



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 257 835 A1

4(51) C 08 G 65/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 300 206 0

(22) 26.02.87

(44) 29.06.88

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

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

(54) Verfahren zur Herstellung und Funktionalitätserhöhung von Polyetheralkoholen

(55) Polyetheralkohole, Funktionalitätserhöhung, Startsubstanzen, Kondensation, Alkoholfunktionalität

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und Funktionalitätserhöhung von Polyetheralkoholen, die hauptsächlich für den Einsatz in Polyurethanschäumen geeignet sind. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung und Funktionalitätserhöhung von Polyetheralkoholen auf Basis von OH-funktionellen Startsubstanzen zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als OH-funktionelle Startsubstanzen Kondensationsprodukte mehrwertiger Alkohole mit einer Alkoholfunktionalität > 2 eingesetzt werden.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Funktionalitätserhöhung von Polyetheralkoholen auf Basis von OH-funktionellen Startsubstanzen, Alkylenoxiden und üblichen Katalysatoren, **dadurch gekennzeichnet**, daß als OH-funktionelle Startsubstanzen Kondensationsprodukte zwei- oder dreifachkondensierter höherfunktioneller Alkohole mit einer Alkoholfunktionalität > 2 und einem geringen Anteil unkondensierter mehrwertiger Alkohole und einem Anteil höherkondensierter Produkte eingesetzt werden und die Kondensation der höherfunktionellen Alkohole teils gleichzeitig mit beziehungsweise vor der Alkylenoxidanlagerung erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und Funktionalitätserhöhung von Polyetheralkoholen, die hauptsächlich für den Einsatz in Polyurethanschäumen geeignet sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung von Polyetheralkoholen durch Umsetzung von Alkylenoxiden und hierbei insbesondere der beiden niederen Alkylenoxide mit sich selbst oder durch Anlagerung der Oxide an Startsubstanzen mit aktiven H-Atomen ist seit langem bekannt und in vielen Möglichkeiten beschrieben worden.

Zur Variation der Polyetheralkohol-Eigenschaften werden vor allem die Art der Startsubstanz, die Art und Menge möglicher Koinitiatoren, die Art der Alkylenoxide, deren Menge zur Startsubstanzeinsatzmenge und deren Einbauart als Block oder in statistischer Anordnung modifiziert. Die Umsetzung der Alkylenoxide mit der Startsubstanz wird hierbei vor allem mittels basischer Katalysatoren gesteuert und bei Temperaturen von 80°C bis 130°C und Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa durchgeführt. Als Alkylenoxide werden vor allem Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und als Startsubstanzen H-funktionelle Verbindungen, wie aliphatische beziehungsweise aromatische Amine oder aliphatische beziehungsweise aromatische Alkohole, Zuckeralkohole oder Saccharide eingesetzt. Für bestimmte Anwendungsfälle, insbesondere beim Einsatz in Hartschaumsystemen, ist es nötig, höherfunktionelle Polyetheralkohole auf Basis höherfunktioneller Startsubstanzen herzustellen. Für diesen Zweck der Funktionalitätserhöhung werden gemäß US-PS 3346557, DE-AS 1176358, DD-WP 136833 und DD-WP 140670 vor allem höherfunktionelle Alkohole, Zuckeralkohole, Mono-, Di- oder Oligosaccharide, wie Pentaerythrit, Sorbit, Glukose, Saccharose, eingesetzt.

Diese Substanzen haben den Nachteil, daß sie im Bereich der Reaktionstemperaturen oft sehr hochviskos oder noch fest sind und daher sowohl die Katalysatorlöslichkeit und -aktivierung als auch die Alkylenoxidlöslichkeit äußerst schwierig und unvollständig ist. Zur Beseitigung dieser Nachteile werden Koinitiatoren zu- und umgesetzt. Hierfür werden vor allem dünnflüssige H-funktionelle Substanzen, wie Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol und/oder Glycerol, eingesetzt. Dieser Koinitiatorzusatz hat nun ebenfalls wieder, wie WP C08G/220992, WP 219204, DE-AS 1210554, DE-AS 1443026 zeigen, Nachteile. Die in Frage kommenden Substanzen sind zu niederfunktionell und haben oft nur eine zu geringe Wirksamkeit hinsichtlich der Löslichkeit. Es muß oftmals ein hoher Koinitiatorüberschuß eingesetzt werden, wodurch die mittlere Funktionalität weiter absinkt.

Der ansonsten im Stand der Technik US-PS 3165508, DE-PS 1002307, DE-AS 1177127, DE-AS 1593214, DE-OS 234470 und DE-OS 2523272 übliche Einsatz sehr hochfunktioneller Startsubstanzen zur Erhöhung der Polyetheralkoholfunktionalität, wie Saccharose, Stärke beziehungsweise Cellulose, hat mehrere Nachteile, es können nur Polyethertypen mit engem Anwendungsbereich im Polyurethanhartschaum und schlechter Randzonenaushärtung beziehungsweise niedriger Dimensionsstabilität der erzeugten Polyurethane hergestellt werden, die sowohl als Fertigpolyether für die Anwendung als auch schon als Startsubstanz für die Alkoxylierung mit flüssigen, das heißt niederfunktionellen Substanzen, vermisch werden müssen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung und Funktionalitätserhöhung von Polyetheralkoholen auf Basis von OH-funktionellen Startsubstanzen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung und Funktionalitätserhöhung von Polyetheralkoholen auf Basis OH-funktioneller Startsubstanzen unter Vermeidung des Einsatzes von Koinitiatoren bei gleichzeitiger Anhebung der mittleren Polyetherfunktionalität und einer Startphase und Alkylenoxidreaktion in hoher Raum-/Zeitausbeute zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als OH-funktionelle Startsubstanzen Kondensationsprodukte mehrwertiger Alkohole mit einer Alkoholfunktionalität > 2 eingesetzt und zur basisch katalysierten Umsetzung mit Alkylenoxiden verwendet werden. Als Kondensationsprodukte werden zwei- oder dreifachkondensierte höherfunktionelle Alkohole mit einer Funktionalität > 4 und einem geringen Anteil unkondensierter mehrwertiger Alkohole und einem Anteil höherkondensierter Produkte eingesetzt. Die Kondensationsprodukte werden einzeln, als Gemisch untereinander oder im Gemisch der Kondensationsprodukte mit den mehrwertigen Alkoholen zur Umsetzung mit Alkylenoxiden eingesetzt. Die Anlagerung der

Alkylenoxide wird bei üblichen Bedingungen der anionischen Polymerisation wie Temperaturen von 80°C bis 130°C, Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa und Zusatz basischer Katalysatoren, insbesondere von Alkali- beziehungsweise Erdalkalihydroxiden in einer Menge von 0,05 bis 0,5% Kaliumhydroxid vom Rohpolyether, durchgeführt und durch die teils gleichzeitige beziehungsweise vorher erfolgte Kondensation der mehrwertigen Alkohole und der Verwendung der dabei entstandenen Kondensationsprodukte wird eine Funktionalitätserhöhung ermöglicht. Als Alkylenoxide werden vor allem Ethylenoxid und/oder Propylenoxid verwendet und einzeln, nacheinander oder gemeinsam als statistisches Gemisch angelagert. Nach Einbringen des Alkylenoxids wird das entstandene Rohpolyethergemisch mit erhöhter Funktionalität zur Entfernung des Katalysators wie üblich durch Neutralisation mit Säure, durch Vakuumdestillation zur Wasserentfernung und durch Filtration zur Salz Entfernung gereinigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat mehrere Vorteile. Durch die teils gleichzeitige oder auch vorherige Kondensation mehrwertiger Alkohole und den Einsatz der Kondensationsprodukte ist es möglich, die Funktionalität der Polyetheralkohole merklich zu erhöhen, ohne daß sonst übliche Koinitiatoren eingesetzt werden müssen. Die Schwierigkeiten bei der Anwendung höherfunktioneller Substanzen nach dem Stand der Technik, lange Startphase und damit Qualitätsschäden am Molekül, Einsatz von Koinitiatoren zur Verbesserung der Katalysator- und Alkylenoxidlöslichkeit, damit nur sehr geringe Funktionalitätserhöhung, können überraschenderweise umgegangen werden, und damit ist es möglich, infolge guter Startphase Polyetheralkohole ohne Molekülschäden und infolge koinitiatorfreier Polyetheralkoholsynthese eine hohe Funktionalität und enge Molekulargewichtsverteilung zu erzielen.

Ausführungsbeispiel 1

In einen 1,5-l-Autoklaven mit Rührer, Heiz- und Kühlmöglichkeit und einer Dosiervorrichtung für Alkylenoxide werden nacheinander 400 g Di-Trimethylolpropan und 6 g wäßrige 48%ige Kalilauge eingefüllt, mit Stickstoff inertisiert und dann auf Temperaturen von 115°C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur werden nacheinander 500 ml Propylenoxid eindosiert und durch intensives Vermischen zur Umsetzung gebracht. Nach Eindosieren des Propylenoxids wird eine Nachreaktionsphase angeschlossen und der entstandene Rohpolyether wie üblich vom Katalysator durch Neutralisation mit Phosphorsäure, durch Vakuumdestillation zur Wasserentfernung und durch Filtration zur Salz Entfernung gereinigt. Der Fertigpolyether ist von einheitlicher Zusammensetzung und hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl: = 480 mg KOH/g
 Viskosität bei 25°C: = 13700 mPas
 pH-Wert: = 7,2
 Funktionalität: = 4

Ausführungsbeispiel 2

In einen 1,5-l-Autoklaven mit den Ausrüstungsbauteilen gemäß Ausführungsbeispiel 1 werden nacheinander 300 g Di-Trimethylolpropan, 100 g Trimethylolpropan und 3 g festes Kaliumhydroxid eingefüllt, mit Stickstoff inertisiert und auf eine Temperatur von 110°C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur werden nacheinander 800 ml Propylenoxid eindosiert und durch intensives Verrühren und Vermischen mit der Startmischung zur Umsetzung gebracht. Nach dem Eindosieren des Propylenoxids wird eine Nachreaktionsphase angeschlossen und der entstandene Rohpolyether üblicherweise vom Katalysator gereinigt. Der Fertigpolyether ist von einheitlicher Zusammensetzung und hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl = 380 mg KOH/g
 Viskosität bei 25°C: = 7200 mPas
 pH-Wert: = 6,9
 Funktionalität: = 3,8