



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 275 695 A1

5(51) C 08 G 65/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 303 866 6

(22) 17.06.87

(44) 31.01.90

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

(72) Güttes, Bernd, Dipl.-Chem.; Winkler, Jürgen, Dipl.-Chem.; Marquardt, Renate, Dipl.-Chem.; Großmann, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit hohen Äquivalentgewichten

(55) Polyetheralkohol, Äquivalentgewicht, Alkylendioxid, Anlagerung, Statistik, Alkylendioxidblock, Funktionalität, Alkylendioxidkette

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit hohen Äquivalentgewichten, insbesondere für die Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit hohen Äquivalentgewichten durch statistische und blockweise Anlagerung von Alkylendioxid unter Verbesserung des Gebrauchswertes zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß direkt an die Startsubstanz beziehungsweise nach üblicher blockweiser und/oder üblicher statistischer Anordnung eine Alkylendioxidstatistik mit zueinander gleichmäßig fallenden und steigenden Anteilen der verwendeten Alkylendioxide angelagert wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit Äquivalentgewichten von 500 bis 3000, die durch statistische und blockweise Anlagerung von Ethylen- und Propylenoxid nach an sich bekannten Verfahren auf der Basis von OH-funktionellen Startsubstanzen hergestellt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß direkt an die Startsubstanz beziehungsweise nach Anlagerung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid in üblicher blockweiser oder üblicher statistischer Anordnung eine Alkylenoxid-Statistik mit zueinander gleichmäßig fallenden und steigenden Anteilen der beiden verwendeten Alkylenoxide angelagert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Alkylenoxid-Statistik mit 0% Ethylenoxid beginnend gleichmäßig steigend bis 100% Ethylenoxid und mit 100% Propylenoxid beginnend gleichmäßig fallend bis 0% Propylenoxid angeordnet ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Alkylenoxid-Statistik mit 100% Ethylenoxid beginnend gleichmäßig fallend bis 0% Ethylenoxid und mit 0% Propylenoxid beginnend gleichmäßig steigend bis 100% Propylenoxid angeordnet ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polyetherketten durch weitere Zugabe des Alkylenoxids mit dem steigenden Anteil in der speziellen Statistik in Form eines Alkylenoxid-Blockes abgeschlossen wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit hohen Äquivalentgewichten, die insbesondere für den Einsatz in Polyurethanen, vor allem zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen, eingesetzt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung von Polyetheralkoholen durch Polymerisation von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen ist ein seit langem bekannter und vielfach beschriebener Stand der Technik. Zur Herstellung elastischer Polyurethanschäume werden spezielle Polyether mit hohem Molgewicht und geringer Verunreinigung eingesetzt, wozu vor allem OH-funktionelle Starter, insbesondere Diole oder Triole, wie Ethylenglykol, Glycerol oder Trimethylolpropan, verwendet werden. Diese alkoholischen Startsubstanzen werden einzeln oder als Gemisch eingesetzt und insbesondere nach anionischem Reaktionsmechanismus unter Verwendung basischer Katalysatoren mit niederen Alkylenoxiden, vor allem Propylenoxid und Ethylenoxid, umgesetzt. Die Polymerisation der Alkylenoxide kann in Form einer Homopolymerisation von Propylenoxid oder Ethylenoxid erfolgen oder zur Erzielung spezieller Eigenschaften der Polyether für eine optimierte Verarbeitung und Herstellung der Polyurethanschäume mit hochwertigen Eigenschaften, insbesondere verbesserter Tragfähigkeit in Form einer Blockcopolymerisation erfolgen. Zur Reaktivitätserhöhung wird ein endständiger Ethylenoxid-Block angelagert, allerdings bringt der innenständige lange Propylenoxid-Block eine Reihe unerwünschter Eigenschaften, wie verstärkte Ungesättigkeit, hoher Gehalt an monofunktionellen Verbindungen.

Weiterhin wurde in DD-WP 151 569 und DD-WP 238 989 gefunden, daß Polyether, bei denen ein geringer Teil des Ethylenoxids zwischen längeren Propylenoxid-Blöcken oder in Form einer kurzen statistischen Propylenoxid/Ethylenoxid-Verteilung mit konstantem Gehalt vor oder nach einem langen Propylenoxid-Block im Polymeren eingebaut und der Rest des Ethylenoxids als endständiger Block (gekapptes Polyol) angelagert wird, aufgrund der während der Propoxylierung verstärkt ablaufenden Nebenreaktionen und durch die Verteilung des Ethylenoxids eine zu geringe Oberflächenaktivität, unerwünschte Löslichkeitseigenschaften besitzen oder unerwünscht heftige Gelatinierungsreaktionen bei der Polyurethanreaktion hervorrufen. Die weiterhin bekannten Bemühungen im Stand der Technik, die Lage der Statistik in der Polymerkette bzw. die Verteilung des Ethylenoxids in der Statistik zu variieren, brachten nicht den gewünschten positiven Qualitätseffekt, es treten weiterhin verstärkt Nebenreaktionen unter Doppelbindungsbildung und Struktur- bzw. Funktionalitätsabbau auf. Insbesondere gibt es Qualitätseinbußen bei der Verarbeitung zu Polyurethan und bei den Härte- und Elastizitätseigenschaften der daraus hergestellten Polyurethan-Weichschäume. Außerdem war es bisher nicht möglich, die jeweils positiven Effekte der Alkylenoxid-Statistik und des Alkylenoxidblockes miteinander zu vereinen, ohne auch die jeweiligen Nachteile mit zu übernehmen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit hohen Äquivalentgewichten durch blockweise und statistische Anlagerung von Alkylenoxiden in hoher Raum-/Zeltausbeute und unter Verbesserung des Gebrauchswertes zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit hohen Äquivalentgewichten durch statistische und blockweise Anlagerung von Ethylen- und Propylenoxid unter Vermeidung von Nebenreaktionen und Funktionalitätsabbau, Verbesserung der Löslichkeit des Polyethers bei der Polyurethanbildung und Ausnutzen der für blockweise und statistische Anlagerung auftretenden positiven Effekte unter gleichzeitiger Vermeidung der qualitätsschädigenden Einflüsse zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß direkt an die Startsubstanz bzw. nach Anlagerung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid in üblicher blockweiser oder üblicher statistischer Anordnung eine Alkylenoxid-Statistik mit zueinander gleichmäßig fallenden und steigenden Anteilen der beiden verwendeten Alkylenoxide angelagert wird. Als Startsubstanzen werden übliche zwei-, drei- oder höherfunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Glycerol, Trimethylolpropan oder Zuckeralkohole, wie Sorbit, einzeln oder im Gemisch untereinander eingesetzt und nach Zusatz basischer Katalysatoren, wie Kaliumhydroxid, bei Temperaturen von 100°C bis 130°C und Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- bzw. Propylenoxid umgesetzt. Die erfindungsgemäße Alkylenoxid-Statistik mit zueinander gleichmäßig fallenden und steigenden Anteilen der beiden verwendeten Alkylenoxide wird entweder direkt an die Startsubstanz oder nach Anlagerung von Propylen- und/oder Ethylenoxid in üblicher blockweiser oder üblicher statistischer Anordnung angelegt, wobei insbesondere vorher ein Propylenoxidblock eingebracht wird. Die erfindungsgemäße Alkylenoxid-Statistik wird bis zum Kettenende fortgesetzt oder durch einen üblichen blockweisen Kettenabschluß beziehungsweise einen direkt angesetzten und durch weitere Zugabe des Alkylenoxids mit dem steigenden Anteil in der erfindungsgemäßen Statistik über die Statistikgrenze hinaus bedingten blockweisen Abschluß beendet. Die erfindungsgemäße Alkylenoxid-Statistik wird entweder mit 0% Ethylenoxid beginnend gleichmäßig steigend bis 100% Ethylenoxid und mit 100% Propylenoxid beginnend gleichmäßig fallend bis 0% Propylenoxid oder mit 100% Ethylenoxid beginnend gleichmäßig fallend bis 0% Ethylenoxid und mit 0% Propylenoxid beginnend gleichmäßig steigend bis 100% Propylenoxid aufgebaut.

Das Eindosieren der Alkylenoxide zur Anlagerung der Statistik kann kontinuierlich oder mehrstufenweise erfolgen. Nach der Eindosierung der Alkylenoxide wird zur Gewährleistung einer vollständigen Anlagerung eine Nachreaktionsphase bei Temperaturen von 100°C bis 130°C bis zum konstanten Druck angeschlossen, und die entstandenen Rohpolyether werden durch übliche Neutralisation mit Säure, Vakuumdestillation zur Wasserentfernung und Filtration zur Salzentfernung vom basischen Katalysator gereinigt.

Mit der Anlagerung der erfindungsgemäßen Statistik ist es möglich, die üblich auftretenden Nebenreaktionen weitgehend zu unterdrücken und damit einen Struktur- und Funktionalitätsabbau zu verhindern. Bei der Verarbeitung der Polyether kommt es infolge verbesserter Löslichkeitseigenschaften infolge optimaler Ethylenoxidverteilung zu günstigen Stoffaustausch- und Gelatinierungsreaktionen, und die Härte- und Elastizitätseigenschaften der Polyurethanweilschäume können optimal eingestellt werden. Mit der erfindungsgemäßen Statistik kann der Übergang zwischen Block und Statistik optimal gestaltet und ohne Abbruch der Reaktion ausgeführt werden.

Ausführungsbeispiel 1

In einen 5-l-Autoklaven mit Heizung, Rührer, einer Produktumwälzung mit Kühlmöglichkeit, einer Temperatur- und Druckmessung und einer Dosiervorrichtung werden 100 g Glycerol und 10 g festes Kaliumhydroxid eingefüllt, mit Stickstoff inertisiert und auf 120°C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden nacheinander 600 ml Propylenoxid eindosiert, zur Umsetzung gebracht und eine Nachreaktionsphase angeschlossen. Anschließend wird eine Statistik angelagert und dazu die Dosierung mit 100% Ethylenoxid und 0% Propylenoxid begonnen und stufenweise unter Senkung der Ethylenoxidsmenge bis zu 0% und unter Steigerung der Propylenoxidsmenge bis zu 100% beendet, wobei insgesamt 800 ml Ethylenoxid und 2800 ml Propylenoxid in der Statistik angelagert wird.

Nach einer Nachreaktionsphase und der üblichen Reinigung vom Katalysator entsteht ein Polyether ohne strukturelle Schädigung und mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	=	48,3 mg KOH/g
pH-Wert	=	6,8
Viskosität bei 25°C	=	480 mPas
Jodzahl	=	0,4 g J ₂ /100 g

Dieser Polyether kann infolge verbesserter Löslichkeitseigenschaften in hoher Raum-/Zeitausbeute zu qualitativ hochwertigem Polyurethanweilschaum verarbeitet werden.

Ausführungsbeispiel 2

In einen 7-l-Autoklaven mit Ausrüstungen gemäß Ausführungsbeispiel 1 werden 80 g Glycerol, 20 g Ethylenglykol und 14 g Kaliumhydroxid eingefüllt, mit Stickstoff inertisiert und auf 115°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird eine Statistik angelagert und dazu die Dosierung mit 100% Propylenoxid und 0% Ethylenoxid begonnen und kontinuierlich unter Senkung der Propylenoxidsmenge bis zu 0% und unter Steigerung der Ethylenoxidsmenge bis zu 100% beendet, wobei insgesamt 4800 ml Propylenoxid und 670 ml Ethylenoxid in der Statistik angelagert werden und ohne Nachreaktion die Dosierung von 150 ml Ethylenoxid direkt angeschlossen wird. Nach einer Nachreaktion und der üblichen Reinigung entsteht ein weitgehend defektfreier Polyether mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	=	37,5 mg KOH/g
pH-Wert	=	7,0
Viskosität bei 25°C	=	720 mPas
Jodzahl	=	0,65 g J ₂ /100 g

und der Möglichkeit einer optimalen Verarbeitbarkeit in hochwertigen Polyurethanweichschäumen.

Ausführungsbeispiel 3

In einen 50-l-Synthesereaktor werden 10 kg eines basischen Vorpolymerisates auf Basis Glycerol/Ethylenglykol und Propylenoxid eingefüllt, mit Stickstoff gespült und auf Temperaturen von 125°C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden in 12 Dosierstufen folgende Alkylenoxiddmischungen eindosiert und zur Umsetzung gebracht:

Stufen	dosiertes Gemisch aus	
	Anteil Propylenoxid	Anteil Ethylenoxid
1.	4,5 kg	0
2.	4,15 kg	0,08 kg
3.	3,735 kg	0,16 kg
4.	3,32 kg	0,24 kg
5.	2,90 kg	0,32 kg
6.	2,49 kg	0,40 kg
7.	2,075 kg	0,48 kg
8.	1,66 kg	0,56 kg
9.	1,245 kg	0,64 kg
10.	0,83 kg	0,72 kg
11.	0,415 kg	0,8 kg
12.	0	0,88 kg

Nach einer Nachreaktion bei Temperaturen von 120°C und der Reinigung vom Katalysator entsteht ein Polyether mit hervorragenden Eigenschaften zur Herstellung von Polyurethanweichschäumen mit verbesserten Kennwerten und folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	=	46 mg KOH/g
Viskosität bei 25°C	=	489 mPas