



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 301 355 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 G 65/28

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 08 G / 299 125 3	(22)	07. 01. 87	(45)	10. 12. 92
(72)	Romanowski, Helmut, Dr. rer. nat.; Marquardt, Renate, Dipl.-Chem.; Winkler, Jürgen, Dipl.-Chem.; Großmann, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Höppner, Gerd, Dipl.-Chem.; Förster, Werner, Dipl.-Ing.; Jungrichter, Eva, Dipl.-Chem.; von Malotki, Peter, Dr. rer. nat.; Appenroth, Hartmut, Dipl.-Chem.; Güttes, Bernd, Dipl.-Chem., DE				
(73)	BASF Schwarzheide GmbH, O - 7817 Schwarzheide, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen				

(55) Polyetheralkohole; feste Startsubstanzen; Homogenisierungspunkt; Temperaturdifferenz; Alkylenoxidart; Reaktionsstart; Startsubstanzmischung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die hauptsächlich im Gebiet der Polyurethanchemie angewendet werden. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen auf Basis fester OH-funktioneller Startsubstanzen unter Vermeidung von Reaktionsstartschwierigkeiten und produktschädigenden Nebenreaktionen sowie ohne Lösungsmittelüberschuß zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Zusammensetzung der Startsubstanzmischung, die Alkylenoxidart und die Alkylenoxidmenge der ersten Anlagerungseinheit entsprechend der Temperaturdifferenz zwischen der Alkoxylierungstemperatur und dem Schmelz- beziehungsweise Homogenisierungspunkt der Startsubstanzmischung ausgewählt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch basisch katalysierte Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid an feste OH-funktionelle Startsubstanzen im Beisein von Koinitiatoren, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusammensetzung der Startsubstanzmischung, die Alkylenoxidart und -menge der ersten Anlagerungseinheit entsprechend der Temperaturdifferenz zwischen Alkoxylierungstemperatur und Schmelz-beziehungsweise Homogenisierungspunkt der Startsubstanzmischung ausgewählt wird und bei einer Temperaturdifferenz von $\geq 20^\circ\text{C}$ bei einer Alkoxylierungstemperatur oberhalb der Schmelz-beziehungsweise Homogenisierungstemperatur beziehungsweise bei einer Temperaturdifferenz von $< 20^\circ\text{C}$ bei einer Alkoxylierungstemperatur unterhalb der Schmelz-beziehungsweise Homogenisierungstemperatur Propylenoxid beziehungsweise höhermolekulare Alkylenoxide und bei einer Temperaturdifferenz von $< 20^\circ\text{C}$ bei einer Alkoxylierungstemperatur oberhalb der Schmelz-beziehungsweise Homogenisierungstemperatur beziehungsweise bei einer Temperaturdifferenz von $\geq 20^\circ\text{C}$ bei einer Alkoxylierungstemperatur unterhalb der Schmelz-beziehungsweise Homogenisierungstemperatur Ethylenoxid in einer Menge von 0,1 bis 0,9 Mol Ethylenoxid pro OH-Gruppe an der Startmischung beziehungsweise einem statistischen Gemisch von Ethylenoxid und einem höheren Alkylenoxid mit mindestens 50% Ethylenoxid im statistischen Gemisch eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Startsubstanzen feste höherfunktionelle OH-haltige Substanzen wie bestimmte Alkohole, Zuckeralkohole und/oder Saccharide eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Startsubstanzmischungsbestandteil übliche H-funktionelle Koinitiatoren verwendet und zur Einstellung des der Temperaturdifferenz zugrunde liegenden Schmelz- beziehungsweise Homogenisierungspunkten zugesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die hauptsächlich im Gebiet der Polyurethanchemie angewendet werden und für die Herstellung starrer Polyurethan-Schäume geeignet sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bevorzugte Startsubstanzen für Polyetheralkohole, die zu starren Polyurethan-Schäumen umgesetzt werden können, sind nach dem bekannten Stand der Technik drei- oder höherfunktionelle NH-, NH₂- beziehungsweise OH-haltige Substanzen. Es werden neben den Aminen oder Aminoalkoholen insbesondere höherfunktionelle Alkohole, Zuckeralkohole oder Saccharide wie Glycerol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, Mannit, Xylit, Saccharose, Stärke oder Cellulose eingesetzt. Zur Umsetzung fester beziehungsweise hochschmelzender Substanzen ist als wesentliche Voraussetzung für einen Reaktionsstart und eine kontinuierlich ablaufende Alkylenoxid-Polymerisation die Homogenität in der flüssigen Phase der Startsubstanzmischung beziehungsweise der jeweiligen Reaktionsmischung zu gewährleisten, da die katalytische Wirksamkeit sich nur dann entfalten kann, wenn das Alkylenoxid mittels Lösungstransport an die aktiven Wasserstoffzentren kommt und die auftretende hohe Wärmetönung nur durch intensiven Wärmeaustausch ausreichend abgeführt wird. Schlecht rührbare Mischungen von Zuckeralkoholen beziehungsweise Sacchariden, dem basischen Katalysator und den eindosierten Alkylenoxid-Anteilen führen bei den Reaktionstemperaturen von 80°C bis 120°C zu starken Nebenreaktionen, Karamelisierungen und damit zu starken Qualitätseinbußen. Zur Vermeidung dieser Störungen beim Einsatz fester Zuckeralkohole beziehungsweise Saccharide gibt es eine Reihe bekannter Verfahren, wobei insbesondere auf den Einsatz bestimmter Hilfsstoffe zurückgegriffen wird. Um Zuckeralkohole beziehungsweise Saccharide zu lösen beziehungsweise zu homogenisieren, werden zum Beispiel gemäß DE-AS 1 493 395 und DE-PS 1 545 020 inerte Lösungsmittel wie Toluol, Hexan oder Dimethylsulfoxid eingesetzt. Da die Löslichkeit bestimmter fester Startsubstanzen in diesen Lösungsmitteln teilweise sehr schlecht ist, muß mit großem Lösungsmittelüberschuß gearbeitet werden, der anschließend in aufwendigen Trennoperationen entfernt werden muß, somit zu erheblichen Lösungsmittelverlusten und damit zu zusätzlichen Kapazitätseinbußen führt. Gemäß DE-AS 1 176 358, DE-PS 1 196 870, DE-AS 1 210 554 und DE-OS 2 549 449 ist ebenfalls der Einsatz funktioneller Lösungsmittel beziehungsweise von Koinitiatoren möglich, wobei in wäßriger Lösung gearbeitet wird oder aliphatische Alkohole, Amine oder Aminoalkohole, insbesondere Diöle wie Ethylenglykol und Propylenglykol oder Triöle wie Glycerol oder Trimethylolpropan oder auch spezielle Propoxylierungsprodukte zugesetzt werden. Bei Verwendung von Wasser muß bis zur Erreichung der Löslichkeit oftmals ein großer Überschuß angewendet werden, und es entstehen bei der nachfolgenden Alkoxylierung unkontrollierbar Glykole in sehr breiter Molekulargewichtsverteilung, die sich sehr nachteilig auf die Polyethereigenschaften auswirken. Bei Zusatz der anderen Koinitiatoren ist wegen der äußerst geringen Lösewirkung ein noch größerer Überschuß nötig, und damit entsteht ein Polyether-Gemisch mit einem großen Anteil an Propoxylierungsprodukten der Koinitiatoren, die damit das Eigenschaftsbild des Polyetheralkohols entscheidend prägen und die Vorteile der Startsubstanz völlig verdrängen; außerdem kann es entlang der Alkoxylierung bei geringem Koinitiatorzusatz ständig zu Karamelisierungen kommen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen auf Basis fester OH-funktioneller Startsubstanzen in optimaler Raum-Zeit-Ausbeute unter Vermeidung von Reaktionsstartschwierigkeiten und produktschädigenden Nebenreaktionen und ohne Lösungsmittelüberschuß zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch basisch katalysierte Anlagerung von Alkylenoxiden an feste OH-funktionelle Startsubstanzen unter Vermeidung von Reaktionsstartschwierigkeiten infolge eines Koinitiatorunterschusses und damit zur Darstellung von Polyetheralkoholen mit engem Molgewichtsbereich zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Zusammensetzung der Startsubstanzmischung, die Alkylenoxidart und die Alkylenoxidentmenge der ersten Anlagerungseinheit entsprechend der Temperaturdifferenz zwischen der Alkoxylierungstemperatur und dem Schmelz- beziehungsweise Homogenisierungspunkt der Startsubstanzmischung ausgewählt wird. Die Startsubstanzmischung wird aus festen, höherfunktionellen OH-haltigen Substanzen und üblichen H-funktionellen Koinitiatoren gebildet und entsprechend der einzustellenden Temperaturdifferenz und insbesondere des der Temperaturdifferenz zugrunde liegenden Schmelz- beziehungsweise Homogenisierungspunktes miteinander gemischt. Als feste Substanzen werden bestimmte Alkohole, Zuckeralkohole und/oder Saccharide, insbesondere Hexosen wie Sorbit, eingesetzt, und zur Schmelz- beziehungsweise Homogenisierungspunkteinstellung werden übliche H-funktionelle Koinitiatoren wie aliphatische Mono-, Di- oder Triole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerol, Trimethylolpropan oder auch Wasser im Gemisch mit den anderen Koinitiatoren oder auch einzeln in untergeordneten Dosiermengen zugesetzt. Der Schmelz- beziehungsweise Homogenisierungspunkt wird durch die Startsubstanz, den zugesetzten Koinitiator, den verwendeten basischen Katalysator in fester oder wäßrig gelöster Form und den jeweils eingesetzten Alkylenoxid bedingt und ist alleinige Voraussetzung für die Lösung beziehungsweise Aktivierung des Katalysators und vor allem für eine Lösung beziehungsweise Aktivierung des Alkylenoxides in der Startphase. Nach Fertigstellung der Startsubstanzmischung und Zugabe des basischen Katalysators, insbesondere Alkalihydroxid wie Kaliumhydroxid in üblicher Menge von 0,1 % bis 0,4 % Kaliumhydroxid im Fertigpolyether wird entsprechend der eingestellten Temperaturdifferenz zwischen der Alkoxylierungstemperatur und dem Schmelz- beziehungsweise Homogenisierungspunkt die entsprechende Alkylenoxidart eindosiert. Bei einer Temperaturdifferenz von $\geq 20^\circ\text{C}$ bei einer Alkoxylierungstemperatur oberhalb der Schmelz- beziehungsweise Homogenisierungstemperatur beziehungsweise bei einer Temperaturdifferenz von $< 20^\circ\text{C}$ bei einer Alkoxylierungstemperatur unterhalb der Schmelz- beziehungsweise Homogenisierungstemperatur werden Propylenoxid beziehungsweise höherhomologes Alkylenoxid eindosiert. Bei einer Temperaturdifferenz von $< 20^\circ\text{C}$ bei einer Alkoxylierungstemperatur oberhalb der Schmelz- beziehungsweise Homogenisierungstemperatur beziehungsweise bei einer Temperaturdifferenz von $\geq 20^\circ\text{C}$ bei einer Alkoxylierungstemperatur unterhalb der Schmelz- beziehungsweise Homogenisierungstemperatur wird Ethylenoxid mindestens in einer Menge von 0,1 bis 0,9 Mol Ethylenoxid/OH-Gruppe an der Startmischung angelagert, oder es wird ein statistisches Gemisch von Ethylenoxid mit einem höheren Alkylenoxid mit mindestens 50 % Ethylenoxid im statistischen Gemisch eindosiert. Mit der eindosierten und angelagerten Ethylenoxidentmenge wird der Homogenisierungspunkt unter einen Wert der Temperaturdifferenz von Alkoxylierungstemperatur und Homogenisierungspunkt von 20°C bei einer Alkoxylierungstemperatur unterhalb der Homogenisierungstemperatur gebracht. Diese Alkylenoxide der 1. Phase und gegebenenfalls weitere Alkylenoxid-Mengen entsprechend der Zellqualität werden kontinuierlich oder portionsweise eindosiert und mit dem jeweiligen Reaktionsprodukt intensiv vermischt und bei den entsprechenden Reaktionstemperaturen im Bereich von 80°C bis 130°C und erhöhten Drücken im Bereich von 0,1 MPa bis 1,0 MPa zur Umsetzung gebracht. Nach Abschluß der Alkylenoxid-Dosierung wird zur vollständigen Umsetzung eine Nachreaktion bei Temperaturen von 90°C bis 110°C durchgeführt und der Rohpolyether anschließend üblicherweise durch Neutralisation mit Säuren, Vakuumdestillation zur Wasserentfernung und Filtration zur Salzentfernung gereinigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat mehrere Vorteile. Durch die Kombination der Startsubstanzzusammensetzung mit der Alkylenoxidart und -menge über die Temperaturdifferenz zwischen der Alkoxylierungstemperatur und dem Schmelz- beziehungsweise Homogenisierungspunkt ist es überraschenderweise möglich, einen optimalen Polyetheralkohol-Strukturaufbau auf Basis fester Starter im Gemisch mit einer minimalen Koinitiatormenge zu fixieren. Es werden die üblichen Reaktionsstartschwierigkeiten, bei der Alkylenoxid-Anlagerung an feste Substanzen, infolge der Kaliumhydroxid-Alkylenoxid-Unlöslichkeit ein großes Hindernis, vermieden, und damit kann ebenfalls die anschließend ablaufende 1. Alkoxylierungsphase in großer Raum-Zeit-Ausbeute und unter Vermeidung von Nebenreaktionen unter Strukturabbau durchgeführt werden. Insbesondere bei Einsatz von Pentosen beziehungsweise Hexosen wie zum Beispiel Sorbit mit einem Schmelzpunkt im Bereich der normalen Alkoxylierungstemperaturen wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren der Bereich einer Schmelzalkoxylierung mit starken Abbaureaktionen und der übliche Zusatz eines Lösungsmittelüberschusses vermieden und damit systemgerechte Polyetheralkohole hergestellt. An die optimale 1. Alkoxylierungsphase kann wie üblich weiteres Alkylenoxid angelagert werden, es sind sonst übliche Zwischenoperationen wie Zusatz weiterer beziehungsweise anderer funktioneller beziehungsweise inerte Lösungsmittel oder Entfernung von Koinitiatoren und/oder spezielle Reaktionsprodukte nicht nötig.

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

In einen 1,5-l-Autoklaven werden nacheinander 170g Sorbit, 20g Ethylenglykol und 3g Kaliumhydroxid gefüllt, mit Stickstoff inertisiert und auf eine Temperatur von 120°C erwärmt, wobei die Startmischung eine Homogenisierungstemperatur von 90°C hat. Bei 120°C werden nacheinander 780ml Propylenoxid eindosiert und zur Umsetzung gebracht. Nach Dosierende wird eine Nachreaktion angeschlossen und der Polyether üblicherweise vom Katalysator gereinigt. Der entstandene Polyether ist infolge unterdrückter Abbaureaktionen von heller Farbe und hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl:	450 mg KOH/g
pH-Wert:	6,9
Viskosität bei 25°C:	5 700 mPas

Ausführungsbeispiel 2

In einen 1,5-l-Autoklaven werden nacheinander 200g Saccharose, 20g Glycerol und 5g 48%ige wäßrige Kalilauge gefüllt, mit Stickstoff inertisiert und auf eine Temperatur von 115°C erwärmt, wobei die Startmischung eine Homogenisierungstemperatur von über 150°C hat. Bei 115°C werden nacheinander 50ml Ethylenoxid und 750ml Propylenoxid eindosiert, wobei nach Eindosieren und Anlagerung des Ethylenoxid der Homogenisierungspunkt auf einen Wert unter 150°C absinkt. Nach Dosierende des Propylenoxid wird eine Nachreaktion angeschlossen und der Polyether üblicherweise vom Katalysator gereinigt. Der entstandene Polyether hat eine helle Farbe und folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl:	480 mg KOH/g
pH-Wert:	6,8
Viskosität bei 25°C:	8 300 mPas

Ausführungsbeispiel 3

In einen 1,5-l-Autoklaven werden 200g β -Methyl-D-glucosid und 3g Kaliumhydroxid eingefüllt, mit Stickstoff inertisiert und auf eine Temperatur von 115°C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden nacheinander 800ml eines statistischen Propylenoxid/Ethylenoxid-Gemisches mit einem Ethylenoxid-Gehalt von 50% angelagert. Nach dem Dosierende wird eine Nachreaktion angeschlossen und der entstandene Rohpolyether üblicherweise vom Katalysator gereinigt. Der Fertigpolyether ist farblos und hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl:	410 mg KOH/g
pH-Wert:	7,0
Viskosität bei 25°C:	9 800 mPas

Ausführungsbeispiel 4

In einen 1,5-l-Autoklaven werden 180g D-Mannit, 20g Glycerol und 3g Kaliumhydroxid eingefüllt, mit Stickstoff inertisiert und auf eine Temperatur von 140°C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 600ml Propylenoxid eindosiert und durch intensives Vermischen zur Umsetzung gebracht. Nach Abschluß der Propylenoxid-Dosierung wird eine Nachreaktion angeschlossen und der Polyetheralkohol üblicherweise vom Katalysator befreit. Der Fertigpolyether ist fast farblos und hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl:	440 mg KOH/g
pH-Wert:	6,9
Viskosität bei 25°C:	7 700 mPas