



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 136 833

Wirtschaftspatent

Teilweise aufgehoben gemäß § 6 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

(11) 136 833 (45) 30.09.81 Int. Cl.³ 3(51) C 08 G 65/28
C 07 C 43/02
(21) WP C 08 G / 204 931 (22) 18.04.78
(44)¹ 01.08.79

-
- (71) siehe (72)
(72) Großmann, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Güttes, Bernd, Dipl.-Chem.;
Marquardt, Renate, Dipl.-Chem.; Romanowski, Helmut, Dr.
Dipl.-Chem.; Schmidt, Gisela, Dipl.-Chem.; Winkler, Jürgen,
Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) VEB Synthesewerk Schwarzheide, Abt. FD-PL, 7817 Schwarzheide 1
-

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen

¹⁾ Ausgabotag der Patentschrift für das gemäß § 5 Absatz 1 ÄndG zum PatG erteilte Patent



Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die hauptsächlich für die Herstellung starrer Polyurethanschäume geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Technisch wertvolle Schaumstoffe werden durch Umsetzung von aliphatischen Polyetheralkoholen und Diisocyanaten hergestellt. Die verwendeten Polyetheralkohole prägen dabei hauptsächlich die Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten des Polyurethans. Polyetheralkohole sind Polyadditionsprodukte von Alkylenoxiden an Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen. Die Startsubstanzen werden entsprechend dem Einsatzzweck des Polyetheralkohols ausgewählt und umfassen für die Herstellung starrer Polyurethane eine Reihe bekannter Verbindungen, vor allem aliphatische und aromatische Alkohole wie Trimethylolpropan, Glyzerin, Pentaerythrit, Phenole und höherfunktionelle Zuckeralkohole wie Sorbit, Mannit, Xylit sowie Saccharide wie Saccharose, Maltose, Glukose und deren Glykoside. Die Anlagerung der Alkylenoxide, vor allem Propylen- und/oder Ethylenoxid, wird mittels basischer Stoffe wie Alkalien, Erdalkalien oder Aminen katalysiert. Durch die Erhöhung des Vernetzungsgrades kann eine wesentliche Verbesserung der Eigenschaften der starren Polyurethan-Schäume erreicht werden. Aus diesem Grund werden für diesen Zweck ge-

genwärtig hauptsächlich höherfunktionelle Polyetheralkohole hergestellt. Dafür eignen sich sowohl die eingangs erwähnten Zuckeralkohole, Saccharide und Glykoside als auch Zwischenprodukte der Stärkeindustrie wie Dextrine und lösliche Stärke. Für die Umsetzung derartiger fester Startsubstanzen mit Alkylenoxiden gibt es eine Reihe bekannter Verfahren. Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß bestimmte Voraussetzungen für den Reaktionsbeginn, nämlich das Vorliegen eines im Reaktionstemperaturbereich von ca. 80 °C bis 130 °C, rührfähigen und fließfähigen Startgemisches geschaffen werden und ein mindestens teilweises Lösen des verwendeten Alkylenoxides im Starter bzw. Startgemisch gewährleistet wird. In einer Reihe von Fällen wird dieses Ziel durch Aufschmelzen der verwendeten Startsubstanzen erreicht. Da Reaktionstemperaturen über 130 °C die Bildung von Nebenprodukten stark begünstigen, welche die Anwendung der erhaltenen Polyetheralkohole generell in Frage stellen, wirft die Verwendung von Startsubstanzen mit Schmelzpunkten > 130 °C besondere Probleme auf. Bekannte Verfahren greifen auf den Einsatz bestimmter Hilfsstoffe zurück, die den Reaktionsstart ermöglichen. Im Verfahren nach DE-AS 1 468 812 wird die Umsetzung hochschmelzender Startsubstanzen mit AO durch organische sekundäre oder tertiäre Amine katalysiert. Zur Verbesserung der Polymerisationsstartphase werden hierbei mind. 75 % Reaktionsprodukt, bezogen auf die Startsubstanz, zugesetzt und damit die Lösewirkung auf den Feststoff (verbesserte Suspension) erhöht und die Wärmeübertragung verbessert. Als Reaktionsprodukt wird ein gereinigter PÄA auf Basis der eingesetzten Startsubstanz, AO und organischer Aminkatalysator verwendet.

Nach DE-OS 2 521 739 wird z. B. Rohrzucker mit Wasser bzw. einem zweiwertigen Alkohol in einem breiten Molverhältnis vermischt und mit Propylenoxid und ggf. Ethylenoxid umgesetzt. Durch Unterbrechung der Alkoxylierungsreaktion und zwischengeschaltete Destillation oder abschließende Trennoperationen nach beendeter Alkoxylierung ist es möglich, die funktionalitätsmindernden Anteile, wie H₂O, niedermolekulare Diole oder allg. Diole, zu entfernen.

Nach DE-OS 1 493 395 und DE-OS 2 241 242 ist es weiterhin möglich, inerte Flüssigkeiten wie Dimethylsulfoxid und Toluol

anzuwenden. Allerdings lösen sich die Zucker nur sehr unvollständig in diesen Substanzen, so daß große Mengen an Hilfsstoffen verwendet und anschließend entfernt werden müssen. Die Anwendung der bekannten Verfahren bringt erhebliche technologische Mehraufwendungen und Nachteile mit sich. So finden bei der Umsetzung von z. B. Saccharose im Beisein von H_2O , Glykol bzw. inertem Lösungsmittel Nebenreaktionen statt, wie z. B. die Hydrolyse von Alkylenoxid und die Bildung von Polyglykolen. Ein hoher Anteil an linearen bifunktionellen Produkten erniedrigt die durchschnittliche Funktionalität des Polyetheralkohols, bringt ein Anwachsen von verschiedenartigen Stoffen und damit eine starke Verschlechterung der Eigenschaften des daraus hergestellten Polyurethans. Die Entfernung von Glykol oder inertem Lösungsmittel bringt andererseits erhebliche zusätzliche Operationen und eine thermische Belastung des Polyetheralkohols. Eine andere bekannte Variante wird in DOS 1 468 768 beschrieben. Dort wird ein Reaktionslösungsmittel verwendet, d. h. eine OH-funktionelle Verbindung mit 4 oder mehr OH-Gruppen und einem Schmelzpunkt $\leq 130^\circ C$. Der dort eingesetzte Sorbit löst bei einem Verhältnis von 1 : 1 Rohrzucker auf und wird gemeinsam mit Propylenoxid und/oder Ethylenoxid umgesetzt. Man findet auch Glyzerin oder Trimethylolpropan als Lösungsmittel, wobei in allen Fällen eine verhältnismäßig große Menge an funktionellem Lösungsmittel angewendet werden muß. Der entstehende Polyetheralkohol ist ein gemischtes Reaktionsprodukt, bestehend aus der Polyhydroxyilverbindung auf Basis der festen, evtl. cyclischen Substanz und der als Lösungsmittel verwendeten Substanz. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt darin begründet, daß für besondere Anwendungsgebiete ein einheitlicher Polyetheralkohol mit möglichst hoher Funktionalität ($\bar{F}$ gegen 8) nötig ist und durch das Einbringen des niederrfunktionellen Lösungsmittels die ~~die~~ durchschnittliche Funktionalität des Polyetheralkohols stark gesenkt wird. Die Verwendung von schmelzpunkterniedrigen Mischungen von Substanzen ist in der Anwendung dadurch begrenzt, daß Mischungen bestimmter Polyetheralkohole erhalten werden und die Anwendung sich nicht auf alle Stoffe erstreckt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen auf der Basis fester Startsubstanzen für den Einsatz in Hartschaumsystemen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

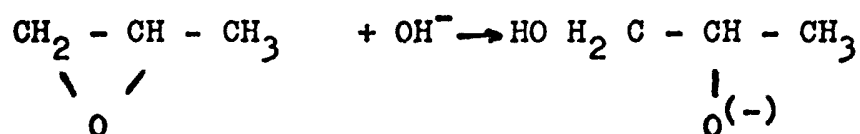
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Polyetheralkohole mit definierten Funktionalitäten auf der Basis fester Startsubstanzen herzustellen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zur Herstellung des Polyetheralkohols ein Startsubstanzgemisch, bestehend aus einer festen bzw. hochviskosen Startsubstanz, einem Polyetheralkoholzusatz und einem Koinitiator, umgesetzt wird, wobei als Polyetheralkoholzusatz ein spezieller alkalischer Rohpolyetheralkohol mit einer Gesamtalkalität von 0,1 % KOH bis 5,0 % KOH, vorzugsweise 0,1 % KOH bis 1,0 % KOH, einem Molekulargewicht von 300 bis 1200, einer Funktionalität ≥ 3 , einem Restgehalt von mindestens 0,1 % Alkylenoxid und mindestens 0,1 % Wasser, verwendet wird. Als feste bzw. hochviskose Startsubstanz werden höherfunktionelle Alkohole, Zuckeralkohole, Glykoside, Stärkeabbauprodukte und Oligosaccharide mit einem Schmelzpunkt $\geq 130^\circ\text{C}$ und einer Funktionalität ≥ 3 eingesetzt. Der als Mischungsbestandteil eingesetzte Rohpolyetheralkohol wird auf der Basis des gleichen festen bzw. hochviskosen höherfunktionellen Alkohols, Zuckeralkohols, Glykosids, Stärkeabbauproduktes und Oligosaccharids mit einem Molekulargewicht von 300 bis 1200, gegebenenfalls unter Zumischen eines Koinitiators durch anionische Umsetzung mit Alkylenoxid, vorzugsweise Ethylen- und/oder Propylenoxid, hergestellt. Er wird direkt nach der Umsetzung mit Alkylenoxid verwendet und enthält die bereits genauer definierten Restgehalte an KOH, Wasser und Alkylenoxid. Durch diese Restgehalte an KOH, Wasser und Alkylenoxid wird neben einer weiteren Verbesserung der Reaktionsstartphase durch eine erhöhte Lösewirkung auf die Saccharose und das Alkylenoxid auch und vor allem eine starke Verbesserung der selektiven Initiator-katalyse (Alkoholatbildung an der Saccharose) und damit

eine gleichmäßige bzw. für die Saccharose selektive Alkylenoxid-Anlagerung bewirkt.

Der erfindungsgemäße Rohpolyetheralkohol besitzt durch seinen Restgehalt an KOH eine zusätzliche katalytische Wirksamkeit, da die KOH in einer für die Alkylenoxid-Polymerisation begünstigten aktivierten Form vorliegt (Alkoholat). Das restliche Alkylenoxid liegt ebenfalls in einem aktivierten Zustand vor, es ist gelöst und durch die anwesende Base (OH-Gruppen) erfolgt ein Elektronenzug auf den $\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{O}$ -Ring, so daß sich dieser im

ersten Stadium der Öffnung befindet und damit die nachfolgende Polymerisation wesentlich schneller startet. Es läuft, vereinfacht dargestellt, die folgende Reaktion ab:



und dies schon im und mit dem Rohpolyetheralkoholzusatz durch den Restgehalt an Propylenoxid und KOH, womit sich die zusätzliche Aktivierung deutlich darstellt. Der Restwassergehalt im Rohpolyetheralkohol bewirkt darüber hinaus eine zusätzliche Lösewirkung auf die feste Startsubstanz und das gasförmige Alkylenoxid. Weiterhin wird dadurch die Wirkung des Restkatalysators gleichmäßig auf die gesamte Reaktionsmasse verteilt.

Durch den erfindungsgemäßen Zusatz des speziellen Rohpolyetheralkohols wird es möglich, das Kettenwachstum derart zu steuern, daß schon in der 1. Polymerisationsphase die Saccharose gleichberechtigt neben den Koinitiatoren umgesetzt und verflüssigt wird und anschließend die Möglichkeit besteht, das eingesetzte oder durch die Katalyse sich bildende Wasser zu einem großen Teil auf destillativem Wege bei Temperaturen bis 130 °C zu entfernen. Wird kein spezieller Rohpolyetheralkohol zugesetzt, lagert sich das Alkylenoxid hauptsächlich an die Koinitiatoren an und es kommt zu verstärkter Glykolbildung. Die Saccharose tritt nur untergeordnet in die Reaktion ein, verbleibt als Feststoff und die gebildeten Glykole sind mittels Vakuumdestillation bei Temperaturen bis 130 °C nicht mehr entfernbare.

Zwischen fester bzw. hochviskoser Startsubstanz und dem Rohpolyetheralkohol besteht ein Mischungsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 5 : 1 bis 1 : 1. Nach der Zugabe der für die weitere Umsetzung notwendige Katalysatormenge wird das Gemisch bei einer Temperatur von 100 °C bis 120 °C verrührt. Als Katalysatoren werden basische Stoffe wie KOH und NaOH verwendet. Zur Erzielung bestimmter Viskositäten kann dem Gemisch aus fester bzw. hochviskoser Startsubstanz und Rohpolyetheralkohol ein Koinitiator in einer Menge von 0 % bis 30 %, bezogen auf die Startsubstanz, zugegeben werden. Als Koinitiatoren werden OH-, NH- oder NH₂-funktionelle Substanzen, vorzugsweise Glyzerin, Trimethylolpropan, Sorbit, Amin verwendet.

Das Gemisch, welches sich in den üblichen Reaktoren einsetzen läßt, hergestellt aus fester, OH-funktionaler Substanz, alkalischen Rohpolyetheralkohol und Katalysator, wird dann auf die entsprechende Reaktionstemperatur von 120 °C bis 130 °C gebracht. Nach dem Spülen mit Stickstoff wird mit dem portionsweisen oder kontinuierlichen Eindosieren der für das gewünschte Molekulargewicht von 200 bis 4000 nötigen Menge an Ethylen- und/oder Propylenoxid begonnen.

Die weitere Synthese verläuft bei Temperaturen von 120 °C bis 130 °C und bei Drücken von 0,3 MPa bis 0,6 MPa. Nach beendeter Alkylenoxidzugabe und einer Nachreaktionszeit wird das alkalische Polymerisat durch Zugabe von anorganischen bzw. organischen Säuren oder Ionenaustauschern, durch Destillation unter Vakuum, Strippen mit Stickstoff und Filtration der entstandenen Salze, aufgearbeitet.

Ein Teil des alkalischen Polyetheralkohols kann zur Mischung bzw. Lösung des festen Starters für eine weitere Synthese verwendet werden.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung besteht darin, daß die Beimischung des Rohpolyetheralkohols die Funktionalität des herzustellenden Polyetheralkohols fast nicht beeinträchtigt und es damit möglich wird, ohne Startschwierigkeiten, Polyetheralkohole mit gewünschten Funktionalitäten für die Anwendung von besonders starren Polyurethanen herzustellen.

Die Erfindung soll nachstehend an 3 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

Ein 50 l-Autoklav wird mit 4 kg Saccharose, 1 kg alkalischem Hartschaum-Polyetheralkohol auf Basis Saccharose, Glyzerin, Propylenoxid mit folgenden Kennwerten:

Rest-Wassergehalt	= 0,2 % H ₂ O
Restalkalität	= 0,28 % KOH
Restgehalt an Alkylenoxid	= 0,11 % PO

und 80 g KOH (fest) gefüllt, mit Stickstoff gespült und auf eine Reaktionstemperatur von 125 °C gebracht. Bei dieser Temperatur und leichtem Stickstoffdruck wird das Gemisch eine Stunde gerührt, Danach wird mit der Propylenoxiddosierung begonnen, wobei zur besseren Mischung die Reaktionsmasse umgepumpt wird. Nach Einbringen von 10 kg Propylenoxid wird der Polyetheralkohol noch 2 Stunden bei einer Temperatur von 120 bis 130 °C im Reaktor belassen und nach Abkühlung auf 60 °C ausgefüllt.

Der Polyetheralkohol wird mit H₃PO₄ gereinigt, die leichtflüchtigen Verunreinigungen werden durch Vakuumdestillation entfernt und die entstandenen Salze abfiltriert.

Es entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 480 mg KOH/g
Säurezahl	= <0,1 mg KOH/g
Wassergehalt	= <0,1 %
Viskosität b. 25 °C	= 5800 m Pas

Ausführungsbeispiel 2

2 kg Saccharose, 500 g Glyzerin, 500 g alkalischer Rohpolyetheralkohol, hergestellt nach Beispiel 1 mit folgenden Parametern:

Restwassergehalt	= 0,5 % H ₂ O
Restalkalität	= 0,32 % KOH
Restgehalt an Alkylenoxid	= 0,2 % PO

und 40 g KOH (fest) werden in einen 4 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer gefüllt und 1 Stunde bei 110 °C verrührt, wobei ständig mit Stickstoff gespült wird.

Es entsteht ein hochviskoses, teilweise anpropoxyliertes Startsubstanzgemisch, welches unter Stickstoffatmosphäre in einem 10 l-Reaktor auf eine Reaktionstemperatur von 125 °C gebracht wird.

Innerhalb von 2 Stunden werden 2 l Ethylenoxid und nach einer kurzen Stabilisierungsphase in einer Zeit von 3 Stunden 2 l Propylenoxid eindosiert. Das Reaktionsgemisch wird dabei bei einer Temperatur von 120 bis 130 °C und der Druck bis zu 0,55 MPa gehalten.

Anschließend wird der Polyetheralkohol mit wäßriger Salzsäure neutralisiert. Die flüchtigen Bestandteile, insbesondere Wasser werden mittels Stickstoff-Stripping entfernt und das gebildete KCI durch ein Druckfilter abfiltriert.

Es entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	=	515 mg KOH/g
Säurezahl	=	<0,1 mg KOH/g
Wassergehalt	=	<0,1 %
Viskosität	=	17 300 m Pas

Ausführungsbeispiel 3

2 kg hochviskoses Hydroxyethylglukosid mit einem Restgehalt an Ethylenglykol von < 1 %, 1 kg alkalischer Rohpolyetheralkohol mit folgenden Parametern:

Restwassergehalt	=	0,3 % H ₂ O
Restalkalität	=	0,4 % KOH
Restgehalt an Alkylenoxid	=	0,4 % PO

und 50 g KOH (fest) werden in einen 4 l-Kolben gefüllt, mit Stickstoff gespült, auf eine Mischungstemperatur von 120 °C gebracht und 1 Stunde bei dieser Temperatur verrührt. Das dabei erhaltene Startsubstanzgemisch wird in einen 10 l-Autoklav eingefüllt, auf eine Reaktionstemperatur von 130 °C gebracht und

innerhalb von 5 Stunden mit 5 kg Propylenoxid versetzt. Dabei wird das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von 120 °C bis 130 °C und bei einem Druck bis zu 0,6 MPa gehalten. Nach Abkühlen auf 80 °C wird das alkalische Polymerisat üblicherweise mit Salzsäure neutralisiert und von den flüchtigen Bestandteilen und dem Salz abgetrennt. Es entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 420 mg KOH/g
Säurezahl	= < 0,1 mg KOH/g
Wassergehalt	= < 0,1 %
Viskosität	= 13 400 m Pas

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Umsetzung eines Startsubstanzgemisches, bestehend aus einer festen bzw. hochviskosen Startsubstanz, einem Polyetheralkoholzusatz und einem Koinitiator, bei Temperaturen von 100 °C bis 120 °C in Gegenwart eines basischen Katalysators mit Alkylenoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyetheralkoholzusatz ein spezieller alkalischer Rohpolyetheralkohol mit einer Gesamtalkalität von 0,1 % KOH bis 5,0 % KOH, einem Molekulargewicht von 300 bis 1200, einer Funktionalität ≥ 3 , einem Restgehalt von mindestens 0,1 % Alkylenoxid und mindestens 0,1 % Wasser, verwendet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtalkalität im Rohpolyetheralkohol vorzugsweise 0,1 % KOH bis 1,0 % KOH beträgt.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen fester bzw. hochviskoser Startsubstanz und dem Rohpolyetheralkohol ein Mischungsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 5 : 1 bis 1 : 1, besteht.