



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 288 507 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 G 66/28

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 08 G / 329 854 7	(22)	22.06.89	(45)	04.04.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Abendroth, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Döring, Eva, Dipl.-Chem.; Richter, Hans-Joachim, Dipl.-Chem.; Rosipal, Bruno; Reichstein, Heinz; Steer, Gudrun, DE				
(73)	Buna AG, O - 4212 Schkopau, DE				

(54) Druckloses zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Polyoxypropylenen mit hohen Molgewichten

(55) Polyoxypropylen, hochmolekular; Oxpropylierung, zweistufig; Oxpropylierung, drucklos; Alkalilauge, wäßrig; Zwischenentwässerung; Alkalizahl; Startkomponente; Hydroxylzahl; Diol; Wassergehalt

(57) Bei der drucklosen zweistufigen Synthese von hochmolekularen Polyoxypropylenen werden zur Vermeidung von Zwischenentwässerungen und unter Umgehung des Einsatzes von definierten Diolen als Startkomponenten in einer ersten Oxpropylierungsstufe ein niedermolekulares Polyoxypropylen mit einer Hydroxylzahl, die das 2- bis 6fache der Hydroxylzahl des Endproduktes beträgt, und wäßrige Alkalilauge, mit der das Reaktionsgemisch auf eine Alkalizahl von 45 bis 55 mg KOH/g und einen Wassergehalt von 3 bis 3,5% eingestellt wird, mit Propylenoxid so lange umgesetzt, bis die Hydroxylzahl wieder das 2- bis 6fache der Hydroxylzahl des Endproduktes erreicht hat. Nach Aktivierung durch erneute Zugabe von wäßriger Alkalilauge auf einen Alkalizahlbereich von 30 bis 40 mg KOH/g und einen Wassergehalt von 2 bis 2,6% wird in einer zweiten Stufe mit Propylenoxid bis zum Endprodukt oxpropyliert.

Patentanspruch:

Druckloses zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Polyoxypropylen der allgemeinen Formel $\text{HO}(\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O})_n\text{H}$, in der n eine ganze Zahl von 28 bis 60 bedeutet, durch alkalisch katalysierte Oxpropylierung bei Temperaturen von 110°C bis 140°C, bei der in einer ersten Stufe die Oxpropylierung zu Produkten mit niedrigeren Molgewichten als denen der Zielprodukte erfolgt und in einer zweiten Stufe mit Nachkatalysierung mit Alkalilauge die Oxpropylierung zum Endprodukt weitergeführt wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß in der ersten Propoxylierungsstufe ein niedermolekulares bifunktionelles Polyoxypropylen mit einer Hydroxylzahl, die das 2- bis 6fache der Hydroxylzahl des Endproduktes beträgt, und wäßrige Alkalilauge, in einer Menge, daß eine Alkalizahl von 45 bis 55 mg KOH/g und ein Wassergehalt von 3 bis 3,5% in Masseanteilen resultiert, mit Propylenoxid so lange umgesetzt werden, bis die Hydroxylzahl wieder das 2- bis 6fache der Hydroxylzahl des Endproduktes erreicht hat, und daß nach erneuter Zugabe von wäßriger Alkalilauge auf einen Alkalizahlbereich von 30 bis 40 mg KOH/g und einen Wassergehalt von 2 bis 2,6% in der zweiten Oxpropylierungsstufe mit Propylenoxid zum Endprodukt umgesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxypropylenen für den Einsatz als hydrophobe Bestandteile in nichtionogenen Tensiden wie blockcopolymeren Polyoxypropylenpolyoxyethylene.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung von Polyoxypropylenen als Grundkörper für blockcopolymeren nichtionogenen Tenside ist seit langem bekannt (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Bd. 14, S. 49-53). Die Oxpropylierungsreaktion wird üblicherweise bei 100°C bis 160°C unter Überdruck durchgeführt. Sie erfolgt unter fortlaufender Einleitung von Propylenoxid in einen Autoclaven, der eine gewisse Menge einer zweiwertigen Startkomponente und Katalysator, wie Wasser und Alkalihydroxid, Propylenglykol und Alkalipropylenglykolat oder Polypropylenglykol und Alkalipolypropylenglykolat enthält (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Bd. 14, S. 396; 4. Auflage, Bd. 11, 19, 22).

Damit die Oxpropylierungsreaktion mit ausreichender Geschwindigkeit abläuft, wird eine untere Grenze der Reaktionstemperatur von etwa 100°C nicht unterschritten. Eine obere Grenze der Reaktionstemperatur resultiert aus der Umlagerung von Propylenoxid in Allylalkohol, einer Reaktion, die in Konkurrenz zur Propylenoxidaddition abläuft und deren Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur gegenüber der Addition schneller wächst (Ullmann, 3. Auflage, Bd. 14, S. 50).

Um die Oxpropylierung mit genügender Geschwindigkeit ablaufen zu lassen, muß eine Mindestkatalysatorkonzentration entsprechend einer Alkalizahl von etwa 3 mg KOH/g aufrechterhalten werden, die auch am Ende der Oxpropylierungsreaktion noch vorhanden sein muß. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Katalysatorkonzentration mit der Zunahme des Volumens der Reaktionsmasse während der Oxpropylierung abnimmt. Somit ist die Anfangskonzentration des Katalysators in der Startkomponente vom Zuwachs des Reaktionsvolumens während der Propylenoxidaddition abhängig und erhöht sich mit dem Quotienten aus dem Molgewicht des Endproduktes und dem der verwendeten Startkomponente.

Der Katalysatorgehalt wird nach hohen Konzentrationen hin sowohl durch reaktionstechnische als auch durch chemische Gesichtspunkte begrenzt.

Überhöhte Katalysatorkonzentrationen in der Startkomponente führen zu hochviskosen Gemischen, die sich nur noch schwer umwälzen lassen. In ihnen ist Propylenoxid nur noch in geringem Maße löslich und die Oxpropylierungsreaktion setzt erst nach längerer Induktionsperiode ein.

Ein wesentlicher Umstand, den Katalysatorgehalt im Reaktionsgemisch auf niedere Konzentrationen zu begrenzen, ist die von ihm ausgelöste starke Beschleunigung der Umlagerung des Propylenoxids in Allylalkohol, die nicht nur durch steigende Temperatur gegenüber der Addition begünstigt wird. Allylalkohol ist sehr reaktionsfähig und reagiert mit Propylenoxid sofort zu monofunktionellen Polyoxypropylenen weiter (Acta Polymerica 32, [1987], S. 55-57). Die Bildung der Allylpolyoxypropylene läßt sich analytisch durch die Bestimmung der Doppelbindung über die Jodzahl und die Hydroxylzahl des Reaktionsgemisches, die erhöhte Werte zeigt, nachweisen. Die Bildung dieser Konkurrenzprodukte ist auch die Ursache dafür, daß das erreichbare mittlere Molgewicht des Polyoxypropylens unter diesen bekannten technischen Bedingungen auf etwa 3500 begrenzt ist.

Mit Wasser als Startkomponente werden Propylenglykol und seine nächst höheren Glieder, das Di- und Tripropylenglykol hergestellt (Ullmann, 3. Auflage, Bd. 14, S. 393). Dazu werden Temperaturen von 160°C und entsprechend dem hohen Dampfdruck des Wassers notwendigerweise Drücke von 10 bis 20 bar angewendet (Ullmann, 3. Auflage, Bd. 3, S. 138). Die Herstellung höherer Polyoxypropylene erfolgt durch Umsetzung von Propylenglykolen bzw. oligomeren Oxypropylenen mit Propylenoxid in Gegenwart der entsprechenden Alkaliglykolate unter Ausschluß von Wasser bei Drücken zwischen 1 bis 5 bar (Ullmann, 3. Auflage, Bd. 14, S. 49).

Nach Ullmann, 4. Auflage, Bd. 19, S. 32-34 wird der Prozeß zur Herstellung von Polyoxypropylenen mit hoher Einheitlichkeit und höheren Molgewichten chargenweise in mehreren Verfahrensstufen wie folgt durchgeführt:

- Vermischen der Startkomponente und des Katalysators, bevorzugt mit Kaliumhydroxid in einer Konzentration von 0,1 bis 1% des Gesamtansatzes in Masseanteilen.
- Alkoholatbildung unter Abdestillieren sämtlichen Wassers, einschließlich des Reaktionswassers, das bei der Bildung des Kaliumglykolates entsteht.

- Polyaddition durch kontinuierliche Zugabe des Propylenoxids bei Temperaturen von 80°C bis 150°C und einem Überdruck von 0,1 bis 8 bar.
- Neutralisation.
- Reinigung.

Zur Verbesserung der reaktionstechnischen Parameter wie Viskosität und Pumpfähigkeit des Reaktionsgemisches, Löslichkeit des Propylenoxids, Reaktionsgeschwindigkeit und Wärmeabführung, wird bei der Herstellung der Polyoxypropylenen mit höheren Molgewichten nach dem EP 0047371 am Anfang nur mit einem Teil der notwendigen Menge Alkalihydroxid und nach Erreichen eines Zwischenmolekulargewichtes mit dem Rest nachkatalysiert. In einem anderen Fall wird zur Herstellung von Polyoxypropylenen mit einem Molgewicht von 3000 und niedriger Jodzahl, das als Vorpolymerisat für die weitere Umsetzung mit Ethylenoxid Verwendung findet, nach der DE-OS 3030737 bei der Oxpropylierung zweimal, bei Molgewichten von 1000 und 2000, nachkatalysiert, wobei jeweils nach der Zugabe von konzentrierter Kalilauge als Katalysator bei 120°C unter Vakuum gründlich entwässert und erst danach die Oxpropylierung unter Druck bis maximal 7 bar und bei Temperaturen von 90°C bis 150°C fortgesetzt wird.

Dadurch, daß die Katalysatormenge, die für eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit am Ende der Oxpropylierung notwendig ist, nicht auf einmal, sondern in Anteilen stufenweise zugegeben wird, werden hohe Katalysatorkonzentrationen mit ihrer nachteiligen Wirkung während der Oxpropylierung vermieden. Es ist aber sehr nachteilig für den Prozeßablauf, daß durch die Nachkatalyse des mengenmäßig stark angewachsenen Reaktionsgemisches die Oxpropylierung zweimal unterbrochen wird, um in sehr zeit- und energieaufwendigen Zwischenschritten das dabei eingebrachte und chemisch gebildete Wasser vollständig wieder zu entfernen und das dabei entmonomerisierte Reaktionsgemisch erneut mit Propylenoxid zur Reaktion zu bringen. Ein weiterer Nachteil ist die Beschränkung auf die Anwendung von Überdruck bei der Oxpropylierung. Das erfordert eine aufwendige Apparatur und auf Grund des erhöhten Monomereingehaltes im Reaktionsgemisch einen höheren Zeit- und Energieaufwand für die Durchführung der Nachkatalyse.

Um eine Induktionsperiode am Anfang der Oxpropylierung zu vermeiden, wird nach den DD 158706 und 160546 bei der Oxpropylierung von Glycerol in Gegenwart von Monokaliumglycerolat mit einem Glyceroladdukt mit 7 Oxpropyleneinheiten verdünnt, bevor es zum Endmolgewicht von 3000 mit Propylenoxid unter Druck umgesetzt wird. Dabei wird ein Endprodukt mit guter Einheitlichkeit in der Molgewichtsverteilung erhalten. Nachteilig ist, daß unter vollkommenem Wasserausschluß und unter Druck oxpropyliert wird. Als Katalysator wird teures Monokaliumglycerolat verwendet, das in einer getrennten Operation, z. B. aus Glycerol und Kaliumhydroxid, hergestellt wird.

Ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxypropylenen, das ohne eine Nachkatalyse auskommt, ist in der DE-OS 2214354 beschrieben. Danach wird eine gewisse Menge Endprodukt mit der notwendigen Menge Kaliumhydroxid als Katalysator in einem Druckreaktor vorgelegt und bei Reaktionstemperatur die Startkomponente Triethylenglykol gemeinsam mit der äquivalenten Menge Propylenoxid im Verlauf eines bestimmten Zeitraumes unter Druck zugeführt. Die Reaktionszeiten sind herabgesetzt und die Endprodukte unterscheiden sich in ihren Kennziffern nicht von den nach herkömmlichen Verfahren hergestellten.

Nachteile dieses Verfahrens sind der hohe technische Aufwand, die Anwendung höherer Drücke, der Ausschluß von Wasser und die Verwendung von Glykolen als definierte Startkomponenten. Dabei wird mit einer komplizierten Dosiervorrichtung gearbeitet, welche die Ausgangsstoffe unter Druck in einem präzise einzuhaltenden Mengenverhältnis zueinander mit einer Geschwindigkeit in den Reaktor einbringt, die der Umsatzgeschwindigkeit im Reaktor angemessen sein muß.

Zur Vermeidung der Nebenproduktbildung und zur Verbesserung der Molgewichtsverteilung bei der Polyoxypropylenherstellung wird nach der DE-OS 3142041 ein Gemisch von Kalium- und Natriumalkoholat als Katalysator verwendet, nach der DE-OS 2539108 wird ein Zusatz von Glycid zu den alkalischen Katalysatoren empfohlen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Oxpropylierung unter Druck bei vollständigem Wasserausschluß. Als Katalysator wird teures Natrium- und Kaliumalkoholat oder zusätzlich Glycid verwendet, wobei die Alkoholate in getrennten Operationen hergestellt werden. Zur Vermeidung hoher Alkalikonzentrationen kann bei der Herstellung von Polyoxypropylenen mit hohen Molgewichten auf eine Zwischenkatalyse und Unterbrechung der Oxpropylierungsreaktion nicht verzichtet werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, bei der Synthese von hochmolekularen Polyoxypropylenen den Aufwand hinsichtlich Zeit, Energie und Inertgas für Zwischenentwässerungen zu vermeiden und den Einsatz von definierten Diolen als Startkomponenten zu umgehen. Die Reaktion soll in drucklosen Reaktoren unter Vermeidung der mit der Drucksynthese notwendigen technischen Aufwendungen möglich sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein druckloses zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Polyoxypropylenen der allgemeinen Formel $\text{HO}(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n\text{H}$, in der n eine ganze Zahl von 28 bis 60 bedeutet, durch alkalisch katalysierte Oxpropylierung bei Temperaturen von 110°C bis 140°C zu entwickeln, bei der in einer ersten Stufe die Oxpropylierung zu Produkten mit niedrigeren Molgewichten als denen der Zielprodukte erfolgt, in einer zweiten Stufe mit Nachkatalysierung mit Alkalilauge die Oxpropylierung zum Endprodukt weitergeführt wird und Endprodukte erhalten werden, die eine ähnlich enge Molekulargewichtsverteilung und ähnlich geringen Anteil an monofunktionellen Nebenprodukten wie nach herkömmlichen Verfahren herstellbar sind, aufweisen. Bei der drucklosen Synthese soll die Entgasungsoperation, die zur Entwässerung der Reaktionsmasse in der 1. bzw. 2. Stufe der Oxpropylierung für herkömmliche Verfahren erforderlich ist, eingespart werden. Das Verfahren soll als cyclisch regenerativer Prozeß durchgeführt werden können, dem als Ausgangsstoffe ausschließlich wäßrige Alkalilauge und Propylenoxid zugeführt werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in einer ersten Oxpropylierungsstufe ein niedermolekulares Polyoxypropylen mit einer Hydroxylzahl, die das 2- bis 6fache der Hydroxylzahl des Endproduktes beträgt, und wäßrige

Alkalilauge, mit der das Reaktionsgemisch auf eine Alkalizahl von 45 bis 55 mg KOH/g und einen Wassergehalt von 3 bis 3,5% in Masseanteilen eingestellt wird, mit Propylenoxid zu einem niedermolekularen Polyoxypropylen umgesetzt wird, bis die Hydroxylzahl wieder das 2- bis 6fache der Hydroxylzahl des Endproduktes erreicht hat, und daß nach Aktivierung durch erneute Zugabe von wäßriger Alkalilauge auf einen Alkalizahlbereich von 30 bis 40 mg KOH/g und einen Wassergehalt von 2 bis 6% in einer zweiten Oxpropylierungsstufe in bekannter Weise mit Propylenoxid zum Endprodukt umgesetzt wird.

Bei der Oxpropylierung des Gemisches aus niedermolekularem Polyoxypropylen und wäßriger Alkalilauge reagiert das Wasser und das Alkalihydroxid stufenweise unter Bildung von Propylenglykol und -glykolat zu höheren oligomeren Oxpropylenen, so daß sich im Reaktionsgemisch anfänglich auf Grund der Bildung neuer glykolischer Hydroxylgruppen eine Hydroxylzahl einstellt, die wesentlich größer ist, als die des eingesetzten niedermolekularen Polyoxypropylens. Im Verlauf der Oxpropylierung wird die Hydroxylzahl des Reaktionsgemisches ständig kleiner. Die Oxpropylierung wird so lange fortgesetzt, bis die Hydroxylzahl erreicht ist, welche der des eingesetzten niedermolekularen Polyoxypropylens entspricht, d. h. bis sie auf den 2- bis 6fachen Wert der Hydroxylzahl des Endproduktes gefallen ist.

Für die Herstellung des Polyoxypropylens mit hohem Molgewicht wird das niedermolekulare Polyoxypropylen aus der ersten Reaktionsstufe erneut mit wäßriger Alkalilauge aktiviert und in der zweiten Reaktionsstufe mit Propylenoxid umgesetzt, bis die Hydroxylzahl des Endproduktes erreicht ist.

Für den Prozeßablauf ist es vorteilhaft, das niedermolekulare Polyoxypropylen zu regenerieren, was in der Weise erfolgt, daß eine Restmenge des aktivierten niedermolekularen Polyoxypropylens der ersten Oxpropylierungsstufe zurückbehalten, mit wäßriger Alkalilauge auf einen Alkalizahlbereich von 45 bis 55 mg KOH/g und den Wassergehalt von 3 bis 3,5% eingestellt und mit Propylenoxid umgesetzt wird, bis die Hydroxylzahl wieder erreicht ist, welche der des eingesetzten niedermolekularen Polyoxypropylens entspricht. Anschließend erfolgt die neue Aktivierung des niedermolekularen Polyoxypropylens mit wäßriger Alkalilauge als Vorbereitung für die Oxpropylierung in der zweiten Reaktionsstufe. Dieser Prozeß kann ständig wiederholt werden.

Die wäßrige Alkalilauge kann in Form konzentrierter wäßriger Alkalilauge zusammen mit einer entsprechenden Menge Wasser oder in Form einer entsprechend verdünnten Alkalilauge zugegeben werden. Es ist außerdem für den Prozeßablauf vorteilhaft, in der ersten Oxpropylierungsstufe jeweils eine größere Menge an niedermolekularem Polyoxypropylen zu erzeugen, die zur Herstellung mehrerer Chargen Polyoxypropylens mit höherem Molgewicht ausreicht. Auf diese Weise wird erreicht, daß bei dem Verfahren nur Propylenoxid und wäßrige Alkalilauge als Ausgangsstoffe zugeführt werden und auf die Zuführung von Diolen als Startkomponenten verzichtet werden kann. Durch Einhaltung der genannten Zusammensetzungen der Ausgangsgemische für die beiden Oxpropylierungsstufen sind zusätzliche Verfahrensschritte wie Zwischenentwässerungsstufen bzw. separate Alkoholatbereitung nicht erforderlich.

Es war nicht zu erwarten, daß die mit Alkalihydroxid katalysierte Oxpropylierung des niedermolekularen Polyoxypropylens in Gegenwart von 2 bis 3,5% Wasser unter drucklosen Bedingungen im Temperaturbereich von 110°C bis 140°C mit ausreichender Geschwindigkeit abläuft und zu höhermolekularen Polyoxypropylenen führt, die sich in ihrer Zusammensetzung, wie sie sich in der Einheitlichkeit der Molgewichtsverteilung, der Viskosität, der Hydroxylzahl, dem Doppelbindungsgehalt ausdrückt, nicht von solchen Polyoxypropylenen unterscheiden, die in herkömmlicher Weise, dem Stand der Technik gemäß, hergestellt worden sind.

Dieser Effekt eröffnet die Möglichkeit zu wesentlichen technisch-ökonomischen Verbesserungen bei der Synthese der höhermolekularen Polyoxypropylene, die sich in dem erfindungsgemäßen Verfahren niederschlagen.

Durch den Wegfall der Zwischenentwässerung nach der Zugabe von Alkalilauge wird die Raum-Zeit-Ausbeute erhöht, Energie wie Dampf zur Beheizung, Strom zum Umwälzen des Reaktionsgemisches und Inertgas zum Ausschleppen des Wassers eingespart und auf die Verwendung teurer Startkomponenten wie Mono-, Di- oder Tripropylenglykol teilweise oder vollständig verzichtet. Technische Veränderungen an der Produktionsanlage für die Anwendung dieser Lösung sind nicht erforderlich. Das Verfahren kann als cyclisch regenerativer Prozeß durchgeführt werden, dem als Ausgangsstoffe ausschließlich wäßrige Alkalilauge und Propylenoxid zugeführt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Nach der herkömmlichen Verfahrensweise werden in einem drucklosen Turmreaktor von 22 m³ Inhalt, der mit Umwälzpumpvorrichtung, Heiz- und Kühlvorrichtung, Stickstoffzuführung, Temperaturmessung und Dosiervorrichtungen für Einsatzstoffe ausgerüstet ist, 2300 kg Dipropylenglykol vorgelegt, mit Inertgas gespült, 60 kg Natronlauge (48%ig in Masseanteilen) zugesetzt, auf 120°C erwärmt und im Temperaturbereich von 120°C bis 140°C 13835 kg Propylenoxid unter Kühlung kontinuierlich zudosiert, bis die Hydroxylzahl des Reaktionsgemisches 140 mg KOH/g erreicht hat. Nach einer zweistündigen Nachreaktion werden 16135 kg Polyoxypropylen mit einer Hydroxylzahl von 138 mg KOH/g und einer Alkalizahl von 3,0 mg KOH/g erhalten.

Von diesem Polyoxypropylen werden in einem zweiten, in gleicher Weise ausgerüsteten Reaktor 3000 kg vorgelegt, 127 kg Natronlauge (48%ig in Masseanteilen) zugesetzt, unter Spülung mit Inertgas auf 120°C bis 130°C erwärmt und in diesem Temperaturbereich 8 Stunden lang mit Inertgas weiter gespült, bis der Wassergehalt des Gemisches auf 0,3% abgenommen hat. Danach werden im Temperaturbereich von 120°C bis 140°C 16765 kg Propylenoxid zudosiert. Nach einer zweistündigen Nachreaktion wird abgekühlt und 19825 kg Polyoxypropylen mit folgenden Kennzahlen erhalten:

Hydroxylzahl	34 mg KOH/g
Alkalizahl	4 mg KOH/g
Viskosität bei 50°C	253 mm ² /s
Jodzahl	5,6 g Jod/100 g
Uneinheitlichkeit	0,3205
Entwässerungszeit bei der Nachkatalyse:	8 Stunden

Die Uneinheitlichkeit errechnet sich aus $M_w/M_n - 1$, wobei M_w das gewichtsmittlere Molgewicht und M_n das zahlenmittlere Molgewicht darstellt.

Beispiel 2

In einem drucklosen Turmreaktor nach Beispiel 1 werden 7000 kg niedermolekulares Polyoxypropylen (Hydroxylzahl = 192 mg KOH/g, Alkalizahl = 19,7 mg KOH/g), 390 kg Natronlauge (48%) und 58 kg Wasser vorgelegt, mit Inertgas gespült, auf 120°C aufgeheizt und im Temperaturbereich von 120°C bis 140°C 12 150 kg Propylenoxid unter Kühlung zudosiert, bis die Hydroxylzahl des Gemisches 192 mg KOH/g erreicht hat. Nach einer zweistündigen Nachreaktion werden 19600 kg niedermolekulares Polyoxypropylen (Hydroxylzahl = 194,3 mg KOH/g, Alkalizahl = 20,7 mg KOH/g) erhalten.

Das niedermolekulare Polyoxypropylen wird auf 90°C abgekühlt und durch Zugabe von 295 kg Natronlauge und 250 kg Wasser ein Gemisch mit einer Alkalizahl von 30 mg KOH/g und einem Wassergehalt von 2% hergestellt. Dieses Gemisch wird bis auf einen Rest von 7000 kg, der zur Regenerierung zurückbehalten wird, chargenweise zu 8 Partien Polyoxypropylen mit dem Molgewicht 3500 in der zweiten Oxpropylierungsstufe umgesetzt. Dazu werden jeweils 1 620 kg dieses Gemisches in einem zweiten Turmreaktor vorgelegt, mit Inertgas gespült, auf 120°C erwärmt und 16990 kg Propylenoxid unter Kühlung im Temperaturbereich von 120°C bis 140°C kontinuierlich zudosiert. Nach zweistündiger Nachreaktion waren 18 160 kg Polyoxypropylen mit folgenden Kennzahlen entstanden:

Hydroxylzahl	32 mg KOH/g
Alkalizahl	2,7 mg KOH/g
Viskosität bei 50°C	255 mm ² /s
Jodzahl	5,1 g Jod/100 g
Uneinheitlichkeit	0,2817

Zur Regenerierung des Gemisches aus niedermolekularem Polyoxypropylen und Natronlauge werden dem zurückbehaltenen Rest von 7000 kg (Alkalizahl = 30 mg KOH/g, Wassergehalt = 2%) 230 kg Natronlauge zugesetzt, so daß eine Alkalizahl von 48,5 mg KOH/g und ein Wassergehalt von 3,5% resultiert. Das Gemisch wird mit Inertgas gespült, auf 120°C erwärmt, und bei Temperaturen zwischen 120°C bis 140°C werden 11 840 kg Propylenoxid unter Kühlung zudosiert, bis die Hydroxylzahl den Wert von 192 mg KOH/g erreicht hat. Es werden 19065 kg niedermolekulares Polyoxypropylen (Hydroxylzahl = 191 mg KOH/g, Alkalizahl = 20,7 mg KOH/g) erhalten.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Analog dem Beispiel 1 werden 3500 kg Dipropylenglykol 75 kg Natronlauge (48%) zugesetzt und bei 120°C bis 140°C mit 14 540 kg Propylenoxid umgesetzt, wobei 18 130 kg Polyoxypropylen mit einer Hydroxylzahl von 186 mg KOH/g und einer Alkalizahl von 2,8 mg KOH/g erhalten werden.

Von diesem Polyoxypropylen (Hydroxylzahl = 186 mg KOH/g) werden 5000 kg in einem zweiten Reaktor vorgelegt, 112 kg Natronlauge zugesetzt und 7 Stunden lang bei 120°C bis 130°C mit Inertgas gespült, wobei der Wassergehalt auf 0,28% absinkt. Anschließend wird im Temperaturbereich von 120°C bis 140°C mit 12 790 kg Propylenoxid umgesetzt und 2 Stunden zur Nachreaktion bei diesen Temperaturen belassen. Dabei werden 17 840 kg Polyoxypropylen mit folgenden Kennzahlen erhalten:

Hydroxylzahl	66 mg KOH/g
Alkalizahl	4 mg KOH/g
Viskosität bei 50°C	129 mm ² /s
Jodzahl	3,1 g Jod/100 g
Uneinheitlichkeit	0,24
Entwässerungszeit bei der Nachkatalyse:	7 Stunden

Beispiel 4

Entsprechend Beispiel 2 werden in einem Turmreaktor 7000 kg Polyoxypropylen mit einem Molgewicht von 567 und einer Alkalizahl von 19,2 mg KOH/g, 385 kg Natronlauge (48%) und 60 kg Wasser vorgelegt, mit Inertgas gespült, auf 120°C erwärmt und im Temperaturbereich von 120°C bis 140°C 11 770 kg Propylenoxid unter Kühlung kontinuierlich zudosiert, bis die Hydroxylzahl des Gemisches 197,5 mg KOH/g erreicht hat. Nach zweistündiger Nachreaktion werden 19 215 kg niedermolekulares Polyoxypropylen (Hydroxylzahl = 197,5 mg KOH/g, Alkalizahl = 21 mg KOH/g) erhalten. Das niedermolekulare Polyoxypropylen wird auf 90°C abgekühlt und durch Zugabe von 588 kg Natronlauge und 215 kg Wasser ein Gemisch mit einer Alkalizahl von 40 mg KOH/g und einem Wassergehalt von 2,6% hergestellt.

Dieses Gemisch wird bis auf einen Rest von 7000 kg, der zur Regenerierung zurückbehalten wird, chargenweise zu 8 Partien Polyoxypropylen mit dem Molgewicht 1 700 in der zweiten Oxpropylierungsstufe umgesetzt. Dazu werden jeweils 2 600 kg dieses Gemisches in der in Beispiel 2 dargelegten Weise mit 14 340 kg Propylenoxid zu 16 940 kg Polyoxypropylen 1 700 mit folgenden Kennzahlen umgesetzt:

Hydroxylzahl	66 mg KOH/g
Alkalizahl	6 mg KOH/g
Viskosität bei 50°C	140 mm ² /s
Jodzahl	3,6 g Jod/100 g
Uneinheitlichkeit	0,21

Zur Regenerierung des Gemisches aus niedermolekularem Polyoxypropylen und Natronlauge wird, analog wie im Beispiel 2 beschrieben, verfahren.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Analog dem Beispiel 1 werden 3500 kg Dipropylenglykol, 80 kg Natronlauge (48%) zugesetzt und bei 120°C bis 140°C mit 13690 kg Propylenoxid umgesetzt, wobei 17 190 kg Polyoxypropylen mit einer Hydroxylzahl von 187 mg KOH/g und einer Alkalizahl von 4 mg KOH/g erhalten werden. Von diesem Polyoxypropylen (Hydroxylzahl = 187 mg KOH/g) werden 4500 kg in einem zweiten Reaktor vorgelegt, 121 kg Natronlauge zugesetzt und 8 Stunden lang bei 120°C bis 130°C mit Inertgas gespült, wobei der Wassergehalt auf 0,29 Ma.-% absinkt. Anschließend wird im Temperaturbereich von 120°C bis 140°C mit 14815 kg Propylenoxid umgesetzt, wobei 19375 kg Polyoxypropylen mit folgenden Kennzahlen erhalten werden:

Hydroxylzahl	59 mg KOH/g
Alkalizahl	4 mg KOH/g
Viskosität bei 50°C	165 mm ² /s
Jodzahl	3,5 g Jod/100 g
Uneinheitlichkeit	0,24
Entwässerungszeit bei der Nachkatalyse:	8 Stunden

Beispiel 6

Entsprechend Beispiel 2 werden in einem Turmreaktor 5000 kg Polyoxypropylen mit einem Molgewicht von 1000 und einer Alkalizahl von 13 mg KOH/g, 330 kg Natronlauge (48%) und 16 kg Wasser vorgelegt, mit Inertgas gespült, auf 120°C erwärmt und im Temperaturbereich von 120°C und 140°C 15210 kg Propylenoxid unter Kühlung kontinuierlich zudosiert, bis die Hydroxylzahl des Gemisches 112 mg KOH/g erreicht hat. Nach einer zweistündigen Nachreaktion werden 20550 kg niedermolekulares Polyoxypropylen (Hydroxylzahl = 112 mg KOH/g, Alkalizahl = 14,4 mg KOH/g) erhalten. Das niedermolekulare Polyoxypropylen wird auf 90°C abgekühlt und durch Zugabe von 850 kg Natronlauge und 118 kg Wasser ein Gemisch mit einer Alkalizahl von 40 mg KOH/g und einem Wassergehalt von 2,6% hergestellt. Dieses Gemisch wird bis auf einen Rest von 5000 kg, der zur Regenerierung zurückbehalten wird, chargenweise zu 6 Partien Polyoxypropylen mit dem Molgewicht 2000 in der zweiten Oxpropylierungsstufe umgesetzt.

Dazu werden jeweils 2750 kg dieses Gemisches in der in Beispiel 2 dargelegten Weise mit 14320 kg Propylenoxid zu 16070 kg Polyoxypropylen 2000 mit folgenden Kennzahlen umgesetzt:

Hydroxylzahl	56 mg KOH/g
Alkalizahl	6 mg KOH/g
Viskosität bei 50°C	172 mm ² /s
Jodzahl	3,7 g Jod/100 g
Uneinheitlichkeit	0,26

Zur Regenerierung des Gemisches aus niedermolekularem Polyoxypropylen und Natronlauge wird analog wie im Beispiel 2 beschrieben verfahren.

Beispiel 7

Entsprechend Beispiel 2 werden in einem Turmreaktor 7000 kg Polyoxypropylen mit einem Molgewicht von 667 und einer Alkalizahl von 21 mg KOH/g, 270 kg Natronlauge und 80 kg Wasser vorgelegt, mit Inertgas gespült, auf 120°C erwärmt und im Temperaturbereich von 120°C bis 140°C 11635 kg Propylenoxid unter Kühlung kontinuierlich zudosiert, bis die Hydroxylzahl des Gemisches 168 mg KOH/g erreicht hat. Nach einer zweistündigen Nachreaktion werden 18985 kg niedermolekulares Polyoxypropylen (Hydroxylzahl = 168 mg KOH/g, Alkalizahl = 21 mg KOH/g) erhalten. Das niedermolekulare Polyoxypropylen wird auf 90°C abgekühlt und durch Zugabe von 275 kg Natronlauge und 250 kg Wasser ein Gemisch mit einer Alkalizahl von 30 mg KOH/g und einem Wassergehalt von 2% hergestellt. Dieses Gemisch wird bis auf einen Rest von 7000 kg, der zur Regenerierung zurückbehalten wird, chargenweise zu 4 Partien Polyoxypropylen mit dem Molgewicht 2000 in der zweiten Oxpropylierungsstufe umgesetzt.

Dazu werden jeweils 3125 kg dieses Gemisches in der in Beispiel 2 dargelegten Weise mit 16165 kg Propylenoxid zu 19290 kg Polyoxypropylen 2000 mit folgenden Kennzahlen umgesetzt:

Hydroxylzahl	54 mg KOH/g
Alkalizahl	5 mg KOH/g
Viskosität bei 50°C	169 mm ² /s
Jodzahl	3,4 g Jod/100 g
Uneinheitlichkeit	0,22

Zur Regenerierung des Gemisches aus niedermolekularem Polyoxypropylen und Natronlauge wird analog wie im Beispiel 2 beschrieben verfahren.

Beispiel 8

Entsprechend Beispiel 2 werden in einem Turmreaktor 10000 kg Polyoxypropylen mit einem Molgewicht 334 und einer Alkalizahl von 27 mg KOH/g, 435 kg Natronlauge (48%) und 145 kg Wasser vorgelegt, mit Inertgas gespült, auf 120°C erwärmt und im Temperaturbereich von 120°C bis 140°C 10580 kg Propylenoxid unter Kühlung kontinuierlich zudosiert, bis die Hydroxylzahl des Gemisches 335 mg KOH/g erreicht hat. Nach einer zweistündigen Nachreaktion werden 20110 kg niedermolekulares Polyoxypropylen (Hydroxylzahl = 335 mg KOH/g, Alkalizahl = 29 mg KOH/g) erhalten. Das niedermolekulare Polyoxypropylen wird auf 90°C abgekühlt und durch Zugabe von 410 kg Natronlauge und 340 kg Wasser ein Gemisch mit einer Alkalizahl von

40 mg KOH/g und einem Wassergehalt von 2,6% hergestellt. Dieses Gemisch wird bis auf einen Rest von 10000 kg, der zur Regenerierung zurückzubehalten ist, chargenweise zu 6 Partien Polyoxypropylen mit dem Molgewicht 2000 in der zweiten Oxpropylierungsstufe umgesetzt.

Dazu werden jeweils 1880 kg dieses Gemisches in der in Beispiel 2 dargelegten Weise mit 16910 kg Propylenoxid zu 18790 kg Polyoxypropylen 2000 mit folgenden Kennzahlen umgesetzt:

Hydroxylzahl	57 mg KOH/g
Alkalizahl	5 mg KOH/g
Viskosität bei 50°C	163 mm ² /s
Jodzahl	3,4 g Jod/100 g
Uneinheitlichkeit	0,23

Zur Regenerierung des Gemisches aus niedermolekularem Polyoxypropylen und Natronlauge wird analog wie im Beispiel 2 beschrieben verfahren.