DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **229 416 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 08 G 65/28**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 G / 270 431 2	(22)	07.12.84	(44)	06.11.85

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide – Kombinat SYS, 7817 Schwarzheide 1, DD
(72) Bernd Güttes, Dipl.-Chem.; Müller-Hagen, Gerd, Dr. rer. nat.; Meyer, Bärbel; Henning, Klaus; Schmidt, Gisela, Dipl.-Chem.; Marquardt, Renate, Dipl.-Chem.; Heinrich, Horst, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die für den Einsatz in Polyurethanschäumen durch Umsetzung mit entsprechenden Isocyanaten geeignet sind. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen zu entwickeln, das durch den Einsatz einer modifizierten Startsubstanz die Bildung von Nebenprodukten während der Alkylenoxid-Anlagerung und von *p*H-Wert Schwankungen während der Reinigung vermindert. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine spezielle Startsubstanz mit einer Säurezahl von mindestens 0,5 mg KOH/g zur Modifizierung vor der Alkylenoxid-Anlagerung eingesetzt und je nach Art des Alkylenoxid-Umsetzungsmechanismus mit einer variablen Menge an basischen Stoffen, die vom Abbau der bei der Neutralisation entstehenden thermisch und hydrolytisch beständigen Zwischenprodukte und der notwendigen Reaktionstemperatur abhängig ist, umgesetzt wird, wobei die Startsubstanz ggf. allein oder nach Zusatz weiterer, insbesondere höhermolekularer und/oder höherfunktioneller Initiatoren bzw. auch Katalysatoren verwendet wird.

ISSN 0433-6461

8 Seiten

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die für den Einsatz in Polyurethan-Schäumen durch Umsetzung mit entsprechenden Isocyanaten geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Polyetheralkohole werden durch Polymerisation von Alkylenoxiden, entweder durch Selbstpolymerisation oder durch Anlagerung an H-funktionelle Startsubstanzen hergestellt, wobei neben Aminen insbesondere 2- oder höherfunktionelle Alkohole, Zuckeralkohole oder Saccharide verwendet werden. Es werden aliphatische und/oder aromatische Alkohole und insbesondere kurzkettige 2-,3- oder 4-funktionelle Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Glycerol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Mono-, Di- bzw. Polysaccharide wie Glukose und Saccharose einzeln oder im Gemisch eingesetzt. Die Umsetzung kann nach den beiden möglichen Polymerisationsvarianten, der anionischen Polymerisation durch Zusatz basischer Katalysatoren bei Temperaturen von 80 °C bis 120 °C und Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa oder der kationischen Polymerisation durch Zusatz von Säuren, aktiven Salzen oder Lewis-Säuren bei Temperaturen von 0 °C bis 100 °C, drucklos oder mit leichtem Überdruck mit Alkylenoxiden, insbesondere Propylen- und/oder Ethylenoxid erfolgen.

-7 DF7 19Q/.+21 60 0/

Bei der Herstellung von hochfunktionellen Polyetheralkoholen für den Einsatz in harten Polyurethan-Schäumen werden Zuckeralkohole, Mono- oder Disaccharide verwendet. Allerdings sind diese Substanzen fest und oft hochschmelzend, so daß eine Polyetheralkoholherstellung daraus nur durch Zusatz von dünn flüssigen Koinitiatoren wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glyzerol und Butandiol möglich wird. Für bestimmte Anwendungsfälle wird ein Kondensationsprodukt auf Basis spezieller Alkohole, vorzugsweise Butandiol 1,3 einzeln oder im Gemisch mit anderen analogen Kondensationsprodukten eingesetzt. Allerdings werden die Kondensationsprodukte unabhängig von der weiteren Umsetzungsart ohne Vorbehandlung, d. h. mit einem Restgehalt an saurem Katalysator oder ggf. einfach neutralisiert eingesetzt. Dabei kann es bei den hohen Polymerisationstemperaturen und den Bedingungen der Alkylenoxid-Anlagerung zur Bildung von störenden Katalysatorfolgeprodukten kommen, die bei der Polyetheralkohol-Herstellung Nebenreaktionen eingehen und die Kennzahlen drastisch verschlechtern.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, welches durch den Einsatz einer modifizierten Startsubstanz und der damit möglichen qualitätsverbessernden Kombination von Verfahrensschritten charakterisiert ist, zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen zu entwickeln, das durch den Einsatz einer modifizierten Startsubstanz die Bildung von Nebenprodukten während der Alkylenoxid-Anlagerung und von pH-Wert-Schwankungen während der Reinigung verhindert. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß diese Startsubstanz durch sauer katalysierte Kondensation von Alkoholen, bei denen je 2 OH-Gruppen des Alkoholmoleküls nicht über eine Kette aus 4 oder 5 Kohlenstoffatomen verbun-

den sind, hergestellt und vor der Alkylenoxid-Anlagerung mit einer Säurezahl von mind. 0,5 mg KOH/g zur Modifizierung eingesetzt wird. Je nach Art des Alkylenoxid-Umsetzungsmechanismus wird die Startsubstanz mit einer variablen Menge an basischen Stoffen, die vom Abbau der bei der Neutralisation entstehenden thermisch und hydrolytisch beständigen Zwischenprodukte und der notwendigen Reaktionstemperatur abhängig ist, versetzt und bei Temperaturen von 100 °C bis 18o °C zur Umsetzung gebracht.
Als Startsubstanz wird ein Kondensationsprodukt, hergestellt durch sauer, insbesondere schwefelsauer katalysierte Kondensation spezieller Alkohole, vorzugsweise von Butandiol 1,3, eingesetzt. Diese Startsubstanz wird nach der Modifizierung ggf. allein oder nach Zusatz weiterer, insbesondere höhermolekularer und/oder höherfunktioneller Initiatoren bzw. auch Katalysatoren mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- und/oder Propylenoxid eingesetzt. Die Anlagerung der Alkylenoxide kann einzeln, blockweise nacheinander oder statistisch erfolgen. Vor der Umsetzung der Startsubstanz mit Alkylenoxiden nach anionischem Mechanismus wird zur Modifizierung eine mindestens stöchiometrische Menge an basischen Stoffen, vorzugsweise Alkali- bzw. Erdalkalihydroxiden, und insbesondere ein Überschuß an diesen basischen Stoffen in einer für die Katalysierung der nachfolgenden Alkylenoxid-Anlagerung notwendigen Menge zugesetzt und zur Umsetzung gebracht. Vor der Umsetzung der Startsubstanz mit Alkylenoxiden nach kationischem Mechanismus wird eine unterstöchiometrische Menge an basischen Stoffen verwendet. Hierbei werden zur modifizierten Startsubstanz ggf. weitere Katalysatoren wie andere Säuren, Lewis-Säuren, Metallsalze bzw. Komplexverbindungen zugesetzt. Die Alkylenoxid-Anlagerung erfolgt bei Temperaturen von 0 °C bis 100 °C und drucklos bzw. unter leichtem Überdruck. Die Umsetzung der modifizierten Startsubstanz mit Alkylenoxiden nach anionischem Mechanismus wird bei Temperaturen von 80 °C bis 120 °C und unter einem Druck von 0,1 MPa bis 1,0 MPa durchgeführt. Nach Anlagerung der Alkylenoxide wird zur Stabilisierung der Reaktionsmischung eine Nachreaktionsphase

bei analogen Temperaturen durchgeführt. Anschließend wird der Rohpolyetheralkohol entsprechend des vorhandenen Katalysatorgehaltes ggf. mit Säuren neutralisiert. Die leichtflüchtigen Verunreinigungen werden mittels Vakuumdestillation entfernt, die ausgefallenen Salze abfiltriert.
Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß durch die Modifizierung der Startsubstanz insbesondere für eine Umsetzung mit Alkylenoxiden nach Umsetzung mit Alkylenoxiden nach anionischem Mechanismus mehrere qualitätsverbessernde Verfahrensschritte gleichzeitig ablaufen und damit erhebliche ökonomische Vorteile erzielt werden. Es werden neben der direkten Katalysatorneutralisation die während der sauerkatalysierten Kondensation entstehenden und thermodynamisch unterschiedlich beständigen Mineralsäureester bzw. Esterderivate umgesetzt, in hydrolytisch und thermodynamisch stabile Produkte überführt und die für die Weiterverarbeitung entsprechend der jeweiligen Verfahrensvariante optimal notwendige Katalysatorkonzentration eingestellt. Die Überführung der Ester und Esterderivate in stabile Produkte ermöglicht eine störungsfreie Weiterverarbeitung zu hochwertigen Polyetheralkoholen. Die sonst üblichen Schwierigkeiten bei der Polyetheralkohol-Reinigung, die durch unkontrollierbare pH-Wert Schwankungen entstehen, können vollständig ausgeschlossen werden. Die Möglichkeit einer Polymerisationsstörung durch Esterrückspaltungen und darauf aufbauende Nebenreaktionen mit funktionalitätsverschlechternder Wirkung sowie sehr breiter Molgewichtsverteilung werden durch die erfindungsgemäße Modifizierung weitgehend unterdrückt.

Die Erfindung soll nachstehend an 3 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Ausführungsbeispiel 1

In einem 2 l Kolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 1000 g eines sauren Kondensationsproduktes auf Basis Butandiol-1.3 mit einer Säurezahl von 1,5 mg KOH/g eingefüllt und

unter N_2-Atmosphäre bei Temperaturen von 170 °C mit 10 g fester KOH zum gezielten Abbau der thermisch und hydrolytisch beständigen Zwischenprodukte vermischt. Dieses modifizierte Kondensationsprodukt wird in einem 5 l - Autoklaven bei Temperaturen von 110 °C bis 125 °C unter Druckanstieg auf 0,5 MPa nacheinander mit 3000 ml Propylenoxid zur Umsetzung gebracht. Nach Abschluß der Propylenoxid-Dosierung wird eine Nachreaktion angeschlossen und der entstandene Rohpolyetheralkohol wie üblich durch Säureneutralisation, Destillation und Filtration gereinigt. Er hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 60 mg KOH/g
Säurezahl	= 0,05 mg KOH/g
Wassergehalt	= 0,1 %
pH-Wert	= 6,8

Ausführungsbeispiel 2

In einem 2 l Kolben werden 1000 g eines sauren Kondensationsproduktes auf Basis Butandiol-1.3 mit einer Säurezahl von 3,5 mg KOH/g vorgelegt und unter N_2-Atmosphäre bei Temperaturen von 140 °C mit 3 g fester KOH behandelt. Dieses modifizierte Kondensationsprodukt wird in einem 10 l - Autoklaven mit 500 g Glyzerol und 1 g H_3PO_4 vermischt, auf Temperaturen von 100 °C bis 130 °C erwärmt, mit N_2 gespült, anschließend werden unter intensiven Rühren nacheinander 5000 ml Propylenoxid und 1000 ml Ethylenoxid im Gemisch eindosiert.
Nach Abschluß der Alkylenoxid-Dosierung wird eine Nachreaktion angeschlossen und der entsprechende Rohpolyetheralkohol wie üblich durch Katalysatorentfernung, Destillation und Filtration gereinigt. Es entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 180 mg KOH/g
Säurezahl	= 0,1 mg KOH/g
Wassergehalt	= 0,1 %
pH-Wert	= 5,8

Ausführungsbeispiel 3

In einem 2 l - Kolben werden 1000 g eines sauren Kondensationsproduktes auf Basis Butandiol-1.3 mit einer Säurezahl von 1,9 mg KOH/g eingefüllt und unter N_2-Atmosphäre werden bei Temperaturen von 160 °C 80 g 50%ige wäßrige Kalilauge zugesetzt und zum Abbau der störenden Zwischenprodukte intensiv mit dem Kondensationsprodukt vermischt. Die derart modifizierte Startsubstanz wird in einem 10 l - Autoklaven mit 300 g H_2O und 3000 g Saccharose versetzt, mit N_2 gespült, und auf Temperaturen von 110 °C bis 120 °C erwärmt. Danach werden bei diesen Temperaturen kontinuierlich 2650 ml Propylenoxid eindosiert, durch intensives Vermischen zur Reaktion gebracht. In einer kurzen Stabilisierungsphase wird das Propylenoxid restlos umgesetzt. Danach wird mittels Vakuumdestillation nicht umgesetztes Wasser entfernt und anschließend werden zu 2000 g des entstandenen Vorpolymerisats weitere 2180 ml Propylenoxid eindosiert und bei Temperaturen von 115 °C zur Umsetzung gebracht. Nach einer Nachreaktion und der Reinigung vom Katalysator entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 480 mg KOH/g
Säurezahl	= 0,01 mg KOH/g
pH-Wert	= 6,8
Wassergehalt	= 0,1 %

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Einsatz einer Startsubstanz, welche durch sauer katalysierte Kondensation von Alkoholen, bei denen je 2-OH-Gruppen des Alkoholmoleküls nicht über eine Kette aus 4 oder 5-Kohlenstoffatomen verbunden sind, hergestellt und modifiziert wird, dadurch gekennzeichnet, daß diese Startsubstanz mit einer Säurezahl von mindestens 0,5 mg KOH/g zur Modifizierung vor der Alkylenoxid-Anlagerung eingesetzt und je nach Art des Alkylenoxid-Umsetzungsmechanismus mit einer variablen Menge an basischen Stoffen, die vom Abbau der bei der Neutralisation entstehenden thermisch und hydrolytisch beständigen Zwischenprodukte und der notwendigen Reaktionstemperatur abhängig ist, umgesetzt wird, wobei die Startsubstanz ggf. allein oder nach Zusatz weiterer, insbesondere höhermolekularer und/oder höherfunktioneller Initiatoren bzw. auch Katalysatoren verwendet wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Umsetzung der Startsubstanz mit Alkylenoxiden nach anionischem Mechanismus eine mindestens stöchiometrische Menge an basischen Stoffen zugesetzt wird.

3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Umsetzung der Startsubstanz mit Alkylenoxiden nach kationischem Mechanismus eine unterstöchiometrische Menge an basischen Stoffen zugesetzt wird.

4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe der basischen Stoffe bei Temperaturen von 100 °C bis 180 °C erfolgt.