



PATENTSCHRIFT 142 348

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 142 348 (44) 18.06.80 3(51) C 08 G 65/30
(21) WP C 08 G / 211 634 (22) 19.03.79

(71) siehe (72)

(72) Romanowski, Helmut, Dr. Dipl.-Chem.; Marquardt, Renate,
Dipl.-Chem.; Güttes, Bernd, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Synthesewerk Schwarzheide, Abt. Patente/Lizenzen,
7817 Schwarzheide 1

(54) Verfahren zur Reinigung basischer Polyätheralkohole

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung basischer Polyätheralkohole. Die nach diesem Verfahren gereinigten Polyätheralkohole sind für alle bekannten Verwendungszwecke, hauptsächlich zum Einsatz in Polyurethanen, geeignet. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reinigung von basischen Polyätheralkoholen durch kombinierte Anwendung von Säuren zu entwickeln. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Reinigung der basischen Polyätheralkohole stufenweise bei erhöhten Temperaturen erfolgt, wobei in der 1. Neutralisationsstufe die basischen Polyätheralkohole bis zur Erreichung eines bestimmten pH-Wertes mit einer Säure versetzt und zur vollständigen Neutralisation bis zum Äquivalenzpunkt in der 2. Neutralisationsstufe eine andere Säure verwendet wird, das entstandene Polyätheralkohol-Wasser-Salzgemisch von leichtflüchtigen Verunreinigungen getrennt und die festen Salze abfiltriert werden.



Titel der Erfindung

Verfahren zur Reinigung basischer Polyätheralkohole

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung basischer Polyätheralkohole. Die nach diesem Verfahren gereinigten Polyätheralkohole sind für alle bekannten Verwendungszwecke, hauptsächlich zum Einsatz in Polyurethanen, geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Polyätheralkoholen durch Polymerisation von Alkylenoxiden, das heißt durch Anlagerung dieser Alkylenoxide an Startsubstanzen mit aktiven Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, ist bekannt. Die Umsetzung wird mittels basischer Verbindungen, wie Alkalihydroxid, Erdalkalihydroxid, NH_3 oder Amine katalysiert und bei Temperaturen von 80°C bis 160°C und gegebenenfalls höheren Drücken durchgeführt. Die bei dieser Umsetzung entstehenden Polyätheralkohole enthalten die jeweils zugesetzte Menge Katalysator und müssen für die weitere Verwendung, insbesondere bei der Umsetzung mit Isocyanaten zu Polyurethanen, gereinigt werden. Es werden bereits verschiedene Verfahren angewendet, um die basischen Katalysatorrückstände im Polyätheralkohol zu verringern bzw. zu entfernen. Dazu werden im allgemeinen die basischen Katalysatorrückstände mit anorganischen oder organischen Säuren neutralisiert. Das sich dabei bildende Wasser

und andere leichtflüchtige Verbindungen werden durch Destillation oder Strippen mit Inertgas entfernt, die ausgefallenen Salze werden abfiltriert. Bei der Verwendung von Säuren muß genau bis zum Äquivalenzpunkt neutralisiert werden, um den Gehalt an Restsäuren bzw. die Restbasizitäten minimal zu halten. Da die Bestimmung der genauen Säuremenge, die zur Neutralisation der Katalysatorrückstände verwendet wird, sehr schwierig ist, werden bei den bekannten Verfahren zusätzliche Operationen, wie Arbeiten mit Säureüberschuß und anschließende Rückneutralisation oder Entfernung der Überschußsäure durch chemische Reaktion, notwendig. Nachteile dieser Verfahren sind der Einsatz von zusätzlichen Substanzen, die nicht verlustlos zurückgewonnen werden können und die teilweise unvollständige Neutralisation des basischen Katalysators.

Bei Einsatz mehrbasiger Säuren ist darüberhinaus infolge einer starken Pufferwirkung im Bereich pH-Wert 6 bis 8 die Neutralisation bis zum Äquivalenzpunkt gestört und bei bestimmten Polyätheralkoholtypen nicht durchführbar.

Die Reinigung der durch basische Katalysatoren verunreinigten Polyätheralkohole ist ferner durch den Einsatz von Ionenaustauschern, mit Säuren behandelten Erden oder durch Lösungsmittelgemische möglich. Diese Verfahren sind apparativ sehr aufwendig, zur Realisierung müssen große Mengen an Hilfsstoffen eingesetzt werden und es treten hohe Polyätheralkoholverluste auf.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Reinigung basischer Polyätheralkohole zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reinigung von basischen Polyätheralkoholen durch kombinierte Anwendung von Säuren zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Reinigung der basischen Polyätheralkohole stufenweise bei erhöhten Temperaturen erfolgt. In der 1. Neutralisationsstufe wird der basische Polyätheralkohol unter Stickstoffatmosphäre auf Temperaturen von 60 °C bis 120 °C, vorzugsweise 80 °C bis 100 °C, erwärmt, mit einer Menge von 1 % bis 20 % Wasser intensiv verrührt und Säure bis zum Erreichen eines bestimmten pH-Wertes zugegeben. Die zuzugebende Säuremenge richtet sich nach der Säureart, die in der 1. Neutralisationsstufe eingesetzt wird. Bei Einsatz einer einbasigen Säure wird eine Menge von 40 % bis 90 % der stöchiometrisch zur Neutralisation notwendigen Menge zugemischt, so daß das Polyätheralkohol-Wasser-Salz-Gemisch einen pH-Wert von 7,5 bis 9 hat. Bei Einsatz einer mehrbasigen Säure in der 1. Neutralisationsstufe wird die Säure in einer solchen Menge zugesetzt, daß sich die für eine die Neutralisation störende Pufferwirkung notwendige Kapazität (Salzkonzentration) nicht bilden kann. Das wird durch die Zugabe einer Menge von 10 % bis 60 % erreicht, wobei das Polyäther-Wasser-Salz-Gemisch einen pH-Wert > 8 hat. In der sich anschließenden 2. Neutralisationsstufe wird erfindungsgemäß eine 2. Säure in der für eine vollständige Neutralisation notwendigen Menge dem Polyätheralkohol-Gemisch zugesetzt und bei der oben angegebenen Neutralisationstemperatur intensiv vermischt. Die anzuwendende Säureart richtet sich nach der in der 1. Neutralisationsstufe verwendeten Säure, das heißt, es werden jeweils eine einbasige und eine mehrbasige Säure miteinander gekoppelt. Bei der Kombination einbasige Säure in der ersten Stufe und mehrbasige Säure in der 2. Neutralisationsstufe wird die mehrbasige Säure in einer Menge von 10 % bis 60 % der stöchiometrisch notwendigen Menge zugegeben. Bei dieser Menge wird die für die störende Pufferwirkung notwendige Salzkonzentration nicht erreicht. Bei der Kombination von mehrbasiger Säure in der 1. Stufe wird die einbasige Säure in der 2. Neutralisationsstufe in einer Menge von 40 % bis 90 % der stöchiometrischen Menge zugegeben. Das Polyätheralkohol-Wasser-Salz-Gemisch hat nach Abschluß der 2. Neutralisationsstufe einen pH-Wert von 6,0 bis 7,5 und die Salze der mehrbasigen Säure liegen in ihrer Kon-

zentration unterhalb der für eine störende Pufferwirkung notwendigen Menge vor.

Zur Entfernung des Wassers und anderer leichtflüchtiger Substanzen, wie restlichem Alkylenoxid, wird der Polyätheralkohol durch übliche Trennverfahren wie Vakuumdestillation oder Strippen mit Inertgas bei Temperaturen von 80 °C bis 120 °C solange behandelt bis der Wassergehalt einen Wert kleiner 0,1 % erreicht hat. Die Entfernung des Wassers kann ebenfalls in 2 Stufen erfolgen, wobei bis zu Wassergehalten von 0,5 % bis 1 % getrocknet und das ausfallende Salz abgetrennt wird. Das restliche Wasser wird anschließend in einer oben beschriebenen Weise entfernt.

Die Filtration der ausgefallenen Mischkristalle wird durch Saug- oder Druckfiltration in üblichen, ggf. beheizbaren Filtern durchgeführt. Die Filtration kann durch Filterhilfsmittel unterstützt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Reinigung basischer Polyätheralkohole hat den Vorteil, daß durch die Anwendung der Kombination von ein- und mehrbasigen Säuren die sich aus der Neutralisationsreaktion zwischen den basischen Verunreinigungen und der mehrbasigen Säure bildenden Salzgemische in einer Menge anfallen, die für eine die Neutralisation störende Pufferwirkung im angestrebten pH-Bereich von 6,0 bis 7,5 nicht ausreicht.

Es ist dadurch möglich, die Einstellung des Äquivalenzpunktes bei der Neutralisation exakt zu treffen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich auch Effekte, wie Optimierung der Kristallgestalt, Erhöhung des Anteils an Zwillings- bzw. Viellingskristallen und damit eine Verbesserung der Salzfiltration erzielen.

Die Erfindung soll nachstehend an 3 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

1000 g roher, hochmolekularer Polyätheralkohol auf der Basis

von Äthylenglykol, Propylenoxid und Äthylenoxid, der 3,4 g KOH enthält, werden in einen Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter versehen ist, eingefüllt und mittels Heizbad auf 100 °C erhitzt. Danach werden 3,8 g H_3PO_4 (80%ig) und 25 g H_2O vermischt und portionsweise über den Tropftrichter eindosiert. Das nun vorliegende Gemisch wird bei 100 °C 1 Stunde verrührt und hat einen pH-Wert von 8,2 (pH-Wert der wäßrigen methanolischen Lösung). Anschließend werden 1,8 g HCl zugetropft und unter gleichen Bedingungen mit dem Polyätheralkohol-, Wasser-, Salzgemisch verrührt. Zur Entfernung des Wassers, des restlichen Äthylenoxids und anderer flüchtiger Verbindungen wird der Polyätheralkohol bei einer Temperatur von 110 °C und einem Druck von 10 Torr 5 Stunden destilliert und die sich abscheidenden festen Salze werden abfiltriert. Der entstandene Polyätheralkohol hat folgende Kennzahlen:

Säurezahl: < 0.05 mg KOH/g

Kaliumgehalt: < 1 ppm

pH-Wert: 6,8

Ausführungsbeispiel 2

Ein 2 Liter-Autoklav wird mit 300 g Glycerin und 3 g fester KOH gefüllt, mit Stickstoff gespült und auf 120 °C erhitzt. Es werden nacheinander 300 g Propylenoxid und 700 g Äthylenoxid eindosiert und bei o. g. Temperatur mit dem Startgemisch verrührt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Stickstoff gespült, das Reaktionsgemisch auf 80 °C abgekühlt und in einen Mehrhalskolben gefüllt. In den rohen, alkalischen Polyätheralkohol werden 120 g H_2O und 4,42 g wäßrige HCl eingebracht. Das Polyätheralkohol-, Wasser-, Säuregemisch wird bei einer Temperatur von 80 °C 2 Stunden intensiv vermischt. Der pH-Wert beträgt 8,8. Anschließend werden 2,4 g H_3PO_4 in den Kolben eingebracht und das Gemisch 1 Stunde verrührt. Zur Entfernung von Wasser und anderer leichtflüchtiger Verunreinigungen wird das Polyätheralkohol-, Wasser-, Salzgemisch mit Stickstoff gestrippt bis der Wassergehalt einen Wert $\leq 0,1$ % hat. Die sich dabei bildenden festen Salze werden abfiltriert.

Der entstandene Polyätheralkohol hat folgende Kennzahlen:

Säurezahl:	0,042 mg KOH/g
Kaliumgehalt:	2 ppm
pH-Wert:	6,5

Ausführungsbeispiel 3

1000 g eines Polyätheralkohols, der auf der Basis von Saccharose, Glycerin und Propylenoxid hergestellt wurde, ein Molekulargewicht von 900 hat und 2,8 g NaOH enthält, werden in einen Dreihalskolben gefüllt und mittels Heizbad auf 80 °C erwärmt. Es werden 50 g H₂O zugesetzt und mit dem Polyätheralkohol vermischt. Anschließend werden 3,1 g Essigsäure (100%ig) innerhalb von 0,5 h portionsweise eingebracht und intensiv mit dem Polyätheralkohol vermischt, der pH-Wert der Mischung beträgt dann 9,0. Bis zur Erreichung der vollständigen Neutralisation werden 2,1 g H₃PO₄ zugesetzt und eine Stunde bei einer Temperatur von 80 °C verrührt. Nach Entfernung des Wassers und anderer leichtflüchtiger Verunreinigungen durch Vakuumdestillation und Filtration der festen Salze entsteht ein Polyätheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Säurezahl:	0,04 mg KOH/g
Kaliumgehalt:	< 1 ppm
pH-Wert:	7,1

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Reinigung basischer Polyätheralkohole durch Neutralisation, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigung der basischen Polyätheralkohole stufenweise bei erhöhten Temperaturen erfolgt, wobei in der 1. Neutralisationsstufe die basischen Polyätheralkohole, die ggf. mit einem geringen Teil Wasser vermischt werden, bis zur Erreichung eines bestimmten pH-Wertes mit einer Säure versetzt und zur vollständigen Neutralisation bis zum Äquivalenzpunkt in der 2. Neutralisationsstufe eine andere Säure verwendet wird, das entstandene Polyätheralkohol-Wasser-Salzgemisch von leichtflüchtigen Verunreinigungen getrennt und die festen Salze abfiltriert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Säuren jeweils eine einbasige und eine mehrbasige anorganische oder organische Säure verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrbasige Säure sowohl in der 1. als auch in Kombination in der 2. Neutralisationsstufe in einer Menge von 10 % bis 60 % der stöchiometrischen Menge und die einbasige Säure sowohl in der 1. als auch in Kombination in der 2. Neutralisationsstufe in einer Menge von 40 % bis 90 % der stöchiometrischen Menge eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturen in beiden Neutralisationsstufen im Bereich von 60 °C bis 120 °C, vorzugsweise 80 °C bis 100 °C, liegen.