



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

207 307

Int.Cl.³

3(51)

C 08 G 65/26

C 08 G 18/28

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G/ 2368 997

(22) 21.01.82

(45) 22.02.84

- (71) VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE, KOMBINAT SYS, SCHWARZHEIDE, DD;
 ALLUNIONSFORSCHUNGSINSTITUT FUER SYNTHETISCHE HARZE, WLADIMIR, SU
 (72) GUETTES, BERND, DIPL.-CHEM., DD; GLADKOWSKI, GLEB, KANDIDAT DER CHEM. WISSENSCHAFTEN, SU;
 JESIPOW, JURI, KANDIDAT DER TECHN. WISSENSCHAFTEN, SU;
 LEBEDEV, WLADIMIR, KANDIDAT DER CHEM. WISSENSCHAFTEN, SU;
 PETROW, JEWGENI, KANDIDAT DER CHEM. WISSENSCHAFTEN, SU; STOLZE, MICHAEL, DIPL.-ING., DD;
 ROMANOWSKI, HELMUT, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM., DD;
 LOESCHAU, SIEGBERT, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM., DD;
 MARQUARDT, RENATE, DIPL.-CHEM., DD; WINKLER, JUERGEN, DIPL.-CHEM., DD; MAGNUS, BERND, DD;
 GROSSMANN, HANS-JUERGEN, DIPL.-CHEM., DD;
 (73) siehe (72)
 (74) VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE, KOMB. SYS, BUERO F. SCHUTZRECHTE, 7817 SCHWARZHEIDE 1

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERALKOHOLEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die hauptsächlich für die Herstellung starrer Polyurethan-Schäume geeignet sind. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch anionisch katalysierte Umsetzung von definierten aromatischen Polyamingemischen und Koinitiatoren mit Alkylenoxiden zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Startsubstanz aromatische Polyamingemische aus 2- bis 8-kernigen Aminen verwendet werden, die als abgestimmtes Gemisch zwischen den zweikernigen Aminen 4,4'-Methyldianilin, 2,4'-Methyldianilin, 2,2'-Methyldianilin, dem OH- und/oder NH- bzw. NH²-funktionellen Koinitiator, dem basischen Katalysator und Alkylenoxid zur Reaktion gebracht wird.

-1- 236899 7

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die hauptsächlich für die Herstellung starrer Polyurethan-Schäume geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Polyetheralkoholen durch Umsetzen von Aminen, insbesondere aliphatischen und/oder aromatischen Aminen mit Alkylenoxid ist lange bekannt. Dabei werden zur Variation der Polyetheralkohol-Eigenschaften bzw. des Einsatzgebietes die verschiedensten Amine einzeln oder als Gemisch untereinander bzw. im Gemisch mit OH-funktionellen Ko-initiatoren eingesetzt und nach anionischem Mechanismus unter Einsatz von basischen Katalysatoren mit Propylen- und/oder Ethylenoxid zum Polyetheralkohol umgesetzt. Zur Herstellung von Hartschaumsystemen mit besonders guten Eigenschaften für den Einsatz im Bauwesen, der Möbelindustrie und dem Fahrzeugbau werden in einer Reihe bekannter Verfahren vor allem aromatische Amine wie Methyldianilin, Toluylendiamin und/oder Anilin eingesetzt. Für die Herstellung von Polyurethanen mit strukturellen Eigenschaften und zur generellen Verbreiterung der Eigenschaftspalette werden spezielle aromatische Amingemische bzw. Polyamingemische oder Gemische mit aliphatischen

Aminen eingesetzt.

Alkoholische Koinitiatoren wie Glyzerol, Trimethylolpropan oder bestimmte Glykole werden zur Steuerung der Viskosität eingesetzt, während zur Steigerung der Funktionalität höherfunktionelle Zuckeralkohole wie Sorbit oder Saccharide wie Saccharose eingesetzt werden. Die Alkoxylierung läuft nach den üblichen Parametern als Druckreaktion bei Temperaturen von 80 °C bis 120 °C. Katalysiert wird die Umsetzung entweder durch die Basizität der als Startsubstanzen eingesetzten Amine oder durch zugesetzte Alkalien bzw. Erdalkalien wie KOH oder NaOH.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen auf der Basis aromatischer Polyamingemische zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch anionisch katalysierte Umsetzung von definierten aromatischen Polyamingemischen und Koinitiatoren mit Alkylenoxiden zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Startsubstanz aromatische Polyamingemische aus 2- bis 8-kernigen Aminen verwendet werden, die als abgestimmtes Gemisch zwischen den zweikernigen Aminen 4,4'-Methyldianilin, 2,4'-Methyldianilin, 2,2'-Methyldianilin, dem OH- und/oder NH- bzw. NH₂-funktionellen Koinitiator, dem basischen Katalysator und Alkylenoxid zur Reaktion gebracht wird. Das angewendete aromatische Polyamingemisch entsteht bei der sauren Kondensation von Anilin mit Formaldehyd und enthält im wesentlichen 2- bis 8-kernige Amine mit einstellbaren Gehalten an definierten Methyldianilin-Isomeren. Zur Steuerung bestimmter Polyetheralkohol-Eigenschaften werden zur Umsetzung definierter Koinitiatoren insbesondere OH- und/oder weitere NH- bzw. NH₂-

funktionelle Substanzen wie Glyzerol, Trimethylolpropan, bestimmte Glykole oder Zuckeralkohole eingesetzt und einzeln oder im Gemisch untereinander in einem definierten Verhältnis der Polyaminmischung zugesetzt.

Die eigene katalytische Wirkung der aminischen Startmischung kann durch einen bestimmten Teil an basischem Katalysator ergänzt werden. Es werden vor allem Alkali- bzw. Erdalkali-hydroxide und/oder Amine wie Trimethylamin verwendet. Nach Vermischen der Startkomponenten wird unter üblichen Bedingungen der anionischen Polymerisation Alkylenoxid bei Temperaturen von 80 °C bis 120 °C und Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa in üblichen Druckreaktoren angelagert, wobei diese Anlagerung von vorzugsweise Propylen- und/oder Ethylenoxid einzeln, als statistisches Gemisch oder in blockweiser Anordnung erfolgt. Das Alkylenoxid wird kontinuierlich oder portionsweise in das Start- bzw. Reaktionsgemisch eindosiert und mittels Rühren und/oder Umpumpen darin intensiv vermischt. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden 45 Teile bis 75 Teile 4,4'-Methyldianilin, 1 Teil bis 3 Teile 2,4'-Methyldianilin, 0,01 Teile bis 0,1 Teile 2,2'-Methyldianilin, 50 Teile bis 150 Teile Koinitiator und 1 Teil bis 3 Teile Katalysator vermischt und darauf abgestimmt mit 100 Teilen bis 400 Teilen Alkylenoxid umgesetzt. Nach der Alkylenoxidanlagerung wird das Reaktionsgemisch zur Nachreaktion bei einer Temperatur von 90 °C bis 120 °C weiter im Kreislauf gepumpt, anschließend auf eine Temperatur von 80 °C abgekühlt und durch Säurezugabe neutralisiert. Wasser und andere leichtflüchtige Bestandteile werden durch Vakuumdestillation bzw. Strippen mit Inertgas entfernt und die entstehenden Salze abfiltriert. Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß durch die Anwendung eines abgestimmten Gemisches aus aromatischem Polyamingemisch, Koinitiator, Katalysator und Alkylenoxid definierte Polyetheralkohole hergestellt werden können, die für die Anwendung spezieller Hartschaumsysteme verwendet werden. Der Reaktionsstart des erfindungsgemäßen Gemisches ist ohne die üblichen Schwierigkeiten infolge der günstigen Viskositäts-, Lösungs- und Mischungsverhältnisse in guten Raum-Zeit-

Ausbeuten durchführbar. Eine Steuerung der Polyetheralkohol-Kennzahlen, insbesondere von Viskosität und Hydroxylzahl, ist auch bei Anwendung von Polyamingemisch mit schwankender Qualität möglich.

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

In einen 1 l - Stahlautoklaven, der mit Heizung, Kühlung und einem Rührer versehen ist, werden nacheinander 100 g eines aromatischen Polyamingemisches mit 57 g 4,4'-Methyldianilin, 1,5 g 2,4'-Methyldianilin und 0,02 g 2,2'-Methyldianilin im Zweikernanteil und 80 g Glyzerol und 2,5 g KOH eingefüllt, mit Stickstoff gespült und unter Rühren auf eine Temperatur von 115 °C erhitzt. Nach Erreichen dieser Reaktions-temperatur werden kontinuierlich 350 g Propylenoxid eindosiert und mit dem Startgemisch intensiv verrührt. Das Rühren wird nach Ende der Dosierung noch zwei Stunden bei einer Temperatur von 110 °C fortgesetzt. Der entstandene Rohpolyetheralkohol wird durch Neutralisation mit Säure, Destillation und Filtration gereinigt.

Der Fertigpolyetheralkohol hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl	=	480 mg KOH/g
p _H -Wert	=	9,1
Wassergehalt	=	0,1 %
N ₂ -Gehalt	=	3,3 %
Viskosität 25 °C	=	31 000 m Pas

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyetheralkohols durch basisch katalysierte Umsetzung von Alkylenoxiden, vorzugsweise Propylen- und/oder Ethylenoxid, mit einem aminischen Starter im Beisein bestimmter OH- und/oder NH- bzw. NH_2 -funktioneller Koinitiatoren insbesondere Glyzerol und ggf. inerter Lösungsmittel bei Temperaturen von 80°C bis 130°C und Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa, dadurch gekennzeichnet, daß als aminische Starter aromatische Polyamingemische aus 2- bis 8-kernigen Aminen verwendet werden, die bei der Kondensation von Anilin mit Formaldehyd entstehen und als ein abgestimmtes Gemisch zwischen den zweikernigen Aminen 4,4'-Methyldianilin; 2,4'-Methyldianilin; 2,2'-Methyldianilin, dem funktionellen Koinitiator, basischem Katalysator und Alkylenoxid zur Reaktion gebracht wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung als abgestimmtes Gemisch aus 45 Teilen bis 75 Teilen 4,4'-Methyldianilin, 1 Teil bis 3 Teile 2,4'-Methyldianilin, 0,01 Teile bis 0,1 Teil 2,2'-Methyldianilin, 50 Teile bis 150 Teile Koinitiator; 1 Teil bis 3 Teile basischer Katalysator und 100 Teile bis 400 Teile Alkylenoxid durchgeführt wird.