



(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 254 390 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 08 G 65/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 297 370 0

(22) 10.12.86

(44) 24.02.88

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide, Schwarzheide, 7817, DD

(72) Marquardt, Renate, Dipl.-Chem.; Meyer, Bärbel; Güttes, Bernd, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Aminpolyetheralkoholen

(55) Aminpolyetheralkohole, Polyurethanhartschäume, Startsubstanzmischung, Alkylenoxide, Vermeidung von Strukturveränderungen, Alkylenoxidanlagerung, Nebenreaktion, aromatisches Amingemisch, Formaldehyd

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminpolyetheralkoholen, die hauptsächlich für die Herstellung starrer Polyurethan-Schäume geeignet sind. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Aminpolyetheralkoholen durch basisch katalysierte Umsetzung einer Startsubstanzmischung mit Alkylenoxiden unter Vermeidung von Strukturveränderungen während der Alkylenoxidanlagerung und weitgehender Unterdrückung von funktionalitätsschädigenden Nebenreaktionen bei Einsatz eines Umsetzungsproduktgemisches zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Startsubstanzmischung ein Umsetzungsproduktgemisch aus der Kondensationsreaktion eines aromatischen Amingemisches mit Formaldehyd eingesetzt wird.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Zur PS Nr. 254390.....

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Patent aufrechterhalten nach § 12 Abs. 3 ErstrG)



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **254 390 A1**

4(51) C 08 G 65/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 G / 297 370 0	(22)	10.12.86	(44)	24.02.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

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

(54) Verfahren zur Herstellung von Aminpolyetheralkoholen

(55) Aminpolyetheralkohole, Polyurethanhartschäume, Startsubstanzmischung, Alkylenoxide, Vermeidung von Strukturveränderungen, Alkylenoxidanlagerung, Nebenreaktion, aromatisches Amingemisch, Formaldehyd

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminpolyetheralkoholen, die hauptsächlich für die Herstellung starrer Polyurethan-Schäume geeignet sind. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Aminpolyetheralkoholen durch basisch katalysierte Umsetzung einer Startsubstanzmischung mit Alkylenoxiden unter Vermeidung von Strukturveränderungen während der Alkylenoxidanlagerung und weitgehender Unterdrückung von funktionalitätsschädigenden Nebenreaktionen bei Einsatz eines Umsetzungsproduktgemisches zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Startsubstanzmischung ein Umsetzungsproduktgemisch aus der Kondensationsreaktion eines aromatischen Amingemisches mit Formaldehyd eingesetzt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Aminpolyetheralkoholen durch basisch katalysierte Umsetzung von Alkylenoxiden, insbesondere Propylenoxid und/oder Ethylenoxid, bei Temperaturen von 80 bis 120°C und Drücken von 0,1 bis 1,0 MPa mit einer Startsubstanzmischung, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Startsubstanzmischung ein Umsetzungsproduktgemisch aus der Kondensationsreaktion eines aromatischen Amingemisches mit Formaldehyd eingesetzt wird, gegebenenfalls H-funktionelle Koinitiatoren zugesetzt werden und nach Zusatz einer mit den vorhandenen Restgehalten an katalytisch wirksamen Kondensationsnebenprodukten kombiniert abgestimmten Katalysatormenge mit Alkylenoxiden umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als aromatisches Amingemisch Anilin im Gemisch mit Cyclohexylamin, Cyclohexanol, aliphatischem Alkohol, verschiedenen Anilinderivaten, Cycloaliphaten, Nitroverbindungen und weiteren Aminen der Diphenylmethanreihe eingesetzt, mit Formalin umgesetzt und das Kondensationsproduktgemisch verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als H-funktionelle Koinitiatoren di- oder höherfunktionelle aliphatische oder aromatische Alkohole, wie Ethylenglykol oder Glycerol oder aliphatische beziehungsweise aromatische Amine oder Aminoalkohole eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminpolyetheralkoholen, die hauptsächlich für die Herstellung starrer Polyurethan-Schäume geeignet sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung von Aminpolyetheralkoholen durch Umsetzung von Aminen, insbesondere aliphatischen und/oder aromatischen Aminen mit Alkylenoxiden ist seit langem bekannt. Dabei werden zur Variation der Polyetheralkoholeigenschaften beziehungsweise des Einsatzgebietes die verschiedensten Amine einzeln oder als Gemisch untereinander beziehungsweise im Gemisch mit OH-funktionellen Koinitiatoren eingesetzt, und nach anionischem Mechanismus unter Einsatz von basischen Katalysatoren mit Propylenoxid und/oder Ethylenoxid zum Polyetheralkohol umgesetzt. Zur Herstellung von besonders hochwertigen Polyetheralkoholen werden unter anderem gemäß DE-AS 1 151 938, DE-PS 1 170 628, USP 3 094 434, Brit. P. 1 311 095 und DD 207 307 vor allem aromatische Amine wie Anilin, Methylendianilin, Toluylendiamin oder deren Derivate beziehungsweise Amingemische aus der sauren Kondensation von Anilin mit Formaldehyd mit verschiedenen Methylendianilinderivaten eingesetzt. In DD 214 620 und DD 232 714 sind auch Verfahren bekannt, bei denen sogenannte Abfallanilingemische aus aromatischen und cycloaliphatischen Aminen und cycloaliphatischen und aliphatischen Alkoholen eingesetzt und zum Polyetheralkohol umgesetzt werden.

Die im Stand der Technik bekannten aromatisch-aminischen Startsubstanzen werden einzeln, als Gemisch untereinander oder im Gemisch mit weiteren, insbesondere aliphatischen Aminen beziehungsweise Alkoholen eingesetzt und bei Temperaturen von 80 bis 120°C und normalem beziehungsweise erhöhtem Reaktionsdruck mit Alkylenoxid zum Polyetheralkohol umgesetzt. Die bisher bekannten Verfahren haben mehrere Nachteile. Beim Einsatz von reinen aromatischen Aminen lassen sich nur Polyetheralkohole mit sehr eng begrenztem Kennzahlenniveau herstellen. Beim Einsatz von Startsubstanzzgemischen überlagern sich oft mehrere Reaktionen, und insbesondere beim Einsatz der Abfallanilingemische beziehungsweise der Amingemische aus der sauren Kondensation von Anilin mit Formaldehyd entsteht ein Polyethergemisch mit oftmals erheblichen Eigenschaftsschwankungen und so sind nicht einmal solche wichtigen Kennzahlen wie die Hydroxylzahl reproduzierbar zu gestalten.

Infolge ablaufender Reaktionen zur Molekulumwandlung während der Alkoxylierung kommt es zu ständigen Funktionalitätsänderungen und damit unter anderem zu den genannten Kennzahlenschwankungen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur optimalen Verwertung von Kondensationsprodukten aromatischer Amingemische mit Formaldehyd zur Herstellung von Aminpolyetheralkoholen in hoher Raum/Zeitausbeute zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Aminpolyetheralkoholen durch basisch katalysierte Umsetzung einer Startsubstanzmischung mit Alkylenoxiden unter Vermeidung von Strukturveränderungen während der Alkylenoxidanlagerung und weitgehender Unterdrückung von funktionalitätsschädigenden Nebenreaktionen bei Einsatz eines Umsetzungsproduktgemisches zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Startsubstanzmischung ein Umsetzungsproduktgemisch aus der Kondensationsreaktion eines aromatischen Amingemisches mit Formaldehyd eingesetzt wird. Als aromatisches Amingemisch wird Anilin im Gemisch mit Cyclohexylamin, Cyclohexanol, aliphatischem Alkohol, verschiedenen Anilinderivaten, Cycloaliphaten, Nitroverbindungen und weiteren Aminen der Diphenylmethanreihe mit Formaldehyd umgesetzt und das entstehende Produktgemisch zur Umsetzung mit Alkylenoxid, insbesondere Propylenoxid und/oder Ethylenoxid, vorgelegt. Das Kondensationsproduktgemisch wird allein oder im Beisein von H-funktionellen Koinitiatoren verwendet. Als H-funktionelle Koinitiatoren werden di- und/oder höherfunktionelle aliphatische oder aromatische Alkohole, wie Ethylenglykol oder Glycerol oder aliphatische oder aromatische Amine oder Aminoalkohole eingesetzt und je nach dem vorliegenden Umsetzungsgrad des Kondensationsgemisches aus aromatischem Amingemisch mit Formaldehyd, beziehungsweise nach dem Modifizierungsgrad wird entweder ein dünnflüssiger oder ein höherviskoser Koinitiator zugesetzt. Das Startsubstanzgemisch wird in einen Autoklaven beziehungsweise analogen Synthesereaktor gefüllt, auf Temperaturen von 80°C bis 120°C erhitzt und nach Inertisierung in einem Druckbereich von 0,1 bis 1,0MPa mit Alkylenoxiden, insbesondere Propylenoxid und/oder Ethylenoxid, umgesetzt. Das Alkylenoxid wird kontinuierlich eindosiert und Propylenoxid und/oder Ethylenoxid blockweise oder in statistischer Anordnung eingebaut. Die Umsetzung des Startsubstanzgemisches mit Alkylenoxid wird durch eine Kombinationskatalyse aus vorhandenen Restgehalten an katalytisch wirksamen Kondensationsnebenprodukten und der zuzusetzenden Katalysatormenge katalysiert, wobei die gesamte Menge des kombinierten Katalysators aus Kondensationsnebenproduktrestgehalten und zugesetzten basischen Katalysatoren, berechnet als Kaliumhydroxidmenge, im Bereich von 0,05% bis 0,35% Kaliumhydroxid im Fertigpolyether liegt. Der Katalysator wird einmalig zum Startsubstanzgemisch oder mehrmalig entlang der Reaktion, insbesondere an technologisch bedingten Reaktionsstufen, zugesetzt, und es werden übliche basische Substanzen wie Alkali- oder Erdalkalihydroxide, insbesondere Kaliumhydroxid, verwendet. Nach der Alkylenoxid-Dosierung wird das Reaktionsgemisch zur Stabilisierung der Alkylenoxidumsetzung bei Temperaturen um 110°C einer Nachreaktion unterzogen und anschließend wie üblich durch Neutralisation mit Säure, durch Vakuumdestillation zur Wasserentfernung und Filtration zur Salzabtrennung vom zugesetzten Katalysator gereinigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat mehrere Vorteile. Durch den Einsatz des Kondensationsgemisches aus aromatischem Amingemisch und Formaldehyd ist eine Polyetheralkoholherstellung unter Vermeidung von Struktur- beziehungsweise Funktionalitätsveränderungen während der Alkoxylierung möglich. Damit können Polyetheralkohole mit bestimmten Kennzahlen wie Hydroxylzahl und Viskosität reproduzierbar hergestellt werden. Es werden auch die für die Umsetzung derartiger aromatischer Amingemische üblichen Nebenreaktionen unter Alkylenoxidverbrauch vermieden und damit Polyetheralkohole mit enger Molgewichtsverteilung hergestellt. Die Umsetzung verläuft in hoher Raum/Zeitausbeute und ist im gesamten Reaktionsverlauf homogen.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

In einen 2l-Autoklaven mit Thermostatenheizung, Rührer, Temperatur- und Druckmessung sowie einer Dosiervorrichtung werden 300g eines hochviskosen Kondensationsproduktgemisches aus der Kondensation eines Gemisches von 76% Anilin, 3,2% Cyclohexylamin, 11,5% Cyclohexanol, 8% Ethanol, 0,2% N-Methylanilin, 0,1% Cyclohexanon und 1% Amine der Diphenylmethanreihe mit Formaldehyd, 50g Glycerol und 1g festes Kaliumhydroxid eingefüllt, mit Stickstoff inertisiert und anschließend auf eine Temperatur von 110°C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden innerhalb von 2 Stunden 800ml Propylenoxid eindosiert und mit dem Reaktionsgemisch intensiv verrührt. Nach dem Dosierende wird eine Nachreaktionsphase angeschlossen und der Rohpolyether üblicherweise durch Neutralisation mit Säure, durch Vakuumdestillation und Filtration gereinigt. Der entstandene Fertigpolyether ist ökonomisch optimal herstellbar, hat ein gutes Mischungsvermögen in der A-Komponente und im PU-System und folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl: 490mg KOH/g
pH-Wert: 9,8
Viskosität bei 25°C: 3400mPas

Ausführungsbeispiel 2

In einen 1,5l-Autoklaven werden nacheinander 200g eines dünnflüssigen Kondensationsproduktgemisches aus der Kondensation eines Gemisches aus 70% Anilin, 26% Cyclohexylamin, 3% Cyclohexanol, 0,4N-Ethylanilin und 0,6% Amine der Diphenylmethanreihe mit Formaldehyd, 100g Toluylendiamin und 1g festes Kaliumhydroxid eingefüllt, mit Stickstoff inertisiert und auf eine Temperatur von 115°C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur werden nacheinander 750ml Propylenoxid eindosiert und unter intensivem Vermischen zur Umsetzung gebracht. Nach dem Ende der Alkylenoxiddosierung wird eine Nachreaktion angeschlossen und der entstandene Rohpolyether üblicherweise gereinigt. Der Fertigpolyether ist gut mischbar, hat eine gute Anfangsreaktivität und folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl: 440mg KOH/g
pH-Wert: 10,2
Viskosität bei 25°C: 7800mPas

Ausführungsbeispiel 3

In einen 1,5l-Autoklaven werden ein Gemisch aus 400g eines Kondensationsproduktes aus der Kondensation eines Gemisches aus 35,5% Anilin, 45% Cyclohexylamin, 15% Cyclohexanol, 1,5% N-Methyl- und 1,5% N-Ethylanilin, 0,5% Methanol, 0,5% Cyclohexanon und 0,5% Diaminodiphenylmethan mit Formaldehyd und 3g festes Kaliumhydroxid eingefüllt, mit Stickstoff inertisiert und auf eine Temperatur von 100°C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur werden nacheinander 850 ml Propylenoxid eindosiert und durch intensives Vermischen zur Umsetzung gebracht. Nach dem Ende der Alkylenoxiddosierung wird eine Nachreaktion angeschlossen und der Rohpolyester einer üblichen Reinigung unterworfen. Der entstandene Fertigpolyether hat ein gutes Löslichkeits- und Mischungsverhalten und folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl: 460 mg KOH/g
pH-Wert: 9,7
Viskosität bei 25°C: 9900 mPas
