



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENT-SCHRIFT 144 272

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

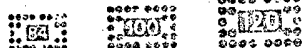
Int. Cl.³

(11) 144 272 (44) 08.10.80 3(51) C 08 G 18/48
(21) WP C 08 G / 213 547 (22) 12.06.79

-
- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD
(72) Schimpfle, Hans-Ulrich, Dr. Dipl.-Chem.; Wagner, Günter, Dr. Dipl.-Chem.; Behrendt, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Becker, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Kuntze, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Henning, Klaus; Bischoff, Peter, Dipl.-Chem.; Großmann, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie, Büro für Patent- und Neuererwesen, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5
-

(54) Verfahren zur Herstellung von Copolyetheralkoholen

(57) Gemäß dem Ziel der Erfindung, für die Polyurethanbildung geeignete Polyetheralkohole mit deutlich verringertem Gehalt an ungesättigten monofunktionellen Bestandteilen auf der Grundlage von Alkylenoxidcopolymerisaten (Äquivalentgewicht zwischen 500 und 3000, Hydroxylgruppengehalt je Molekül 2 bis 6) zur Verfügung zu stellen, wird ein technisch einfach zu realisierendes Herstellungsverfahren durch alkalisch katalysierte Polymerisation von zunächst PO und nachfolgend EO in Anwesenheit H-aktiver Startsubstanzen bei erhöhter Temperatur aufgezeigt. Erfindungsgemäß wird das nach beendeter Propoxylierungsphase vorliegende Polymerisat unmittelbar, nach Zugabe von Wasser oder verdünnter Mineralsäure (pH 7 bis 3) bei Temperaturen bis maximal 200 °C unter Normal- bzw. vermindertem Druck und vorzugsweise Inertgasatmosphäre bis zu einem Wassergehalt < 1 Gew.-% destillativ behandelt. Nach Abtrennung von gegebenenfalls ausgeschiedenem Neutralsalz und gegebenenfalls erneute Zugabe von Katalysator wird das Propoxylierungsprodukt mit EO zur Endblockbildung umgesetzt. Die Zielprodukte besitzen bei einer OH-Zahl zwischen 25 und 40 einen signifikant erniedrigten Doppelbindungsgehalt (Jodzahl 0,5 bis 1,5).



Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Copolyetheralkoholen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Copolyetheralkoholen, die insbesondere als Zwischenprodukte für die Polyurethanerzeugung geeignet sind, durch Polymerisation von Propylenoxid auf di- und/oder höherfunktionelle reaktionsfähige Wasserstoffatome tragende Verbindungen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren und nachfolgende endblockbildende Polymerisation mit Ethylenoxid.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die anionisch initiierte Polyaddition von Alkylenoxiden, wie Ethylen- und Propylenoxid, an geeignete Startkomponenten mit aktiven Wasserstoffatomen, wie ein- und mehrwertige Alkohole, z.B. Glycerol, Trimethylolpropan u.a.m., sowie deren niedermolekulare Alkoxylierungsprodukte, zur Gewinnung von höhermolekularen Polyetheralkoholen ist ein seit langem bekanntes und technisch in großem Umfang genutztes Verfahrensprinzip. Dabei wird im allgemeinen zunächst das Propylenoxid in Gegenwart der Startkomponente polymerisiert und daran anschließend üblicherweise nach einer sogenannten Aushalteperiode, während der unter Einhaltung der Polymerisationstemperatur zwischen 100 ° und 120 °C ohne weitere Zugabe von Propylenoxid das Restmonomer verbraucht wird.

das Ethylenoxid in einer Menge von 10 bis 20 Masse% zur Endblockbildung addiert. Nach einer weiteren Aushalteperiode zur Vervollständigung der Umsetzung wird der alkalische Katalysator, beispielsweise Alkalialkoholat, durch Zugabe von Mineralsäure neutralisiert und das gebildete Neutralsalz abfiltriert. Schließlich wird durch einen destillativen Prozeß, z.B. durch sogenanntes Strippen mit Stickstoff, das Polyolprodukt getrocknet. Nach DE-PS 1 495 729 geschieht dieser Entwässerungsprozeß zur Vermeidung einer nachteiligen Beeinflussung der Polyethermoleküle durch die Mineralsalze in zwei Phasen bei unterschiedlicher Temperaturbelastung mit zwischengeschalteter Neutralsalzabtrennung. Mit dem Austreiben des Restwassergehalts unterhalb 2,5 % während der zweiten Phase werden dann auch niedermolekulare Produktanteile und gegebenenfalls als Schleppmittel in das Reaktionsmedium eingebrachte Lösungsmittelreste mit herausgetragen.

Ein wesentliches Qualitätsmerkmal derartiger Polyetheralkohole ist deren Doppelbindungsgehalt, gekennzeichnet durch die Jodzahl. Ihre Bildung wurde durch Grundlagenuntersuchung von C. C. Price u.a. - Journ. Amer. Chem. Soc. 88 (1966) S. 4039 - einer Übertragungsreaktion bei der Polymerisation des Propylenoxids zugeordnet. Diese Übertragungsreaktion führt zur Bildung von linearen Polyethern in Form von Monoolen, die eine Doppelbindung und eine OH-Funktion tragen. Der Gehalt an diesen Monoolen liegt bei handelsüblichen Produkten, ausgehend von einer trifunktionellen Startsubstanz mit einem OH-Äquivalent von 1600 bis 1700 zwischen 20 und 35 Mol%, demzufolge die durchschnittliche OH-Funktionalität lediglich durch Werte um 2,2 bis 2,4 gekennzeichnet ist. Polyurethan-Formweichschaum, der unter Verwendung derartiger Copolyetheralkohole hergestellt wird, weist infolge der vorhandenen unerwünschten Nebenprodukte im Polymergerüst Netzwerkdefekte auf, die zu einer Verschlechterung der physiko-mechanischen, insbesondere elastischen Eigenschaften führen.

Da nun einerseits der Doppelbindungsgehalt von Polyetheralkoholen in umso größerem Maße in Erscheinung tritt, je höher die relative Molmasse dieser Zwischenprodukte ist, andererseits der Entwicklungstrend bei den Polyetheralkoholen im Hinblick auf die Erzielung von daraus hergestellten Polymeren mit verbesserten Werkstoffeigenschaften auf zunehmend höhere relative Molmassen bei einer entsprechend der als Startsubstanz verwendeten Polyhydroxylverbindung sehr nahe kommenden OH-Funktionalität gerichtet ist, steht dieser Entwicklung die mit steigender relativer Molmasse bei der Copolyetheralkoholgewinnung einhergehende Monoolbildung als signifikantes Hindernis im Wege.

Vorgeschlagene Lösungen, mit denen eine Herabsetzung der Ungesättigtheit und damit der Monoolanteile bei der Herstellung von Copolyetheralkoholen mit Äquivalentgewichten bis 3000 und 2 bis 8 Hydroxylgruppen je Molekül sowie Oxypropylen- und Oxyethylengruppen gelingt, beschreiben die Umsetzung der alkalisch dotierten Startsubstanz mit den monomeren Äthylenoxiden in wenigstens 2 Reaktionsstufen. Nach WP C 08 G/207 352 wird dazu vor allem eine Monomermischung, die mindestens 25 Gewichtsprozent von der Gesamtmenge des zur Polymerisation eingesetzten Äthylenoxids im Gemisch mit Propylenoxid bei einem Gewichtsverhältnis von 80 : 20 bis 5 : 95 enthält, und abschließend unverschnittenes Äthylenoxid eingesetzt. Die resultierenden Polyole sind im Aufbau durch einen hohen Gehalt statistisch bis alternierender Oxypropyl- und Oxyethylgruppen sowie relativ niedrige Kennwerte für die Jodzahl bei OH-Zahlen von 25 bis 40 gekennzeichnet. In dieser Form sind die Polyole gut zur Erzeugung von Polyurethan-Block-Weichschäumen geeignet. Die andere Methode, die vornehmlich auf die Bildung von Blockpolyetheralkoholen gerichtet ist, die wiederum bevorzugte Zwischenprodukte im Hinblick auf die Gewinnung von Polyurethan-Kaltform-Weichschäumen darstellen, beinhaltet den Einsatz eines Propylenoxid-Äthylenoxid-Gemisches im Verhältnis 95 : 5 bis 99 : 1 Gewichtsprozent und nachfolgend reinen Äthylenoxids, wobei der Äthylenoxidanteil im Monomergemisch maximal 25 % der

für die Polymerisation eingesetzten Gesamtethylenoxidgehalt beträgt. Hierbei werden ebenfalls Polyole bei vergleichbarem OH-Äquivalent mit einem deutlich niedrigeren Gehalt - um ein Viertel bis zu einem Drittel - an ungesättigten Bestandteilen erhalten.

Maßnahmen, die die nachträgliche Monoolentfernung aus dem Polyetheralkohol durch destillative Behandlung umfassen, wurden bisher nicht untersucht, da allgemein angenommen wird, daß die Monoole in Struktur und Molmasse den Teilketten - OH-Äquivalenten - der di- und trifunktionellen Polyether gleichen; I. A. Wachtina, O. G. Tarakanow, Plaste u. Kautschuk 21/1 (1974) S. 28.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, vorzugsweise für die Polyurethanbildung geeignete, auf technischem Wege leicht zugängliche Polyetheralkohole auf der Grundlage von Alkylenoxidcopolymerisaten mit einem Äquivalentgewicht im Bereich zwischen 500 und 3000 und einem Hydroxylgruppengehalt je Molekül von 2 bis 6 bei deutlich verringertem Gehalt an ungesättigten monofunktionellen Bestandteilen zur Verfügung zu stellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel wird erreicht durch ein Verfahren zur Herstellung von Copolyetheralkoholen auf dem Wege der Polymerisation von Propylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch mit Ethylenoxid, an di- und/oder höherfunktionelle reaktionsfähige Wasserstoffatome tragende Verbindungen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren und nachfolgende endblockbildende Polymerisation mit Ethylenoxid, indem erfindungsgemäß das alkalisch dotierte Polymerisat nach Beendigung der Propoxylierungsphase unmittelbar oder nach Zugabe von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent Wasser, bezogen auf die vorliegende Menge Reaktionsgemisch, oder nach Zugabe einer ausreichenden Menge 0,1 bis 20 %iger Mineralsäure zum Reaktionsgemisch zur Einstellung eines pH-Wertes im Bereich von

7 bis 3, vorzugsweise zwischen 6 und 5, bei Temperaturen von 30 bis 200 °C und bei Normal- beziehungsweise vermindertem Druck zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ und 30 Torr, vorzugsweise bei 120 °C und $1 \cdot 10^{-2}$ Torr, gegebenenfalls unter Inertgasatmosphäre zwischen 5 Minuten und 10 Stunden durch Austreiben flüchtiger Bestandteile bis zu einem Wassergehalt von 0,001 bis 1 Gewichtsprozent destillativ behandelt wird, sodann gegebenenfalls ausgeschiedene Neutralsalze durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt werden und im Anschluß daran, erforderlichenfalls nach erneuter Zugabe des alkalischen Katalysators, das so behandelte Propoxylierungsprodukt mit dem Ethylenoxid zur Endblockbildung in Reaktion gebracht wird.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Copolyetheralkohole erfolgt danach dergestalt, daß zunächst in an sich bekannter Weise ein Propylenoxid-Addukt, das gegebenenfalls Ethylenoxidanteile enthält, durch alkalisch initiierte Polymerisation des oder der Monomeren in Gegenwart einer H-aktiven Startsubstanz erzeugt wird. Nach einer Aushalteperiode, die der Vervollständigung der Umsetzung der Reaktionspartner dient, schließt sich nunmehr nicht sofort die Phase der Ethylenoxidanlagerung an, sondern es werden zuvor durch destillative Maßnahmen niedermolekulare Bestandteile, die in hohem Maße ungesättigten Charakter besitzen, aus dem Propylenoxid-Polymeren herausgetragen. Erst nach der destillativen Behandlung wird dann in bekannter Weise mit Ethylenoxid umgesetzt und aufgearbeitet.

Die zwischen den Polymerisationsphasen mit Propylenoxid, gegebenenfalls im Beisein von Ethylenoxid, und reinem Ethylenoxid eingeschobene destillative Behandlung kann sowohl unmittelbar als auch nach Zugabe von Wasser beziehungsweise verdünnter Mineralsäure, zum Beispiel Salzsäure, zur Neutralisation des Polymerisationskatalysators erfolgen. Im Falle der Zugabe von Mineralsäure empfiehlt sich nach der destillativen Behandlung die Abtrennung der ausgeschiedenen Neutralsalze von dem Propylenoxid-Polymeren. Danach wird eine erneute Zugabe von Polymerisationskatalysator in entsprechender Menge für die abschließende Ethylenoxidumsetzung erforderlich.

Mit der Anwendung der erfindungsgemäßen Verfahrensweise resultieren Copolyetheralkohole mit einem Ethylenoxid-Endblock, die einen besonders niedrigen Gehalt an Monoolen aufweisen. Überraschend wurde gefunden, daß die mit der Propylenoxidpolymerisation einhergehende unerwünschte Monoolbildung infolge von Übertragungsreaktionen, die mit steigender Molmasse des Polymerisats zunehmend in Erscheinung tritt, zu einem überwiegenden Anteil von ungesättigten Molekülen mit sehr niedriger relativer Molmasse führt. Ein zahlenmäßig bedeutender Teil der Monoole aus der Propoxylierungsphase besteht aus Allylalkohol und den niedersten Homologen der Allyl-Polypropylenglykole, die unter den definierten Bedingungen aus dem Vorpolymer vor der Oxethylierung destillativ ausgetrieben werden. Hierbei wirkt gegebenenfalls eingebrachtes Wasser mit der Startsubstanz beziehungsweise Gemische dieser Verbindungen sowie das gegebenenfalls zugesetzte Wasser nach der Propoxylierungsphase als Schleppmittel für diese die Qualität des Polyols beeinträchtigenden Monoolbestandteile. Da während der Oxethylierung der Propylenoxid-Polymere unter den üblicherweise in der Technik angewendeten Bedingungen keine neuen Doppelbindungen entstehen, läßt sich also der Gehalt an Monoclen im fertigen Copolyetheralkohol letztlich durch die destillative Behandlung des Vorpolymeren signifikant beeinflussen.

Als destillative Maßnahmen für das Propoxylierungsprodukt sind beispielhaft zu nennen:

- das sogenannte Strippen, bei dem bei Temperaturen bis zu 200 °C die flüchtigen Verbindungen durch einen Stickstoffstrom herausgetragen werden;
- die Vakuumdestillation bei 10^{-3} bis 30 Torr im gleichen Temperaturbereich, vorzugsweise bei 120 °C und 10^{-2} Torr;
- die Vakuumdestillation unter analogen Bedingungen in Dünnschichtverdampfern.

Die Aufarbeitung des ethoxylierten Reaktionsproduktes erfolgt abschließend in geeigneter Weise, indem zunächst der alkalische Katalysator durch Zugabe von Mineralsäure neutralisiert wird, die Neutralsalze durch Filtration oder Zentrifugieren abgetrennt und der Wasseranteil nebst flüchtiger Produktanteile

zuletzt im Vakuum abgezogen werden. Die Copolyetheralkohole präsentieren sich als klare, farblose Flüssigkeiten, die bei Hydroxylzahlen zwischen 25 und 40 Kennwerte für die Jodzahl von 0,5 bis 1,5 aufweisen.

Mit der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht nunmehr die Möglichkeit, den Doppelbindungsgehalt und damit den Monoolanteil in Copolyetheralkoholen auf Basis von monomeren Alkylenoxiden deutlich abzusenken und demzufolge derartige Zwischenprodukte mit höherer relativer Molmasse für die Polyurethanbildung zur Verfügung zu stellen. Bei diesen Zwischenprodukten kann es sich um jede Art von Copolyetheralkohol handeln, deren Äquivalentgewicht im Bereich zwischen 500 und 3000 liegt und deren Hydroxylgruppengehalt je Molekül von 2 bis 6 beträgt. Als bevorzugte Vertreter der H-aktiven Startsubstanzen für die Copolyetheralkoholsynthese seien beispielsweise Ethylenglykol, Propandiol, Butandiol, Glycerol, Trimethylolpropan, Hexantriol, Pentaerythrit, Sorbit und Xylit genannt.

Gemäß der vorgeschlagenen Lösung kann die sonst übliche Verfahrensstufe des Wasserentzugs aus der Startsubstanz zumindest verkürzt werden, im allgemeinen sogar gänzlich entfallen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Ein Vorpolymerisat aus Glycerol und Propylenoxid, hergestellt durch anionische Polymerisation in Gegenwart von Monokaliumglycerat, mit einer Hydroxylzahl von 39,6 und einer Jodzahl von 2,22 wird in einer mit Heizung und Gas-Verteiler ausgestatteten Apparatur bei verschiedenen Temperaturen mit einem Stickstoffstrom in mehreren Versuchen je 1 Stunde behandelt. Die Temperaturen, die Kennwerte für die Jodzahl und die Monoolgehalte in Mol% sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

T in °C	JZ	Monoolanteil
Ausgangsprodukt	2,22	30
90	1,84	25
115	1,73	24
135	1,70	23
160	1,65	22

Die Ergebnisse der einzelnen Versuche weisen eine Senkung des Monoolgehalts im Polyetheralkohol um 27 % aus.

Beispiel 2

1000 g eines alkalischen Glycerol-Propylenoxid-Adduktes (pH-Wert 11,9) mit einer Hydroxylzahl von 39,6, einer Jodzahl von 1,87 und einer mittleren relativen Molmasse von 3400 werden bei 60 °C mit 44 g Wasser versetzt, 10 Minuten gerührt und danach in einen Vakuum-Rotationsverdampfer gegeben. Nach 2 Stunden bei 120 °C und 10^{-2} Torr resultiert ein Polyetheralkohol (pH-Wert etwa 11,8) mit einem Wassergehalt von 0,03 Gewichtsprozent, dessen analytische Kennwerte für die Hydroxylzahl 39,9, und für die Jodzahl 1,54 betragen.

Beispiel 3

Analog Beispiel 2 werden dem Addukt 85 g Wasser bei 25 °C zugesetzt und 15 Minuten gerührt. Nach vierstündiger Behandlung im Rotationsverdampfer bei 100 °C und 10^{-1} Torr besitzt der Polyetheralkohol bei unverändertem pH-Wert und einem Wassergehalt von 0,036 Gewichtsprozent eine Hydroxylzahl von 39,9 und eine Jodzahl von 1,61.

Beispiel 4

Analog Beispiel 2 werden dem Addukt 16 g Wasser bei 70 °C zugesetzt und 5 Minuten gerührt. Nach einstündiger Behandlung im Rotationsverdampfer bei 140 °C und 10^{-2} Torr besitzt der Polyetheralkohol (pH-Wert 11,8) mit einem Wassergehalt von 0,012 Gewichtsprozent eine Hydroxylzahl von 40,0 und eine Jodzahl von 1,48.

Beispiel 5

3500 g eines alkalischen Vorpolymerisats aus Glycerol und Propylenoxid mit einer mittleren relativen Molmasse 3100, einer Hydroxylzahl 43,4 und Jodzahl 2,16 werden mit 120 ml Wasser versetzt und unter Rühren auf 100 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird dann zunächst die Hauptmenge Wasser abdestilliert und anschließend im Vakuum-Rotationsverdampfer zum Austreiben restlichen Wassers bei 120 °C und 10^{-2} Torr

das flüssige Produkt getrocknet. Es resultiert ein Polyetheralkohol, der bei einem Wassergehalt von 0,002 Gewichtsprozent durch folgende Kennwerte charakterisiert ist: Hydroxylzahl 37,6; Jodzahl 1,59.

Das so behandelte Vorpolymerisat wird nun in einen mit Rührer, Stickstoffeinleitung, Kontaktthermometer und Tropftrichter mit Kühlfinger - Kühlmittel: Trockeneis/Aceton - bestückten 6-l-Sulfierkolben eingebracht und auf 120 °C erwärmt. Nach dem Aufbau einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre werden 820 g Ethylenoxid unter Rühren in der Weise zugetropft, daß eine Temperatur des Reaktionsmediums von 120 °C $\pm$ 3 °C beibehalten wird. Nach 6 Stunden ist die Monomerzugabe beendet, und es werden zur Katalysatorneutralisation 82 ml 7 %ige Salzsäure bei 80 °C zugesetzt, wobei eine vollständige Entfärbung des Reaktionsprodukts eintritt. Sodann wird das Wasser abgezogen, die Neutralsalze durch Vakuumfiltration entfernt, und es wird bei 110 °C und 10^{-1} Torr getrocknet. Der verbleibende Copolyetheralkohol besitzt folgende Eigenschaftskennwerte:

Hydroxylzahl	32,7
Jodzahl	1,07
Säurezahl	0,26
Wassergehalt	0,022 Gew. %
rel. Molekülmasse	4200
Ethylenoxidgehalt (1 H-NMR)	18,2 %
OH-Funktionalität	2,56
Anteil Monool	17,3 Mol %
Anteil Diol	9,7 Mol %
Anteil Triol	73,0 Mol %

Beispiel 6

1000 g eines alkalischen Glycerol-Propylenoxid-Adduktes (pH-Wert 11,9) mit einer mittleren relativen Molmasse von 3400, einer Hydroxylzahl von 39,6 und einer Jodzahl von 1,87 werden bei 85 °C mit 56 ml 10 %iger Salzsäure versetzt. Dabei stellt sich der pH-Wert auf 5,7 ein. Das Gemisch wird anschließend 2 Stunden im Vakuum-Rotationsverdampfer bei 120 °C und $5 \cdot 10^{-2}$ Torr behandelt, und es resultiert ein Polyetheralkohol mit einer Hydroxylzahl von 40,8 und einer Jodzahl von 1,32 bei einem pH-Wert von 6,4 und einem Wassergehalt von 0,028 Gewichtsprozent.

Beispiel 7

4000 g eines alkalischen Vorpolymerisats aus Glycerol und Propylenoxid (pH-Wert 10,8) mit einer mittleren relativen Molmasse 3500, einer Hydroxylzahl 39,2 und einer Jodzahl 2,01 werden unter Rühren mit 150 ml 10 %iger Salzsäure bei 75 °C neutralisiert. Dabei wird das hellbraune Produkt farblos. Nach ausreichender Durchmischung wird das Wasser unter vermindertem Druck abdestilliert, ausgeschiedene Neutralsalze durch Vakuumfiltration abgetrennt, und es verbleiben 3900 g Produkt mit folgenden Analysendaten:

Hydroxylzahl	39,5
Jodzahl	1,67
pH-Wert	6,4
Wassergehalt	0,032 Gew.%

3500 g dieses Produktes werden dann in einen gemäß Beispiel 5 bestückten 6-l-Sulfierkolben gegeben und unter ständiger Stickstoffspülung auf 110 °C aufgeheizt. Nach Zugabe von 10,5 g metallischem Kalium und dessen Auflösung während einer Stunde werden in das alkalische Gemisch 571 g Ethylenoxid mit einer solchen Geschwindigkeit zugetropft, daß die Temperatur bei 110 °C $\pm$ 2 °C gehalten wird. Nach 5stündiger Monomerzugabe wird der Katalysator bei 80 °C mit 45 ml 10 %iger Salzsäure neutralisiert, das Wasser abgezogen und letztlich das Produkt am Vakuum-Rotationsverdampfer getrocknet. Nach der Abtrennung ausgefallener Neutralsalze durch Vakuumfiltration verbleibt ein Copolyetheralkohol mit folgenden Eigenschaftskennwerten:

Hydroxylzahl	34,6
Jodzahl	1,05
Säurezahl	0,5
Wassergehalt	0,03 Gew.%
relative Molekülmasse	4300
Ethylenoxidgehalt (1 H-NMR)	15 %
OH-Funktionalität	2,59
Anteil Monoool	17,7 Mol%
Anteil Diol	6,0 Mol%
Anteil Triol	76,3 Mol%

Beispiel 8

4000 g eines analog Beispiel 7 beschriebenen alkalischen Vorpolymerisats werden mit 280 ml 5 %iger Salzsäure unter Rühren bei 40 °C neutralisiert. Nach der vollständigen Entfärbung des ursprünglich hellbraunen Produkts wird das Wasser abdestilliert, die Neutralsalze durch Vakuumfiltration entfernt, und es verbleiben 3920 g eines Produkts mit folgenden Analysendaten:

Hydroxylzahl	39,4
Jodzahl	1,54
pH-Wert	6,7
Wassergehalt	0,028 Gew.%

3160 g dieses Produktes werden 9,5 g metallisches Kalium gemäß Beispiel 7 eingetragen und in das Gemisch 840 g Ethylenoxid während 5 Stunden zugetropft. Nach beendeter Monomerzugabe wird bei 70 °C mit 85 ml 5 %iger Salzsäure neutralisiert, das Wasser abgezogen und letztlich das Produkt am Vakuum-Rotationsverdampfer getrocknet. Das anfallende Kaliumchlorid wird durch Vakuumfiltration entfernt, und es resultiert ein Copolyetheralkohol mit folgenden Eigenschaftskennwerten:

Hydroxylzahl	31,4
Jodzahl	0,85
Säurezahl	0,26
Wassergehalt	0,03 Gew.%
rel. Molekülmasse	4720
Ethylenoxidgehalt (¹ H-NMR)	21,6 %
OH-Funktionalität	2,62
Anteil Monool	15,8 Mol%
Anteil Diol	6,7 Mol%
Anteil Triol	77,5 Mol%

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Copolyetheralkoholen durch Polymerisation von Propylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch mit Ethylenoxid, auf di- und/oder höherfunktionelle reaktionsfähige Wasserstoffatome tragende Verbindungen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren und nachfolgende endblockbildende Polymerisation mit Ethylenoxid, gekennzeichnet dadurch, daß das alkalisch dotierte Polymerisat nach Beendigung der Propoxylierungsphase unmittelbar oder nach Zugabe von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent Wasser, bezogen auf die vorliegende Menge Reaktionsgemisch, oder nach Zugabe einer entsprechenden Menge 0,1 bis 20 %iger Mineralsäure zum Reaktionsgemisch zur Einstellung eines pH-Wertes im Bereich von 7 bis 3, vorzugsweise zwischen 6 und 5, bei Temperaturen von 30 bis 200 °C und Normal- beziehungsweise vermindertem Druck zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ und 30 Torr, vorzugsweise bei 120 °C und $1 \cdot 10^{-2}$ Torr, gegebenenfalls unter Inertgasatmosphäre zwischen 5 Minuten und 10 Stunden durch Entfernen flüchtiger Bestandteile bis zu einem Wassergehalt von 0,001 bis 1 Gewichtsprozent destillativ behandelt wird, sodann gegebenenfalls ausgeschiedene Neutralsalze durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt werden und im Anschluß daran, erforderlichenfalls nach erneuter Zugabe des alkalischen Katalysators, das so behandelte Propoxylierungsprodukt mit dem Ethylenoxid zur Reaktion gebracht wird.