



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHEIT

(19) DD (11) 220 608 A1

4(51) C 08 G 65/28  
C 08 G 18/16

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 258 664 3 (22) 27.12.83 (44) 03.04.85

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide, 7817 Schwarzheide, DD  
(72) Güttes, Bernd, Dipl.-Chem.; Marquardt, Renate, Dipl.-Chem.; Meyer, Bärbel, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die für besondere Anwendungsgebiete innerhalb der Polyurethanchemie eingesetzt werden können. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung spezieller Polyetheralkohole mit unterschiedlichen Funktionalitäten, Molgewichten und erhöhten Reaktionsgeschwindigkeiten zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als OH-funktionelle Startsubstanzen sauer katalysierte Kondensationsprodukte mehrfunktioneller Alkohole verwendet werden, die einen Restgehalt an sauren Katalysatorbestandteilen enthalten und in Abhängigkeit von diesem Restgehalt bei Temperaturen von 10 °C bis 120 °C mit anderen, die kationische Polymerisation fördernden Katalysatoren versetzt und mit Alkylenoxiden zur Reaktion gebracht werden.

ISSN 0433-6461

8 Seiten

### Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die für besondere Anwendungsgebiete innerhalb der Polyurethanchemie eingesetzt werden können.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Herstellung von Polyetheralkoholen sind zwei grundsätzliche Reaktionsmechanismen möglich. Das betrifft erstens die großtechnisch ausgereifte Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen mittels basischer Katalyse (anionische Polymerisation der Alkylenoxide) und zweitens die kationische Polymerisation der Alkylenoxide. Die Reaktionsbedingungen beider Reaktionsmechanismen unterscheiden sich wesentlich. Es ist damit möglich, ohne den Einsatz von Startsubstanzen Alkylenoxide zu Polyalkylenoxiden mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden herzustellen. Die Umsetzung der Alkylenoxide mit oder ohne Startsubstanz kann unter Druck im Autoklaven oder, im Unterschied zur anionischen Polymerisation, drucklos und bei Temperaturen von 0 °C bis 130 °C erfolgen, wobei eventuell ablaufende Nebenreaktionen wie Spaltungen und Dehydratisierungen stark von der Temperatur abhängen. Bei diesen Verfahren wird eine Steuerung der Alkylenoxid-Polymerisa-

tion, des Verhältnisses von Haupt- und Nebenreaktionen, des Polymerisationsgrades und weiterer wichtiger Qualitätskennzahlen durch die Auswahl des Katalysators ermöglicht. Nach dem bekannten Stand der Technik werden Metalloxide der Elemente der Gruppen II bis IV des Periodensystems eingesetzt, allerdings haben die auf diese Weise erhaltenen Polymerisate nur ein recht niedriges Molgewicht und eine niedrige Grenzviskosität. Es werden weiterhin bestimmte organische Metallverbindungen wie Organozinkverbindungen bzw. Organoaluminiumverbindungen oder Umsetzungsprodukte von Metallhalogeniden wie  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{ZnCl}_2$  mit Alkylenoxiden als Katalysatoren eingesetzt, wobei die Ausbeuten recht niedrig sind und hohe Katalysatormengen eingesetzt werden müssen, die dann einen hohen Fremdionengehalt oder hohen Aschegehalt im Polyetheralkohol bedingen. Eine Abtrennung all dieser Katalysatoren ist äußerst schwierig und nur teilweise durch Lösungsmittelfällung u. ä. beherrschbar.

Es werden außerdem verschiedene komplexe Katalysatoren bzw. Katalysatorsysteme bzw. Umsetzungsprodukte einer Übergangsmetall-Chelatverbindung mit Übergangsmetallen der Gruppen IV-VIII eingesetzt. Diese Katalysatoren werden in großen Mengen verwendet. Außerdem sind diese Verfahren umständlich, sehr schwierig durchzuführen und damit nicht in den großtechnischen Maßstab übertragbar. Bei den bekannten Verfahren werden fast ausschließlich Alkylenoxide selbst polymerisiert, falls doch Startsubstanzen eingesetzt werden, kommen die für die Polyetheralkoholherstellung üblichen Dirole oder Triole wie Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Glycerol zur Anwendung. Die Startsubstanzen, insbesondere das Wasser, wirken dabei oftmals nur als Reaktionsinitiator bzw. als Cokatalysator und werden in katalytischen Mengen zugegeben.

Als Alkylenoxide werden neben Ethylen- und Propylenoxid auch spezielle Typen, wie Epichlorhydrin oder Tetrahydrofuran, die nach anionischem Mechanismus nicht polymerisierbar sind und für die solche speziellen Katalysatortypen extra entwickelt werden müssen, eingesetzt.

### Ziel der Erfindung

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

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung spezieller Polyetheralkohole mit unterschiedlichen Funktionalitäten, Molgewichten und erhöhten Reaktionsgeschwindigkeiten zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als OH-funktionelle Startsubstanzen sauer katalysierte Kondensationsprodukte mehrfunktioneller Alkohole verwendet werden, die einen Restgehalt an sauren Katalysatorbestandteilen enthalten und in Abhängigkeit von diesem Restgehalt bei Temperaturen von 10 °C bis 120 °C mit anderen, die kationische Polymerisation fördernden Katalysatoren versetzt und mit Alkylenoxiden zur Reaktion gebracht werden. Als Startsubstanzen werden Kondensationsprodukte auf Basis von mehrfunktionellen Alkoholen, bei denen je zwei OH-Gruppen des Alkoholmoleküls nicht über eine Kette aus 4 oder 5 Kohlenstoffatomen verbunden sind, eingesetzt, wobei insbesondere Produkte aus Butandiol (1,3) verwendet werden. Die Kondensation dieser Alkohole wird mittels verschiedener saurer Katalysatoren, wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , beeinflußt und kann entsprechend dem Verwendungs- und Einsatzzweck bzw. der weiteren Umsetzung zu verschiedenen Kondensationsgraden geführt werden. Entsprechend dem aus der Kondensation vorhandenen Katalysatorgehalt wird das Kondensationsprodukt mit weiteren, für die nachfolgende Umsetzung notwendigen speziellen Katalysatoren versetzt. Als Katalysatoren, die die kationische Polymerisation fördern, werden katalytisch wirkende Säuren wie  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Paratoluolsulfonsäure oder Lewis-Säuren wie Bortrifluoridethyletherat, Titan-tetrabutylat, Titan-tetrachlorid oder Metallsalze wie Zinn-, Zink-, Aluminium- und Eisensalze verwendet. Die Metallsalze können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Die Katalysatoren wer-

den in einem Mengenbereich von 0,1 % bis 20 % von der eingesetzten Startsubstanz verwendet.

Zur Eigenschaftsmodifizierung können der Startsubstanz weitere H-funktionelle Koinitiatoren wie di-, tri- oder höherfunktionelle Alkohole, Zuckeralkohole, Saccharide, Amine oder Aminoalkohole zugeführt und ebenfalls unter kationischen Bedingungen umgesetzt werden. Es ist auch möglich, Kondensationsprodukte auf Basis anderer Alkohole und mit einem Restgehalt an saurem Katalysator einzusetzen. Auch hierbei muß der Katalysatorgehalt für die Gesamtkatalysatorkonzentration berücksichtigt werden.

Das entstehende Gemisch wird bei Temperaturen von 10 °C bis 120 °C im Alkylenoxid zur Reaktion gebracht, wobei als Alkylenoxid insbesondere Propylen- und Ethylenoxid einzeln oder nacheinander als Block oder als statistisches Gemisch angelagert werden kann. Die Reaktion kann sowohl drucklos als auch unter Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa durchgeführt werden, wobei in jedem Fall auf eine intensive Vermischung der Startsubstanzen mit dem Alkylenoxid geachtet werden muß. Nach Abschluß der Alkylenoxiddosierung wird das Reaktionsgemisch zur vollständigen Umsetzung mit dem Alkylenoxid einer Nachreaktionszeit unterworfen und überschüssiges Alkylenoxid mittels Destillation entfernt. Der Katalysator kann durch Neutralisation mit basischen Stoffen bzw. mittels Hydrolyse entfernt oder zerstört werden. Leichtflüchtige Bestandteile bzw. vorhandenes Wasser werden destillativ, ggf. gebildete Salze durch Filtration entfernt. Je nach Weiterverarbeitung der entstehenden Polyetheralkohole besteht auch die Möglichkeit, die Katalysatoren im Produkt zu belassen. Das ist ein großer Vorteil dieses Verfahrens. Das erfindungsgemäße Verfahren hat weitere Vorteile. Der Einsatz der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren umgesetzten Startsubstanz ermöglicht die Herstellung spezieller Polyetheralkoholtypen mit unterschiedlichen Funktionalitäten, Molgewichten und Viskositäten. Weiterhin bringt der Einsatz der Katalysatorkombination eine erhebliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Erfindung soll nachstehend an 5 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

#### Ausführungsbeispiel 1

In einen 2 l Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler werden 400 g eines schwefelsauren Kondensationsproduktes auf Basis Butandiol 1,3 mit einer Säurezahl von 0,5 mg KOH/g und 2 g Bortrifluoridethyletherat eingefüllt und untereinander vermischt. Unter intensivem Verrühren werden nacheinander 500 ml Propylenoxid eingetragen, wobei die Temperatur langsam von 20 °C auf 100 °C gesteigert wird. Nach Abschluß der Propylenoxidzufuhr und einer Nachreaktionsphase wird der Polyether zur Entfernung leichtflüchtiger Bestandteile im Vakuum destilliert und hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl = 450 mg KOH/g  
pH-Wert = 5,0

#### Ausführungsbeispiel 2

In einen 2 l Dreihalskolben werden 100 g eines schwefelsauren Kondensationsproduktes auf Basis Butandiol 1,3 mit einer Säurezahl von 2,3 mg KOH/g, 200 g Glycerol und 5 g  $H_3PO_4$  eingefüllt und auf eine Temperatur von 50 °C erwärmt. Es werden langsam 700 ml Propylenoxid eingetropft, und dabei wird die Temperatur von 50 °C auf 110 °C erhöht. Nach Abschluß der Propylenoxidzufuhr und einer Nachreaktion wird der Polyetheralkohol mit basischen Stoffen neutralisiert, im Vakuum destilliert, filtriert und hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl = 506 mg KOH/g  
pH-Wert = 6,8

#### Ausführungsbeispiel 3

In einen 1,5 l Autoklaven werden 100 g eines schwefelsauren Kondensationsproduktes auf Basis Butandiol 1,3 mit einer Säurezahl von 0,9 mg KOH/g und 1 g  $TiCl_4$  eingefüllt und unter Ver-

rühren auf eine Temperatur von 110 °C erwärmt. Unter Beibehalten der Temperatur und Druckanstieg auf Werte von 0,7 MPa werden nacheinander 1000 ml Propylenoxid eindosiert und zur Umsetzung gebracht. Nach einer Nachreaktion und dem Abdestillieren leichtflüchtiger Bestandteile entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl = 50 mg KOH/g

pH-Wert = 4,8

#### Ausführungsbeispiel 4

In einen 1,5 l Autoklaven werden 200 g eines schwefelsauren Kondensationsproduktes auf Basis Butandiol 1,3 mit einer Säurezahl von 0,7 mg KOH/g, 200 g eines schwefelsauren Kondensationsproduktes auf Basis Hexandiol 1,6 mit einer Säurezahl von 0,7 mg KOH/g und 10 g  $\text{FeCl}_3$  eingefüllt und auf eine Temperatur von 100 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 400 ml Ethylenoxid und 400 ml Propylenoxid eindosiert, zur Umsetzung gebracht und nach Abdestillieren leichtflüchtiger Bestandteile entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl = 480 mg KOH/g

pH-Wert = 4,9

#### Ausführungsbeispiel 5

In einen 1,5 l Autoklaven werden 200 g eines schwefelsauren Kondensationsproduktes auf Basis Butandiol 1,3 mit einer Säurezahl von 0,3 mg KOH/g, 200 g Saccharose und 1 g Bortrifluorid-ethyletherat eingefüllt, auf Temperaturen von 100 °C erwärmt, nacheinander werden 800 ml Propylenoxid eindosiert und zur Umsetzung gebracht. Nach Abdestillieren leichtflüchtiger Bestandteile entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl = 470 mg KOH/g

pH-Wert = 5,3

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen auf der Basis von OH-funktionellen Startsubstanzen und ggf. H-funktionellen Koinitiatoren mit Alkylenoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß als OH-funktionelle Startsubstanzen sauer katalysierte Kondensationsprodukte mehrfunktioneller Alkohole verwendet werden, die einen Restgehalt an sauren Katalysatorbestandteilen enthalten und in Abhängigkeit von diesem Restgehalt bei Temperaturen von 10 °C bis 120 °C mit anderen, die kationische Polymerisation fördernden Katalysatoren versetzt und mit Alkylenoxid zur Reaktion gebracht werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren, die die kationische Polymerisation fördern, vorzugsweise katalytisch wirkende Säuren wie  $H_3PO_4$ , Paratoluolsulfonsäure oder Lewis-Säuren wie Bortrifluorethyletherat, Titan-tetrabutylat, Titan-tetrachlorid oder Metallsalze wie Zinn-, Zink-, Aluminium- und Eisensalze verwendet werden, wobei die Metallsalze einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden können.