



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 293 601 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 G 65/28

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 G / 339 715 6	(22)	12.04.90	(44)	05.09.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) siehe (73)

(72) Güttes, Bernd, Dipl.-Chem.; Großmann, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Henning, Klaus; Wagner, Klaus, Dipl.-Chem.; Knopp, Helmut, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Winkler, Jürgen, Dipl.-Chem., DE

(73) VEB Synthesewerk Schwarzheide, Kombinat SYS, O - 7817 Schwarzheide, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen

(55) Polyurethane; Polyetheralkohol; Verfahren; Herstellung; Ethylenoxidblock; Dosierung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die zur Herstellung von Polyurethanweichschäumen verwendet werden können. Erfindungsgemäß wird ein Ethylenoxidendblock angelagert, wobei die gesamte Ethylenoxidmenge in einer Portion zugegeben wird.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Anlagerung von Propylen- und Ethylenoxid an OH-funktionelle Startsubstanzen, insbesondere an zwei- und/oder dreifunktionelle Alkohole wie Ethylenglykol und/oder Glycerol bei Temperaturen von 100 bis 130°C, Drücken von 0,1 bis 1,0 MPa, unter Zusatz basischer Katalysatoren wie Kaliumhydroxid in einer Menge von 0,1 bis 0,5% Kaliumhydroxid im Fertigpolyether und unter blockweiser Anlagerung von Propylen- und Ethylenoxid, wobei das Ethylenoxid in der gesamten Menge oder in einer Teilmenge als Endblock angelagert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Ethylenoxid für den Endblock in einer Portion mit einem Mal dem Reaktionsgemisch zugesetzt wird.

Anwendungsbereich der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit höheren Äquivalentgewichten, die insbesondere zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung von Polyetheralkoholen durch Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere von Ethylen- und/oder Propylenoxid an OH- oder NH-funktionelle Startsubstanzen, für einen Polyethereinsatz in Polyurethan-Weichschäumen werden meist zwei- und dreifunktionelle Alkohole wie Ethylenglykol und Glycerol eingesetzt, ist seit langem bekannt und wurde schon in vielen Varianten beschrieben.

Die alkoholischen Startsubstanzen werden einzeln oder im Gemisch bei Temperaturen von 80 bis 130°C, Drücken von 0,1 bis 1,0 MPa und im Beisein basischer Katalysatoren mit Propylen- und Ethylenoxid in Form der blockweisen Anlagerung und/oder als statistisches Gemisch umgesetzt.

Für die Verarbeitung in Kaltformschaumsystemen werden hochreaktive Polyether, die durch reine blockweise Anlagerung von Propylenoxid und einem Ethylenoxidenblock hergestellt werden, eingesetzt. Um den Ethylenoxidenblock optimal hinsichtlich Reaktivität, primärer Hydroxylendgruppen und Verarbeitbarkeit anzulagern, gibt es mehrere Verfahrensvarianten.

Nach DD-WP 257941 wird die Ethylenoxidenmenge nach dem Aktivierungsgrad des Vorblockes bzw. des Kettenüberganges ausgewählt. Man erreicht damit zwar eine genau aufeinander abgestimmte Propylenoxid-Ethylenoxid-Anlagerung und vermeidet damit Unregelmäßigkeiten in der Reaktionskinetik bzw. Reaktionsgeschwindigkeit. Die Erhöhung des Gehaltes an primären Hydroxylendgruppen ist mit derartigen Verfahrensvarianten nicht erreichbar.

Dies wird insbesondere durch eine Verlängerung der Stabilisierungsphase zwischen der Propylenoxid- und Ethylenoxid-Anlagerung und/oder durch Erhöhung der Ethylenoxidenmenge erreicht.

Beide Möglichkeiten bringen aber durch verlängerte Reaktionszeiten ökonomische Nachteile, und es kommt durch den erhöhten Ethylenoxidgehalt zu negativen Auswirkungen auf die Verarbeitungseigenschaften und die Kennwerte der Polyurethanweichschäume.

Nach DD-WP 208469 wird versucht, das Problem der Ethylenoxidenblockanlagerung durch einen erhöhten Inertgasvordruck und sich steigernde Dosiergeschwindigkeit zu verbessern. Es wird damit zwar die Bildung fester Teile vermieden und die Dosiergeschwindigkeit erhöht, aber es kommt zu keiner Erhöhung des Anteiles an primären Hydroxylgruppen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven Polyetheralkoholen für den Einsatz in Weichschäumen, insbesondere Kaltformschäumen, zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch blockweise Anlagerung von Propylen- und Ethylenoxid an OH-funktionelle Startsubstanzen unter Erhöhung der primären Hydroxylendgruppen bei gleichbleibenden Ethylenoxidgehalten zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß nach der blockweisen Propylenoxidanlagerung das Ethylenoxid in der gesamten Menge oder in einer Teilmenge als Endblock angelagert wird und das Ethylenoxid für den Endblock in einer Portion mit einem Mal dem Reaktionsgemisch zugesetzt wird.

Die Anlagerung von Propylenoxid und Ethylenoxid an OH-funktionelle Startsubstanzen, insbesondere an zwei- und/oder dreifunktionelle Alkohole wie Ethylenglykol und/oder Glycerol wird bei Temperaturen von 100 bis 130°C, Drücken von 0,1 bis 1,0 MPa und unter Zusatz basischer Katalysatoren wie Kaliumhydroxid in einer Menge von 0,1 bis 0,5% Kaliumhydroxid im Fertigpolyether durchgeführt.

Zur blockweisen Anlagerung des Propylenoxids wird das gesamte Propylenoxid wie üblich kontinuierlich in das Reaktionsgemisch eindosiert. Auch die ggf. als Anfangs- oder Mittelblock angelagerte Teilmenge an Ethylenoxid wird kontinuierlich in das Startgemisch bzw. Reaktionsgemisch eindosiert.

Demgegenüber wird das Ethylenoxid für den Endblock in einer Portion mit einem Mal dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Nach Anlagerung der Alkylenoxidblöcke wird zur restlosen Umsetzung jeweils eine Nachreaktionsphase angeschlossen und das nicht umgesetzte Alkylenoxid ggf. mit Stickstoff ausgeblasen.

Nach Abschluß der Alkylenoxidanlagerung wird der Polyetheralkohol wie üblich durch Säureneutralisation, Vakuumdestillation und Filtration gereinigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß es hiermit möglich wird, ohne Erhöhung des Ethylenoxidanteils und ohne verlängerte Stabilisierungsphasen einen hochmolekularen Polyether mit erhöhtem Anteil reaktiver Zentren und einer günstigen Verteilung der primären Hydroxylgruppen herzustellen.

Es werden bei den erfindungsgemäß hergestellten Polyetheralkoholen die sonst üblichen Nachteile der schlechten Vermischbarkeit und Verträglichkeit und die Nachteile bei der Verarbeitung vollständig vermieden.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

In einen 1,5l-Autoklaven werden 200g eines alkalischen Vorpolymeren auf Basis Glycerol und Propylenoxid mit einem Molgewicht von 1000 eingefüllt, auf 120°C erwärmt und mit Stickstoff gespült. Bei dieser Temperatur werden nacheinander 850ml Propylenoxid kontinuierlich eindosiert und zur Umsetzung gebracht.

Nach einer kurzen Nachreaktionsphase werden bei einer Temperatur von 125°C mit einem Mal in einer Portion per Nachdruckbürette 120ml Ethylenoxid eindosiert und zur Umsetzung gebracht. Nach einer Nachreaktion und der üblichen Reinigung durch Säureneutralisation, Vakuumdestillation und Filtration entsteht ein Fertigpolyether mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 34 mg KOH/g
hochmolekularer Anteil mit primären Hydroxylgruppen	= 92 %

der sich infolge der optimalen Molgewichtsverteilung hervorragend zur Herstellung hochelastischer Polyurethanweichschäume eignet.

Ausführungsbeispiel 2

In einen 1,5 l-Autoklaven werden 200g eines alkalischen Vorpolymeren auf Basis Glycerol und Propylenoxid mit einem Molgewicht von 1000 eingefüllt, auf 120°C erwärmt und mit Stickstoff gespült.

Bei dieser Temperatur werden nacheinander 100ml Ethylenoxid und 800ml Propylenoxid kontinuierlich eindosiert und zur Umsetzung gebracht. Nach einer kurzen Nachreaktion und dem Ausblasen des nichtumgesetzten Propylenoxids werden 100ml Ethylenoxid bei 120°C mit einem Mal in einer Portion in das Reaktionsgemisch eingedrückt und zur Umsetzung gebracht. Nach einer kurzen Nachreaktionsphase und der üblichen Reinigung vom alkalischen Katalysator entsteht ein Fertigpolyether mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 29 mg KOH/g
hochmolekularer Anteil mit primären Hydroxylgruppen	= 91 %

der sich infolge optimaler Molgewichtsverteilung der Reaktivanteile zur Herstellung hochelastischer Polyurethanweichschäume eignet.