

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

PATENTSCHRIFT

(11) **DD 293 602 A5**

5(51) C 08 G 65/28

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 G / 339 716 4	(22)	12.04.90	(44)	05.09.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) siehe (73)

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

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

(54) Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven Polyetheralkoholen

(55) Polyurethane; Polyetheralkohol; Verfahren; Herstellung; Ethylenoxidblock; Temperaturführung; Propylenoxidkonzentration

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven Polyetheralkoholen, die insbesondere zur Herstellung von Polyurethankaltformweichschäumen geeignet sind. Erfindungsgemäß wird ein Teil des Ethylenoxides für den Endblock bei geringerer Temperatur angelagert und dafür die Temperatur am Beginn der Alkylenoxidanlagerung erhöht.

ISSN C433-6461

3 Seiten

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven Polyetheralkoholen mit Äquivalentgewichten von 1000 bis 3000 und einem Gehalt an primären Hydroxylgruppen $> 80\%$ durch basisch katalysierte Polyaddition von Alkylenoxiden, insbesondere Propylenoxid und Ethylenoxid an mehrwertige Alkohole, wobei am Kettenende Ethylenoxid in Form eines Endblockes angelagert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Alkoxylierungsphase, beginnend vom Reaktionsstart bis vor Beginn der Anlagerung des Ethylenoxidendblockes, die sonst übliche Reaktionstemperatur von 110 bis 115°C nach 40 bis 80% der in dieser Phase zuzugebenden Alkylenoxidmenge auf 108 bis 110°C abgesenkt wird und die daraus resultierenden Reaktionsgeschwindigkeitsverluste durch Anheben der Reaktionstemperatur beim Reaktionsstart auf 123 bis 127°C kompensiert werden, daß der Gehalt an nicht umgesetztem Propylenoxid vor Beginn der Anlagerung des Ethylenoxidendblockes $\leq 0,05\%$ beträgt und daß die Anlagerung des Ethylenoxidendblockes so erfolgt, daß die Ethylenoxidkonzentration im Reaktionsgemisch zu Beginn dieser Reaktionsphase mindestens 3% beträgt und der Reaktordruck am Ende der Zugabe 0,15 MPa nicht überschreitet.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven Polyetheralkoholen mit Äquivalentgewichten von 1000 bis 3000, die insbesondere zur Herstellung von Polyurethankaltformweichschäumen geeignet sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung von Polyetheralkoholen durch Anlagerung von niederen Alkylenoxiden an OH-funktionelle Startsubstanzen, wie Ethylenoxid bzw. Propylenoxid, an zwei-, drei- und/oder höherfunktionelle aliphatische Alkohole wie Ethylenglykol, Glycerol oder Sorbit ist seit langem bekannt und wurde vielfach beschrieben.

Polyether für den Einsatz in Polyurethan-Weichschäumen, insbesondere in Kaltformschäumen, werden vor allem auf Basis dreifunktionaler Startsubstanzen, wie Glycerol, ggf. unter Zusatz eines kleinen Anteils zweifunktionaler Startsubstanzen und blockweise Anlagerung von Propylenoxid und Ethylenoxid, ggf. unter Einschub einer Propylenoxid/Ethylenoxid-Statistik hergestellt. Zur Erhöhung der Reaktivität der Polyether wird vor allem ein mehr oder weniger langer Ethylenoxidendblock abschließend angelagert und damit vor allem der Anteil an primären Hydroxylgruppen angehoben. Die Herstellung von Polyethertypen in Richtung höherer Molgewichte, höherer Reaktivität und eines höheren Gehaltes an primären Hydroxylgruppen ist nach mehreren Verfahrensprinzipien möglich.

Mehrfach beschrieben wird die Möglichkeit zur Anlagerung einer erhöhten Ethylenoxidmenge als Endblock. Damit ist zwar der Anteil der primären Hydroxylgruppen zu steuern bzw. zu erhöhen, aber ein erhöhter Ethylenoxidanteil im Polyether bringt auch Nachteile, z. B. bei der Verarbeitung infolge einer höheren Entmischungsneigung und höherer hydrophiler Eigenschaften.

Die weiteren Verfahren orientieren auf Einflußnahme ohne Erhöhung der Ethylenoxidmenge, z. B. wird nach DD-WP 208469 nach Anlagerung des Propylenoxidblockes entsprechend des Oberfläche/Volumenverhältnisse ein Inertgasvordruck aufgebaut und danach der Ethylenoxidblock angelagert.

Es kann damit zwar die Nachreaktionsphase verbessert und der Anteil an Feststoffen, die zu unlöslichen Bestandteilen führen, gesenkt werden, ein positiver Einfluß auf Reaktivität und den Gehalt an primären Hydroxylgruppen ist nicht feststellbar.

Ähnliche Wirkungen zeigen Polyether, die nach Verfahren nach DD-WP 257941 hergestellt werden. Die Anzahl der Alkylenoxidmenge und des Zugabezeitpunktes nach den optimalen reaktionskinetischen Bedingungen erbringen zwar einen qualitativ und verbesserten Monomerenwechsel und eine Unterdrückung der Strukturschädigung, die Probleme der Reaktivität und der Verbesserung der Molgewichtsverteilung für den Polyetheranteil mit primären Hydroxylgruppen sind damit nicht lösbar.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven Polyetheralkoholen mit hohen Äquivalentgewichten zu entwickeln, die zu Polyurethansystemen mit verbesserter Verarbeitbarkeit und Erzeugnissen mit verbesserten Eigenschaften führen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven Polyetheralkoholen mit Äquivalentgewichten von 1000 bis 3000 mit einem Anteil an primären Hydroxylgruppen über 80% und relativ niedrigen Ethylenoxidanteilen im Endblock zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in der Alkoxylierungsphase, beginnend vom Reaktionsstart bis vor Beginn der Anlagerung des Ethylenoxidendblockes, die sonst übliche Reaktionstemperatur von 110 bis 115°C und 40 bis 80% der in dieser Phase zuzugebenden Alkylenoxidmenge auf 108 bis 110°C abgesenkt wird und die daraus resultierenden Reaktionsgeschwindigkeitsverluste durch Anheben der Reaktionstemperatur beim Reaktionsstart auf 123 bis 127°C kompensiert werden, daß der Gehalt an nicht umgesetztem Propylenoxid vor Beginn der Anlagerung des Ethylenoxidblockes $\leq 0,05\%$ beträgt und daß die Anlagerung des Ethylenoxidendblockes so erfolgt, daß die Ethylenoxidkonzentration im Reaktionsgemisch zu Beginn dieser Reaktionsphase mindestens 3% beträgt und der Reaktordruck am Ende der Zugabe 0,15 MPa nicht überschreitet.

Durch das gezielte Anheben der Reaktionstemperatur in der Anfangsphase der Alkoxylierung gegenüber der sonst üblichen Reaktionstemperatur und das entsprechende Absenken in der fortgeschrittenen Phase der Anlagerung des Ethylenoxidendblockes wird dieselbe durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit erzielt wie bei durchgängiger mittlerer Temperatur. Wichtig ist, daß durch die modifizierte Temperaturführung die zu monofunktionellen Nebenprodukten führende Kettenübertragungsreaktion deutlich zurückgedrängt wird.

Werden so z.B. 50% der Alkylenoxidsmenge bei erhöhter Temperatur und 50% bei abgesenkter Temperatur zugegeben, sind diese Effekte ganz erheblich. Dosierte man jedoch nur weniger als 20% bei erhöhter Temperatur, mehr als 60% bei der mittleren Temperatur und weniger als 20% bei abgesenkter Temperatur zu, werden die positiven Einflüsse des erfindungsgemäßen Verfahrens mehr und mehr nivelliert.

Es besteht prinzipiell auch die Möglichkeit, mehr als 50% der Alkylenoxidsmenge bei abgesenkter Temperatur zuzugeben. Das führt dann zwar zu einer weiteren qualitativen Verbesserung, geht aber bereits bei Anteilen von mehr als 60% mit einem deutlichen Absinken der durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeit einher.

Werden andererseits mehr als 50% bei erhöhter Temperatur zudosiert, wird zwar ein Anwachsen der durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeit erreicht, aber schon bei Anteilen von mehr als 60% müssen Abstriche hinsichtlich der Qualität gemacht werden.

Es ist wichtig, daß der Gehalt an nicht umgesetzter Propylenoxid von Beginn der Anlagerung des Ethylenoxidendblockes $< 0,05\%$ beträgt. Dadurch ist die Möglichkeit, daß das wesentlich reaktionsfähigere Ethylenoxid schon nahezu vollständig reagiert hat und durch Anlagerung von Propylenoxid sekundäre Hydroxylgruppen gebildet werden, die anschließend nicht mehr in primäre umgewandelt werden können, praktisch gänzlich ausgeschlossen.

Es ist bekannt, daß bei der Anlagerung eines Ethylenoxidendblockes an einen Vorpolymeren auf Basis Propylenoxid der Anteil an primären Hydroxylgruppen in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge zunächst linear zunimmt.

Durch das Abflauen von Nebenreaktionen ist das bei höheren Umsatzraten nicht mehr der Fall. Es wurde nun überraschend festgestellt, daß diese Nebenreaktionen durch Absenken des Reaktordruckes und damit der Zugabegeschwindigkeit im fortgeschrittenen Prozeß-Stadium zurückgedrängt werden können.

Die daraus resultierende Verlängerung der Prozeßdauer in dieser Phase wird ausgeglichen durch Erhöhung der Zugabegeschwindigkeit in der Anfangsphase der Ethoxylierung, indem die Ethylenoxidkonzentration im Reaktionsgemisch auf mindestens 3% eingestellt wird.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

In einen 1,5l-Autoklaven werden nacheinander 200 g eines bei 135°C hergestellten alkalischen Vorpolymeren auf Basis Glycerol und Propylenoxid mit einem Molgewicht von 1000 und einer Gesamtalkalität von 2,2% KOH und 3 g festes Kaliumhydroxid eingefüllt, mit Stickstoff gespült und auf 125°C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur werden insgesamt 800 ml Propylenoxid bei der Temperatur von 125°C vorgelegt, und dabei wird nach Eindosieren von 400 ml Propylenoxid die Reaktionstemperatur stufenweise auf 108°C abgesenkt und nach der Nachreaktion der Gehalt an nichtumgesetzten Propylenoxid durch Ausblasen mit Stickstoff auf $\leq 0,01\%$ eingestellt.

Anschließend werden unter Beachtung einer stationären Ethylenoxidkonzentration von 3,5% 160 ml Ethylenoxid eindosiert und die Dosierung wird am Ende der Zugabe auf einen Reaktionsdruck von 0,05 MPa eingestellt.

Nach Abschluß der Ethylenoxidzugabe wird bei 115°C eine Nachreaktionsphase angeschlossen und danach der Rohpolyether durch Neutralisation mit Phosphorsäure, durch Vakuumdestillation und durch Filtration gereinigt. Der Fertigpolyether hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 32 mg KOH/g
Jodzahl	= 1,2 g J ₂ /100 g
Gehalt primäre Hydroxylgruppen	= 86 %

und ist zur Herstellung hochelastischer Polyurethanschäume mit hervorragender Eigenschaften einsetzbar.

Ausführungsbeispiel 2

In einen 1,5l-Autoklaven werden nacheinander 150 g eines alkalischen Vorpolymeren auf Basis Glycerol und Propylenoxid mit einem Molgewicht von 1100, einer Gesamtalkalität von 1,9% KOH und 3 g festes Kaliumhydroxid eingefüllt, mit Stickstoff gespült und auf 127°C erwärmt.

Nach Erreichen dieser Temperatur werden insgesamt 850 ml Propylenoxid eindosiert und bei diesem Dosiervorgang wird nach Eindosieren von 550 ml Propylenoxid die Reaktionstemperatur auf 108°C abgesenkt und damit nach der Nachreaktion der Gehalt an nichtumgesetztem Propylenoxid auf 0,02% eingestellt. Die Gesamtdauer der Propylenoxid-Dosierung und Nachreaktion beträgt 5 h. Anschließend wird mit Stickstoff ausgeblasen und bei Temperaturen von 120°C und unter Beachtung einer stationären Ethylenoxidkonzentration von 4% werden 200 ml Ethylenoxid eindosiert und die Dosierung wird am Ende der Zugabe auf einen Reaktionsdruck von 0,14 MPa eingestellt. Nach Abschluß der Ethylenoxidzugabe wird bei 115°C eine Nachreaktionsphase angeschlossen und danach der Rohpolyether durch Neutralisation mit Salzsäure und Propylenoxid, durch Vakuumdestillation und abschließender Filtration gereinigt.

Der Fertigpolyether hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 29 mg KOH/g
Jodzahl	= 1,5 g J ₂ /100 g
Gehalt primärer Hydroxylgruppen	= 89 %

und ist zur Herstellung hochelastischer Polyurethanschäume mit hervorragenden Eigenschaften einsetzbar.