrenze und von der während der Alkoxylierung realisierbaren Vermischungsintensität ein erhöhter Inertgasvordruck eingestellt wird und danach unter Regelung der Dosiergeschwindigkeit das Ethylenoxid angelagert wird.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die für die Herstellung von Polyurethanschäumen geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die ionisch initiierte Polyaddition von Alkylenoxiden an H-aktive Startsubstanzen zur Herstellung von Polyetheralkoholen ist seit langem bekannt. Großtechnisch wird vor allem in diskontinuierlich arbeitenden Druckreaktoren gearbeitet und die nach anionischem Mechanismus wirkende Katalyse mit basischen Stoffen wie KOH, NaOH und Aminen angewendet sowie Propylen- und/oder Ethylenoxid an OH- und/oder NH- bzw. NH_2 -funktionelle Verbindungen wie 2- oder 3-funktionelle Alkohole, Zuckeralkohole oder Amine angelagert. Dabei werden entweder nur Ethylen- oder Propylenoxid angelagert (Homopolymerisation) oder es wird die Copolymerisation durchgeführt, wobei Propylen- und Ethylen-

oxid als Block und/oder in statistischer Anordnung angelagert werden. Zur Erzielung spezieller Eigenschaften wie der Einstellung der Reaktivität, Varianten der Löslichkeit und Mischbarkeit im Polyurethan-System ist es notwendig, eine bestimmte Menge Ethylenoxid in die Polymerkette einzubauen und einen Teil dieses Ethylenoxides ggf. als Block in die Mitte oder am Ende der Kette anzulagern. Während der Alkylenoxid-Polymerisation, insbesondere bei der Herstellung von relativ hochmolekularen Produkten, laufen unerwünschte Neben- und Konkurrenzreaktionen ab, die die Qualität des Polyetheralkohols, vor allem die Funktionalität, die Jodzahl, die Homogenität des Produktes und die Mischbarkeit im Polyurethan-System verschlechtern und die Anwendung des Polyetheralkohols einschränken. Dabei unterscheiden sich die während der Propylen- und Ethylenoxid-Anlagerung ablaufenden unerwünschten Neben- und Konkurrenzreaktionen, wobei es einmal vor allem zu Isomerisierungen und Eliminierungsreaktionen unter Bildung von z. B. monofunktionellen Verbindungen kommt, während bei der Ethoxylierung durch selektive Anlagerung vor allem Produkte mit stark differenzierten Alkylenoxid-Verhältnissen gebildet werden. Zur Vermeidung dieser nachteiligen Konkurrenzreaktionen sind eine Reihe Verfahren bekannt. Es werden spezielle Katalysatoren bzw. Katalysatorsysteme eingesetzt, die die Reaktion selektiv steuern und die Nebenreaktionen unterdrücken. Allerdings sind dies vorzugsweise Komplexverbindungen, deren Herstellung sehr aufwendig und kompliziert ist. Es besteht ferner die Möglichkeit, durch nachfolgende Hydrierung bzw. zwischengeschaltete Destillationsschritte die entstandenen Nebenprodukte zu entfernen bzw. umzuwandeln. Dies stellt jedoch einen teilweise sehr beträchtlichen zusätzlichen technologischen Aufwand dar, wodurch die Ökonomie des Verfahrens ungünstig wird. Auch durch eine bestimmte Anordnung der Alkylenoxide in der Polymerkette, durch einen gezielten Wechsel zwischen blockweisen und sta-

tistischem Einbau von Propylen- und Ethylenoxid kann eine Beeinflussung der Nebenproduktbildung erfolgen. Die Monomerenwechsellmethode ist jedoch wegen der erforderlichen Umschaltphasen sehr aufwendig.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit einheitlich aufgebauten Ethylenoxidblöcken zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß bei der Umsetzung von insbesondere OH-funktionellen Startsubstanzen mit Propylen- und Ethylenoxid, wobei ein Teil des Ethylenoxids als Block in die Polymerkette eingebaut oder am Ende angelagert wird, vor der Anlagerung des Ethylenoxidblockes in Abhängigkeit von der spezifischen Reaktionsproduktoberfläche an der Gas/Flüssigkeitsphasengrenze und von der während der Alkoxylierung realisierbaren Vermischungsintensität ein erhöhter Inertgasvordruck eingestellt wird und danach unter Regelung der Dosiergeschwindigkeit das Ethylenoxid angelagert wird. Zur Alkoxylierung werden insbesondere alkoholische mehrfunktionelle Startsubstanzen wie Glycerol oder Trimethylolpropan mit basischen Katalysatoren wie KOH oder NaOH versetzt und mit den Alkylenoxiden zur Umsetzung gebracht. Die Synthese verläuft bei Temperaturen von 100°C bis 120°C und bei Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa. Neben der blockweisen Anlagerung der gesamten oder teilweisen Ethylenoxidmenge wird das restliche Alkylenoxid als reiner Propylenoxid-Block und/oder in statistischer Anordnung angelagert. Die Einstellung des erhöhten Inertgasvordruckes

wird in Abhängigkeit vom vorliegenden Oberflächen/Volumen-Verhältnis und von der während der Alkoxylierung realisierbaren Vermischungsintensität vorgenommen. Unter dem Oberflächen/Volumen-Verhältnis wird hier das Verhältnis der Produktoberfläche an der Gas-Flüssigphasengrenze im Reaktor zum Produktvolumen verstanden. Es wird bei Reaktoren mit einem Oberflächen/Volumen-Verhältnis von $1,0 \text{ cm}^2/\text{l}$ bis $15 \text{ cm}^2/\text{l}$ ein Inertgasvordruck von 0,1 MPa bis 0,5 MPa, vorzugsweise 0,1 MPa bis 0,2 MPa, und bei Reaktoren mit einem Oberflächen/Volumen-Verhältnis von $15 \text{ cm}^2/\text{l}$ bis $100 \text{ cm}^2/\text{l}$ ein Inertgasvordruck von 0,3 MPa bis 1,0 MPa, vorzugsweise 0,3 MPa bis 0,6 MPa, eingestellt. Die Dosiergeschwindigkeit des Ethylenoxids wird mit dem Inertgasvordruck variiert und kann mit gesteigertem Inertgasvordruck proportional bis zur Erreichung des Ethylenoxid-Partialdruckes von $\leq 0,3 \text{ MPa}$ erhöht werden. Die Dosiergeschwindigkeit des restlichen Alkylenoxids wird entsprechend der bekannten Verfahrensweise eingeregelt. Nach beendeter Zugabe der Alkylenoxide und einer Nachreaktionszeit wird der basische Polyetheralkohol durch Zugabe von anorganischen oder organischen Säuren oder Ionenaustauschern zur Neutralisation des Katalysators, durch Destillation unter Vakuum bzw. Strippen mit Inertgas zur Entfernung des Wassers und anderer leichtflüchtiger Verbindungen und durch Filtration zur Entfernung der entstandenen Salze, aufgearbeitet. Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß durch den erhöhten Inertgasvordruck in Abhängigkeit von dem Oberflächen/Volumen-Verhältnis eine wesentlich gleichmäßigere Anlagerung des Ethylenoxid-Blockes erreicht wird und damit Polyetheralkohole mit hervorragenden Eigenschaften für die Herstellung von Polyurethan-Materialien entstehen. Auftretende Konkurrenzreaktionen mit während der Propoxylierung gebildeten Diolen und Monoolen werden teilweise bzw. vollständig unterdrückt und es entstehen keine niedermolekularen Produkte mit hohem Ethylenoxidgehalt. Die Gefahr der Bildung von festen Polymeren, die die Trübung und Heterogenität des Polyetheralkohols hervorrufen und sei-

ne Verwendbarkeit stark beeinflussen, kann durch das erfindungsgemäße Verfahren vollständig unterbunden werden. Für das Verfahren sind keine zusätzlichen technologischen Schritte notwendig. Die für das Ethoxylierungsstadium der Polyetheralkohol-Herstellung benötigte Zeit kann durch eine wesentliche Erhöhung der Dosiergeschwindigkeit von Ethylenoxid beträchtlich erniedrigt werden ohne Verschlechterung der Produktqualität.

Die Erfindung soll nachstehend an 1 Vergleichsbeispiel und 2 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Vergleichsbeispiel 1

In einem 2 l-Autoklaven mit einem Oberflächen/Volumen-Verhältnis von $78,5 \text{ cm}^2/\text{l}$ wird nach üblichen Ansätzen und Bedingungen aus Glyzerin, KOH und Propylenoxid ein Vorpolymerisat hergestellt und ausgefüllt.

1000 g dieses Vorpolymerisats werden wieder in das 2 l-Autoklavengefäß eingefüllt, mit Stickstoff inertisiert und ein Stickstoff-Vordruck von 0,1 MPa eingestellt. Mit einer Geschwindigkeit von 0,068 kg Ethylenoxid/h werden 155 ml Ethylenoxid in den Autoklaven eindosiert und bei Temperaturen von 115°C und einem Reaktordruck von 0,3 MPa intensiv mit dem Vorpolymerisat vermischt. Zur Nachreaktion wird das Reaktionsgemisch 1 h bei einer Temperatur von 110°C gerührt, danach auf eine Temperatur von 80°C abgekühlt, aus dem Autoklaven ausgefüllt und üblicherweise gereinigt.

Der entstandene Polyetheralkohol ist trüb und hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl	=	34 mg KOH/g
Jodzahl	=	2,2 g $\text{J}_2/100 \text{ g}$
Säurezahl	=	0,1 mg KOH/g

Die durch Fraktionierung abgetrennte 1. Fraktion hat einen Ethylenoxid-Gehalt von 22 Gew. % und einen Triolanteil von 52 %.

Ausführungsbeispiel 1

In einem 2 l-Autoklaven mit einem Oberflächen/Volumen-Verhältnis von $78,5 \text{ cm}^2/\text{l}$ wird nach üblichen Ansätzen und Bedingungen aus Glyzerin, KOH und Propylenoxid ein Vorpolymerisat hergestellt und ausgefüllt. 1000 g dieses Vorpolymerisats werden wieder in das 2 l-Autoklavengefäß eingefüllt; mit Stickstoff inertisiert und ein Stickstoff-Vordruck von 0,5 MPa eingestellt. Mit einer Geschwindigkeit von $0,068 \text{ kg Ethylenoxid/h}$ werden 155 ml Ethylenoxid in den Autoklaven eindosiert und bei einer Temperatur von 115°C und einem Reaktordruck von 0,75 MPa intensiv mit dem Vorpolymerisat vermischt. Zur Nachreaktion wird das Reaktionsgemisch 1 h bei einer Temperatur von 110°C gerührt, danach auf eine Temperatur von 80°C abgekühlt, aus dem Autoklaven ausgefüllt und durch Neutralisation, Destillation und Filtration vom Katalysator gereinigt. Der entstandene Polyetheralkohol ist vollkommen klar und hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl	=	34 mg KOH/g
Jodzahl	=	$1,6 \text{ g J}_2/100 \text{ g}$
Säurezahl	=	0,1 mg KOH/g

Die durch Fraktionierung abgetrennte 1. Fraktion hat einen Ethylenoxid-Gehalt von 18 Gew.% und einen Triolgehalt von 72 %.

Ausführungsbeispiel 2

In einem Autoklaven und nach Ansätzen entsprechend Ausführungsbeispiel 1 wird ein Vorpolymerisat hergestellt.

1000 g dieses Vorpolymerisats werden in den Autoklaven zurückgefüllt. Nach Einstellen von 0,5 MPa Stickstoff-Vor-
druck werden mit einer Dosiergeschwindigkeit von 0,136 kg
Ethylenoxid/h eindosiert und bei Temperaturen von 110 °C
und einem Ethylenoxid-Partialdruck von 0,3 MPa intensiv mit
dem basischen Vorpolymerisat vermischt. Nach üblicher
Nachreaktion wird der Polyetheralkohol vom Katalysator
befreit. Der entstandene Polyetheralkohol ist vollkommen
klar und hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl =	34 mg KOH/g
Jodzahl =	1,7 g J ₂ /100 g
Säurezahl =	0,1 mg KOH/g

Die durch Fraktionierung abgetrennte 1. Fraktion hat einen
Ethylenoxid-Gehalt von 19 Gew.% und einen Triolgehalt von
69 %.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch basisch katalysierte Umsetzung von OH- bzw. NH- und/oder NH₂-funktionellen Startsubstanzen, insbesondere 2 oder 3-funktionellen Alkoholen mit Alkylenoxiden, vorzugsweise Propylen- und Ethylenoxid bei Temperaturen von 100 °C bis 120 °C und Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa, wobei ein Teil oder das gesamte Ethylenoxid als Block in die Polymerkette eingebaut oder am Ende und das restliche Alkylenoxid als Block und/oder in statistischer Anordnung angelagert wird, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Anlagerung des Ethylenoxid-Blockes in Abhängigkeit von der spezifischen Reaktionsproduktoberfläche an der Gas/Flüssig-Phasengrenze und von der während der Alkoxylierung realisierbaren Vermischungintensität ein erhöhter Inertgasvordruck eingestellt wird und danach unter Regelung der Dosiergeschwindigkeit das Ethylenoxid angelagert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Reaktoren mit einer spezifischen Oberfläche von 1,0 cm²/l bis 15 cm²/l ein Inertgasvordruck von 0,1 MPa bis 0,5 MPa, vorzugsweise 0,1 MPa bis 0,2 MPa, und bei Reaktoren mit einer spezifischen Oberfläche von 15 cm²/l bis 100 cm²/l ein Inertgasdruck von 0,3 MPa bis 1,0 MPa, vorzugsweise 0,3 MPa bis 0,6 MPa, eingestellt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dosiergeschwindigkeit des Ethylenoxids mit gesteigertem Inertgasvordruck proportional bis zur Erreichung des Ethylenoxid-Partialdruckes von $\leq 0,3$ MPa erhöht werden kann.