



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 247 578 A3

4(51) C 08 G 18/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G / 250 811 6

(22) 11.05.83

(45) 15.07.87

(71) siehe (72)

(72) Müller-Hagen, Gerd, Dr. rer. nat., 7801 Kleinkmehlen, Oberweg 32; Großmann, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Bisschoff, Peter, Dipl.-Chem.; Oder, Hans-Joachim, Dipl.-Chem.; v. Malotki, Peter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyolen

(57) Die Erfindung betrifft ein effektives Verfahren zur Herstellung von Polyolen mit Urethanstruktur, die für die Anwendung in Polyurethan-Systemen geeignet sind. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß als Hydroxylkomponenten zur Umsetzung von festen und flüssigen isocyanathaltigen Destillationsrückständen alkalische hydroxylgruppenhaltige Rohprodukte eingesetzt werden. Bevorzugt werden solche alkalischen hydroxylgruppenhaltigen Rohprodukte wie alkalisches Ethylenglykol und seine Homologen, alkalische Propylenglykol und seine Homologen, alkalische Alkoxylierungsprodukte mehrfunktioneller Startsubstanzen wie Wasser, Glycerol, Trimethylolpropan, Zucker und seiner Derivate, Pentaerythrit, Ammoniak, aliphatischer und aromatischer Amine sowie alkalisierte Kondensationsprodukte von Alkoholen und deren alkalische Alkoxylierungsderivate.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polyolen aus flüssigen oder festen isocyanathaltigen Destillationsrückständen und einem stöchiometrischen Überschuß an Hydroxylkomponenten bei Temperaturen $< 250^{\circ}\text{C}$, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Hydroxylkomponenten alkalische hydroxylgruppenhaltige Rohprodukte eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als alkalische hydroxylgruppenhaltige Rohprodukte insbesondere alkalisches Ethylenglykol und seine Homologen, alkalisches Propylenglykol und seine Homologen, alkalische Alkoxylierungsprodukte multifunktionaler Startsubstanzen wie Wasser, Glycerol, Trimethylolpropan, Zucker und seiner Derivate, Pentaerythrit, Ammoniak, aliphatischer und aromatischer Amine sowie alkalisierte Kondensationsprodukte von Alkoholen und deren alkalische Alkoxylierungsderivate eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyolen mit Urethanstruktur, die für die Anwendung in Polyurethan-Systemen geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Literatur sind Verfahren zur Herstellung von Polyolen mit Urethanstruktur bekannt. Sie basieren auf der Umsetzung von Polyolkomponenten unterschiedlicher Molekulargewichte mit Di- bzw. Polyisocyanaten bei Anwendung eines stöchiometrischen Überschusses der Hydroxylkomponente. Derartige Modifizierungen werden vor allem durchgeführt, weil so Polyole mit im Vergleich zu den klassischen Polyolen (hergestellt durch Alkoxylierung von Startsubstanzen mit Ethylen- und/oder Propylenoxid) deutlich vermindertem Anteil an Ethergruppen gewonnen werden können. Durch Verwendung von urethanmodifizierten Polyolen bei der Herstellung von Polyurethansystemen gelingt es daher, Werkstoffe mit verminderter Empfindlichkeit gegenüber einer Einwirkung von Feuer und Wärme herzustellen, wodurch der Einsatz von speziellen flammhemmenden Zusätzen vermieden bzw. minimiert werden kann. Nach dem Stand der Technik werden urethangruppenhaltige Polyole im wesentlichen durch

- Kombination von Di- bzw. Polyisocyanaten mit qualitativ hochwertigen Hydroxylkomponenten (z. B. Diethylenglykol, Dipropylenglykol) bzw.
- Kombination von Isocyanat-Abfallprodukten (z. B. isocyanathaltige Destillationsrückstände) mit qualitativ hochwertigen Hydroxylkomponenten hergestellt.

Nachteilig an den Verfahren nach dem Stand der Technik ist, daß das Verhältnis zwischen Rohstoffkosten und realisierbarem Anwendernutzen noch zu gering ist, wodurch der Einsatz urethangruppenhaltiger Polyole im Polyurethansystem stark beschränkt wird. Durch Einführung von Isocyanat-Abfallprodukten als Rohstoffe konnte zwar bereits eine bedeutende Senkung der Kosten erreicht werden, jedoch ist die gleichzeitige Verwendung hochwertiger Hydroxylkomponenten zur Herstellung billiger Rohstoffe wenig lukrativ.

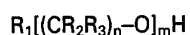
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein effektives Verfahren zur Herstellung von urethangruppenhaltigen Polyolen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, urethangruppenhaltige Polyole zur Herstellung von Polyurethansystemen zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Hydroxylkomponente zur Herstellung urethangruppenhaltiger Polyole aus flüssigem oder festem Destillationsrückstand alkalische Rohprodukte verwendet werden. Die Hydroxylkomponente wird im stöchiometrischen Überschuß bei Temperaturen $< 250^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Als alkalische hydroxylgruppenhaltige Rohprodukte werden insbesondere alkalisches Ethylenglykol und seine Homologen, alkalisches Propylenglykol und seine Homologen, alkalische Alkoxylierungsprodukte multifunktionaler Startsubstanzen wie Wasser, Glycerol, Trimethylolpropan, Zucker und seiner Derivate, Pentaerythrit, Ammoniak, aliphatischer und aromatischer Amine sowie alkalische Kondensationsprodukte von Alkoholen und deren alkalische Alkoxylierungsprodukte verwendet. Kondensationsprodukte von Alkoholen im Sinne der Erfindung sind vor allem Produkte der allgemeinen Formel



mit $\text{R}_1 = \text{H}, \text{OH}$

$\text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}, \text{OH}$ oder verschiedene substituierte organische Reste

$n = 2, 3$ oder ≥ 6

$m \geq 1$

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß alkalisches Rohprodukt bei der Umsetzung mit isocyanathaltigen Destillationsrückständen völlig neutralisiert werden kann, wobei es zu keinerlei störenden Ausfällungen von Salzen kommt. Damit wird das Problem der nach dem Stand der Technik recht aufwendigen Neutralisation sowie Filtration z. B. von Polyetheralkoholen auf eine einfache und kostengünstige Weise gelöst. Da Neutralisation und Filtration einen erheblichen Kosten- und Kapazitätsaufwand bewirken, kann durch Einsparung dieser Verfahrensstufen die Aufgabe der Erfindung gelöst werden. Besonders überraschend ist der Befund, daß es bei der Umsetzung von alkalischem Polyether-Rohprodukt mit isocyanathaltigen Destillationsrückständen zu einer überproportionalen Neutralisation kommt, wodurch es möglich wird, mehr Alkali bei der Synthese des Polyetheralkohol-Rohproduktes einzusetzen. Damit ist eine weitere Effektivitätserhöhung verbunden. Die Erfindung soll nachstehend an 12 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Vergleichsbeispiel

In einem Rührgefäß werden 700 g eines Polypropylenglykols der Hydroxylzahl 900 mg KOH/g vorgelegt und auf eine Temperatur von 120°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur erfolgt die Zudosierung von 300 g eines flüssigen isocyanathaltigen Destillationsrückstandes, wobei intensiv durchmischt wird. Es erfolgt ein Temperaturanstieg auf 185°C.

Das so hergestellte urethangruppenhaltige Polyol weist folgende analytische Kennwerte auf:

Hydroxylzahl	=	500 mg KOH/g
Viskosität _{25°C}	=	18 000 m Pas
Säurezahl	=	6 mg KOH/g

Ausführungsbeispiel 1

Anstelle des in Vergleichsbeispiel eingesetzten Polypropylenglykols werden 700 g eines Polypropylenglykols mit einem Alkalitätsgehalt von 0,25% KOH und einer Hydroxylzahl von 900 mg KOH/g in einem Rührgefäß auf eine Temperatur von 120°C erwärmt. Unter intensiver Durchmischung erfolgt die Zudosierung von 300 g des in Vergleichsbeispiel verwendeten isocyanathaltigen Destillationsrückstandes. Es erfolgt ein Temperaturanstieg auf 180°C. Das so hergestellte urethangruppenhaltige Polyol weist folgende analytischen Kennwerte auf:

Hydroxylzahl	=	508 mg KOH/g
Viskosität _{25°C}	=	19 250 m Pas
Säurezahl	=	4,25 mg KOH/g

Ausführungsbeispiel 2

In einem Rührgefäß werden 700 g Polypropylenglykol mit einem Alkaligehalt von 1,2% KOH eingesetzt. Nach Zudosierung von 300 g isocyanathaltigem Destillationsrückstand bei einer Temperatur von 120°C entsteht ein urethangruppenhaltiges Polyol mit folgenden Kennwerten:

Hydroxylzahl	=	498 mg KOH/g
Viskosität _{25°C}	=	19 000 m Pas
Säurezahl	=	0,05 mg KOH/g

Ausführungsbeispiel 3

Zu 700 g Polyethylenglykol mit einer Hydroxylzahl von 800 mg KOH/g und einem Alkaligehalt von 0,17% KOH werden 300 g isocyanathaltiger Destillationsrückstand bei einer Temperatur von 120°C dosiert. Nach intensiver Durchmischung des Reaktionsansatzes und Abklingen der exothermen Reaktion entsteht ein urethangruppenhaltiges Polyol mit folgenden Kennwerten:

Hydroxylzahl	=	450 mg KOH/g
Viskosität _{25°C}	=	23 000 m Pas
Säurezahl	=	4,45 mg KOH/g

Ausführungsbeispiel 4

Zu 700 g eines Polyethylenglykols der Hydroxylzahl 800 mg KOH/g und einem Alkalitätsgehalt von 0,9% KOH werden bei einer Temperatur von 120°C 300 g eines isocyanathaltigen Destillationsrückstandes dosiert. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird ein urethangruppenhaltiges Polyol mit folgenden Kennwerten erhalten:

Hydroxylzahl	=	460 mg KOH/g
Viskosität _{25°C}	=	23 500 m Pas
Säurezahl	=	0,03 mg KOH/g

Ausführungsbeispiel 5

Zu 80 Teilen eines auf Glycerol mit Propylenoxid gestarteten Polyetheralkohols der Hydroxylzahl 700 mg KOH/g und einem Alkaligehalt von 0,1% KOH werden bei einer Temperatur von 110°C

20 Teile eines flüssigen isocyanathaltigen Destillationsrückstandes dosiert. Nach Homogenisierung des Reaktionsgemisches und Abklingen der exothermen Reaktion wird ein urethangruppenhaltiges Polyol mit folgenden Kennzahlen erhalten:

Hydroxylzahl	=	420 mg KOH/g
Viskosität _{25°C}	=	51 000 m Pas
Säurezahl	=	3,24 mg KOH/g

Ausführungsbeispiel 6

Zu 80 Teilen eines auf Glycerol und Propylenoxid gestarteten Polyetheralkohols mit einer Hydroxylzahl von 700 mg KOH/g und einem Alkaligehalt von 0,18% KOH, werden bei einer Temperatur von 110°C 20 Teile eines flüssigen isocyanathaltigen Destillationsrückstandes dosiert.

Nach intensiver Durchmischung wird ein urethangruppenhaltiges Polyol mit folgenden Kennwerten erhalten:

Hydroxylzahl	=	428 mg KOH/g
Hydroxylzahl	=	49 800 m Pas
Säurezahl	=	0,05 mg KOH/g

Ausführungsbeispiel 7

Zu 55 Teilen eines auf Zucker mittels Ethylenoxid gestarteten Polyetheralkohols der Hydroxylzahl von 550 mg KOH/g und einem Alkalitätsgehalt von 1,2% KOH werden bei einer Temperatur von 150°C 45 Teile eines flüssigen isocyanathaltigen Destillationsrückstandes dosiert. Nach Homogenisierung des Reaktionsgemisches wird ein urethangruppenhaltiges Polyol mit folgenden Kennzahlen erhalten:

Hydroxylzahl	=	142 mg KOH/g
Viskosität _{25°C}	=	2 150 000 m Pas
Säurezahl	=	2 mg KOH/g

Ausführungsbeispiel 8

Zu 55 Teilen eines auf Zucker mittels Alkylenoxid gestarteten Polyetheralkohols der Hydroxylzahl von 550 mg KOH/g und einem Alkalitätsgehalt von 2% KOH werden 45 Teile eines flüssigen isocyanathaltigen Destillationsrückstandes bei einer Temperatur von 150°C unter intensiver Durchmischung dosiert. Es wird ein Produkt mit folgenden Kennwerten erhalten:

Hydroxylzahl	=	148 mg KOH/g
Viskosität _{25°C}	=	2 200 000 m Pas
Säurezahl	=	0,05 mg KOH/g

Ausführungsbeispiel 9

Zu 70 Teilen eines mit Propylenoxid alkoxilierten Kondensationsproduktes von Butandiol-1.3 der Hydroxylzahl 650 mg KOH/g und einem Alkalitätsgehalt von 0,2% KOH werden bei einer Temperatur von 120°C 30 Teile flüssiger isocyanathaltiger Destillationsrückstand dosiert. Nach intensiver Durchmischung wird ein urethangruppenhaltiges Polyol mit folgenden Kennwerten erhalten:

Hydroxylzahl	=	400 mg KOH/g
Viskosität _{25°C}	=	30 000 m Pas
Säurezahl	=	3,1 mg KOH/g

Ausführungsbeispiel 10

Zu 70 Teilen des in Ausführungsbeispiel 9 verwendeten Polyols, jedoch mit einem Alkalitätsgehalt von 1,0% KOH, werden bei einer Temperatur von 120°C 30 Teile flüssiger isocyanathaltiger Destillationsrückstand dosiert. Nach intensiver Durchmischung wird ein urethangruppenhaltiges Polyol mit folgenden Kennwerten erhalten:

Hydroxylzahl	=	435 mg KOH/g
Viskosität _{25°C}	=	27 000 m Pas
Säurezahl	=	0,1 mg KOH/g

Ausführungsbeispiel 11

Zu 80 Teilen eines alkoxylierten Anilins der Hydroxylzahl 720 mg KOH/g und der Alkalität von 0,1% KOH werden bei einer Temperatur von 115°C 20 Teile flüssiger isocyanathaltiger Destillationsrückstand dosiert. Es wird ein Polyol mit folgenden Kennwerten erhalten:

Hydroxylzahl	=	470 mg KOH/g
Viskosität _{25°C}	=	52 500 m Pas
Säurezahl	=	3,7 mg KOH/g

Ausführungsbeispiel 12

Zu 80 Teilen des im Ausführungsbeispiel 10 verwendeten Polyols, jedoch mit einem Alkalitätsgehalt von 0,2% KOH, werden bei einer Temperatur von 115°C 20 Teile flüssiger isocyanathaltiger Destillationsrückstand dosiert.

Es wird ein Polyol mit folgenden Kennwerten erhalten:

Hydroxylzahl	=	462 mg KOH/g
Viskosität _{25°C}	=	51 800 m Pas
Säurezahl	=	0,05 mg KOH/g