



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **247 223 A1**

4(51) C 08 G 65/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 G / 287 625 0	(22)	06.03.86	(44)	01.07.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Synthesewerk Schwarzheide, 7817 Schwarzheide, DD
(72)	Güttes, Bernd, Dipl.-Chem.; Marquardt, Renate, Dipl.-Chem.; Meyer, Bärbel, DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen
------	---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die hauptsächlich für die Herstellung harter und halbharter Polyurethanschäume geeignet sind. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch basisch katalysierte Umsetzung von Formose mit Alkylendioxyden unter Vermeidung strukturverändernder Nebenreaktionen und ohne den aufwendigen Formosehydrierschritt zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die durch Selbstkondensation von Formaldehyd hergestellte Formose mit einer Koinitiatorkombination vermischt und im Beisein eines Katalysatorsystems mit einer Alkylendioxydteilmenge umgesetzt wird. Danach wird vorhandenes Wasser und/oder unumgesetzte leichtflüchtige Verbindungen destillativ entfernt. Der Destillationsrückstand wird anschließend mit der Restmenge an Alkylendioxyd umgesetzt und der entstandene Rohpolyetheralkohol auf üblichem Wege gereinigt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen als Rohstoff für harte und halbharte Polyurethanschäume, **dadurch gekennzeichnet**, daß die durch Selbstkondensation von Formaldehyd hergestellte Formose mit einer Koinitiatorkombination aus monomeren Koinitiatoren, wie 2- bis 8funktionelle OH-gruppenhaltige Substanzen und polymeren Koinitiatoren, insbesondere Polyetheralkoholen auf Basis von Zuckeralkoholen, vermischt, im Beisein eines Katalysatorsystems, bestehend aus dem Katalysatorrestgehalt aus der Formoseherstellung, insbesondere Anteile an unverbrauchten Alkali- und Erdalkalikarbonaten und basisch wirkenden Umwandlungsprodukten aus den Alkali- und Erdalkalikarbonaten sowie entstehende und vorhandene saure Bestandteile sowie dem Katalysatorzusatz für die Alkylenoxidpolymerisation, wobei hierfür üblich basische Alkali- und Erdalkalihydroxide, insbesondere Kaliumhydroxid, eingesetzt werden, mit einer Alkylenoxidteilmenge von 10% bis 40% von der gesamten Alkylenoxidmenge umgesetzt, anschließend vorhandenes Wasser und/ oder andere unumgesetzte leichtflüchtige Verbindungen destillativ entfernt und mit der Restmenge an Alkylenoxid weiter umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als 2- bis 8funktionelle OH-gruppenhaltige Verbindungen insbesondere Glycerol, Trimethylolpropan, Sorbit oder Saccharose einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die hauptsächlich für die Herstellung harter und halbharter Polyurethanschäume geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen sind seit langem bekannter Stand der Technik. Sie erfolgen durch Polymerisation von Alkylenoxiden mit sich selbst oder durch Anlagerung von insbesondere niedermolekularen Alkylenoxiden an Startsubstanzen mit aktiven H-Atomen. Die Startsubstanzen und ihre Art, Reihenfolge und Menge der anzulagernden Alkylenoxide werden entsprechend dem Einsatzzweck des Polyetheralkohols ausgewählt. Für den Einsatz zur Herstellung von harten bzw. halbharten Polyurethanschäumen werden tri- oder höherfunktionelle OH-gruppenhaltige Substanzen, beispielsweise Glycerol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, verschiedene Zuckeralkohole wie Sorbit, Mannit, Xylit oder verschiedene Saccharide wie Glucose, Saccharose bzw. Oligo- oder Polysaccharide verwendet. Zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit gesteuerter Funktionalität und recht einfacher Vorstufensynthese werden OH-funktionelle Starter auf Basis einer Selbstkondensation von Formaldehyd eingesetzt. Für diese Selbstkondensation von Formaldehyd sind mehrere Verfahren unter Einsatz verschiedener Katalysatoren oder auch Kokatalysatoren bekannt. Das bei der Selbstkondensation von Formaldehyd entstehende Gemisch aus mehrwertigen Alkoholen, Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen wird als Formose bezeichnet und für den Einsatz zur Herstellung von Polyetheralkoholen hydriert bzw. reduziert und das dabei entstehende mehrfunktionelle Alkoholgemisch nach üblichen Bedingungen der anionischen Polymerisation mit Alkylenoxiden zum Polyetheralkohol umgesetzt. Durch den zusätzlichen Schritt der Hydrierung wird das Gesamtverfahren trotz des Einsatzes carbochemischer Grundchemikalien äußerst unökonomisch. Außerdem paßt der Verfahrensschritt der Formosereduktion weder apparativ noch von den Parametern her in die übliche Polyetheralkoholherstellung und verlangt zusätzliche aufwendige Technologien. Weiterhin bekannt ist auch der direkte Einsatz von Formose aus der Selbstkondensation von Formaldehyd zur Polyetheralkoholherstellung, allerdings wird bei den bekannten Verfahren die Formose in Gegenwart stark saurer Katalysatoren umgesetzt, wobei entweder Formose oder Gemische aus Formose und Mono- bzw. Disacchariden und/oder weiterer zwei- oder mehrwertiger Alkohole bzw. Polyetheralkohole, Polyesteralkohole, Polyacetate oder Polycarbonate eingesetzt werden. Diese Verfahren haben mehrere Nachteile, insbesondere laufen neben der eigentlichen Addition der Alkylenoxide in größerem Umfang verschiedene nicht steuerbare Nebenreaktionen wie Acetalisierungs- bzw. Ketalisierungsreaktionen oder auch Rückspaltungsreaktionen ab, die den Molekulargewichts- und Strukturaufbau erheblich stören. Es ist mit diesen Verfahren nicht möglich, einen bestimmten Polyetheralkoholtyp reproduzierbar herzustellen, und damit ist eine Anwendung derartiger Polyetheralkohole zur Polyurethanherstellung äußerst fraglich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen zu entwickeln, die für den Einsatz in harten und halbharten Polyurethanschäumen geeignet sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch basisch katalysierte Umsetzung in Formose mit Alkylenoxiden unter Vermeidung von strukturverändernden Nebenreaktionen und ohne den aufwendigen Formosehydrierschritt zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die durch Selbstkondensation von Formaldehyd hergestellte Formose mit einer Koinitiatorkombination vermischt und im Beisein eines Katalysatorsystems mit einer Alkylenoxidteilmenge versetzt wird. Danach werden vorhandenes Wasser und/oder unumgesetzte leichtflüchtige Verbindungen destillativ entfernt. Der Destillationsrückstand wird mit der Restmenge an Alkylenoxid umgesetzt und eine Nachreaktion durchgeführt. Der entstandene Rohpolyetheralkohol wird auf dem üblichen Weg neutralisiert und gereinigt. Die eingesetzte Formose kann durch übliche katalytisch gesteuerte Selbstkondensation von Formaldehyd hergestellt werden, wobei insbesondere Katalysatoren und Katalysatorsysteme unter Einsatz von Alkali- oder Erdalkalikarbonaten angewendet werden und die Selbstkondensation an bestimmten Stufen abgebrochen werden kann und das Formosegemisch unbehandelt oder nach teilweiser Aufkonzentrierung einzelner Inhaltsstoffe eingesetzt wird. Als Koinitiator wird eine Kombination aus monomeren und polymeren Koinitiatoren verwendet.

Als monomere Koinitiatoren werden 2- bis 8funktionelle OH-gruppenhaltige Substanzen, insbesondere Glycerol, Trimethylolpropan, Sorbit oder Saccharose einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt. Als polymere Koinitiatoren werden insbesondere Alkylenoxidanlagerungsprodukte an mehrfunktionelle OH-gruppenhaltige Substanzen mit Restgehalten an basischen Katalysatoren und Alkylenoxiden oder gereinigt zugesetzt und hierfür insbesondere Polyetheralkohole auf Basis von Zuckeralkoholen, Mono- oder Disacchariden, verwendet. Die Umsetzung des Formose-Koinitiatorgemisches mit Alkylenoxiden wird im Beisein eines Katalysatorsystems durchgeführt. Das Katalysatorsystem besteht zum einen aus dem Katalysatorrestgehalt aus der Formoseherstellung und umfaßt den Hauptkatalysator und gegebenenfalls den Katalysator, das heißt insbesondere die Anteile an unverbrauchten Alkali- oder Erdalkalikarbonaten und basisch wirkende während der Formoseherstellung und -lagerung entstehende Umwandlungsprodukte aus der Alkali- und Erdalkalikarbonaten und entstehende und vorhandene saure Bestandteile und zum anderen aus dem Katalysatorzusatz für die Alkylenoxid-Polymerisation, wobei hierfür übliche basische Alkali- und Erdalkalihydroxide, insbesondere Kaliumhydroxid, eingesetzt werden. Das Startgemisch aus Formose, Koinitiatorkombination und Katalysator wird in einem üblichen Autoklaven oder Kreislaufreaktor mit Stickstoff inertisiert, auf Temperaturen von 80°C bis 130°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird eine Teilmenge Alkylenoxiden, insbesondere Propylenoxid und/oder Ethylenoxid kontinuierlich oder portionsweise eindosiert und zur Umsetzung gebracht. Nach Anlagerung dieser Alkylenoxidteilmenge von 10% bis zu 40% der gesamten Alkylenoxidmenge werden vorhandenes Wasser und/oder unumgesetzte leichtflüchtige Verbindungen destillativ entfernt, wobei insbesondere eine Vakuumdestillation bei Temperaturen von 100°C bis 120°C durchgeführt wird. Der Destillationsrückstand wird anschließend mit der Restmenge an Alkylenoxid umgesetzt und danach wird eine Nachreaktion angeschlossen. Der entstandene Rohpolyether wird üblicherweise durch Neutralisation mit Säuren, durch Vakuumdestillation zur Wasserentfernung und durch Filtration zur Salz Entfernung gereinigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat folgende Vorteile: Es beinhaltet die Möglichkeit, Formaldehyd, eine carbochemische Grundchemikalie, zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit hoher Qualität einzusetzen und die Formose ohne aufwendige Hydrierverfahren zur Polyetheralkoholsynthese zu verwenden. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Koinitiatoren- und Katalysatorenkombination ist es möglich, die Formose ohne Nebenreaktion, Strukturänderungen und Spaltreaktionen mit Alkylenoxiden umzusetzen. Die Katalyse ist derart selektiv, daß es möglich ist, Polyetheralkohole mit gezielten Eigenschaften, insbesondere mit passendem Funktionalitäts-(Hydroxylzahl)-Viskositäts-Verhältnis herzustellen. Die sonst üblichen Oxydations- und Reduktionsvorgänge bei der Formoseverarbeitung werden weitgehend unterbunden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem 1,5l — Autoklaven mit Rührer, Heiz- und Kühlmöglichkeit, einer Alkylenoxiddosiervorrichtung und Druck- und Temperaturmessung werden nacheinander 200g eines Formosegemisches mit Kalziumkarbonatrestgehalt, 50g Glycerol und 50g eines Rohpolyethers auf Basis Saccharose, Glycerol und Propylenoxid mit einem Propylenoxidrestgehalt von 0,1% und einem Kaliumhydroxidrestgehalt von 0,25% von der gesamten Rohpolyethermenge und 0,5g festes Kaliumhydroxid eingefüllt, mit Stickstoff inertisiert und auf eine Temperatur von 120°C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur werden nacheinander 100ml Propylenoxid eindosiert und zur Umsetzung gebracht. Anschließend werden mittels einer Vakuumdestillation nichtumgesetztes Wasser und andere leichtflüchtige Verbindungen entfernt und in das Reaktionsgemisch werden danach bei Temperaturen um 120°C weitere 700ml Propylenoxid eindosiert. Nach einer Nachreaktionsphase bei 110°C wird der Rohpolyether durch Neutralisation mit Säure, Destillation zur Wasserentfernung und Filtration gereinigt.

Der Fertigpolyetheralkohol hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 490 mg KOH/g
Säurezahl	= 0,1 mg KOH/g
pH-Wert	= 6,9
Viskosität bei 25°C	= 3500 mPas

Beispiel 2

In einem 1,5l-Autoklaven gemäß Ausführungsbeispiel 1 werden nacheinander 200g eines Formosegemisches mit einem wirksamen Restgehalt an Kalziumkarbonat und Kaliumhydroxid, 200g Glycerol, 20g eines gereinigten Polyetheralkohols auf Basis Sorbit, Ethylenglykol und Propylenoxid und 2g festes Kaliumhydroxid eingefüllt, mit Stickstoff inertisiert und auf eine Temperatur von 115°C erwärmt.

Nach Erreichen der Temperatur werden nacheinander 300ml Propylenoxid eindosiert, intensiv mit dem Startgemisch verrührt und zur Umsetzung gebracht. Anschließend wird nichtumgesetztes Wasser mittels Vakuumdestillation entfernt, danach werden weitere 600ml Propylenoxid eindosiert. Nach einer Nachreaktion und der üblichen Reinigung entsteht ein Fertigpolyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 450 mg KOH/g
Säurezahl	= 0,1 mg KOH/g
pH-Wert	= 7,2