



C07C 43/13
13

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTCHRIFT



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **211 797 B1**

4(51) ~~C 08 G 18/28~~
C 08 G 65/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G / 245 346 3

(22) 30.11.82

(45) 27.05.87

(44) 25.07.84

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide – Kombinat SYS, 7817 Schwarzheide 1, DD; Allunionsforschungsinstitut für synthetische Harze, 600020 Wladimir, ul. Frunse 77, SU

(72) Güttes, Bernd, Dipl.-Chem., DD; Romanowski, Helmut, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD; Bischoff, Peter, Dipl.-Chem., DD; Anders, Peter, Dipl.-Ing., DD; von Malotki, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD; Löschau, Siegfert, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD; Großmann, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem., DD; Marquardt, Renate, Dipl.-Chem., DD; Winkler, Jürgen, Dipl.-Chem., DD; Jungrichter, Eva, Dipl.-Chem., DD; Kolosow, Sergej A., Dipl.-Chem., SU

(54) Verfahren zur stufenweisen Herstellung von Polyetheralkoholen

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch

- 1 Verfahren zur stufenweisen Herstellung von Polyetheralkoholen durch Umsetzung einer festen bzw. hochviskosen Startsubstanz im Beisein von Koinitiatoren und basischer Katalysatoren bei Temperaturen von 40°C bis 120°C mit Alkylenoxiden, insbesondere Propylen- und/oder Ethylenoxid, **dadurch gekennzeichnet**, daß die feste bzw. hochviskose Startsubstanz mit einem Gemisch aus NH_3 und seine durch katalysatorfreie Alkylenoxid-Anlagerung hergestellten Propoxylierungsgemische bzw. nur mit dem Propoxylierungsgemisch ein- oder mehrmals während der gesamten Synthese versetzt wird und nach Umsatz mit einer Teilmenge an Alkylenoxid und ggf. destillativer Entfernung von nicht umgesetztem Wasser und niedriger Glykole die Restmenge an Alkylenoxid in der 2. Stufe angelagert wird
- 2 Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Mischungsverhältnis zwischen fester bzw. hochviskoser Startsubstanz und dem Gemisch aus NH_3 und seinen Propoxylierungsgemischen bzw. zwischen der Startsubstanz und den Propoxylierungsgemischen 20 : 1 bis 1 : 1 beträgt
- 3 Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß NH_3 als wäßrige Lösung und die Propoxylierungsgemische mit den Hauptbestandteilen Mono-, Di- und Triisopropanolamin eingesetzt werden

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur stufenweisen Herstellung von Polyetheralkoholen, die hauptsächlich für die Herstellung harter Polyurethanschaume geeignet sind

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Polymerisation von Alkylenoxiden mit sich selbst oder durch Anlagerung dieser Alkylenoxide an Startsubstanzen mit aktiven Wasserstoffatomen sind bekannt. Die Startsubstanzen, Alkylenoxide, Katalysatoren und Reaktionsbedingungen werden entsprechend dem späteren Einsatzgebiet der Polyetheralkohole ausgewählt. Für die Herstellung von starren Polyurethanschaumen werden einerseits hoherfunktionelle Alkohole, Zuckeralkohole und/oder Saccharide wie Pentaerythrit, Sorbit, Xylit, Glukose, Saccharose und andererseits stickstoffhaltige Startsubstanzen wie NH_3 , aliphatische und aromatische multifunktionelle Amine bzw. Aminoalkohole verwendet und mit Propylen- und/oder Ethylenoxid im Beisein basischer Katalysatoren bei Temperaturen von 90°C bis 130°C und Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa umgesetzt. Insbesondere bei der Umsetzung von festen bzw. hochschmelzenden Zuckeralkoholen bzw. Sacchariden wie z. B. bei Saccharose werden meist Startsubstanzgemische eingesetzt. Die verwendeten Koinitiatoren haben eine beschränkte Lösefähigkeit auf die feste Startsubstanz und auf die zugeführten Alkylenoxide. Es sind auch Verfahren bekannt, bei denen zusätzlich ein Lösungsmittel wie Wasser verwendet wird, allerdings bilden sich daraus Polyglykole, die den Einsatz der Polyetheralkohole infolge Funktionalitätsverschlechterung stark einschränken. Der Einsatz von Koinitiator Kombination bzw. die Verwendung von Polyetheralkoholen als Lösevermittler ist ebenfalls bekannt, wobei die Startphase sowohl homogen als auch heterogen vorliegen kann. Zur Umsetzung von Zuckeralkoholen bzw. Sacchariden werden auch Amine eingesetzt. Bestimmte Verfahren arbeiten mit aminischen Katalysatoren. Es wird dabei insbesondere Triethylamin verwendet. Der Nachteil dieser Katalysatoren ist die Schwierigkeit bei der quantitativen Entfernung aus den Polymerisaten. Weiterhin ist der Einsatz von Aminen bzw. Aminoalkoholen als Koinitiatoren möglich, es werden z. B. Diethanolamin und Triethanolamin verwendet und in unterschiedlichen Mengen dem Startgemisch zugesetzt, allerdings üben diese Amine keine oder nur eine untergeordnete Wirkung auf das System aus.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur stufenweisen Herstellung von Polyetheralkoholen auf der Basis fester Startsubstanzen für den Einsatz in Polyurethan-Hartschaumsystemen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur stufenweisen Herstellung von Polyetheralkoholen durch Umsetzung fester Startsubstanzen mit Alkylenoxiden im Beisein von Koinitiatoren und basischen Katalysatoren zu entwickeln.
- Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die feste bzw. hochviskose Startsubstanz mit einem Gemisch aus NH_3 und seine durch katalysatorfreie Propylenoxid-Anlagerung hergestellten Propoxylierungsgemische bzw. nur mit dem Propoxylierungsgemisch ein- oder mehrmals während der gesamten Synthese versetzt wird und in der 1. Stufe mit einer Teilmenge an Alkylenoxid umgesetzt wird. Als feste bzw. hochviskose Startsubstanz werden Zuckeralkohole und/oder Saccharose, insbesondere Saccharose ohne spezielle Vorbehandlung eingesetzt. Diese Startsubstanz wird mit einem Gemisch aus NH_3 und seine durch katalysatorfreie Propylenoxid-Anlagerung hergestellten

Propoxylierungsgemische bzw. nur mit dem Propoxylierungsgemisch ein- oder mehrmals während der gesamten Synthese versetzt, wobei NH_3 als wäßrige Lösung und die Propoxylierungsgemische mit den Hauptbestandteilen Mono-, Di- und Triisopropanolamin eingesetzt werden, wobei diese Produkte ggf. in einer Vorstufe des Verfahrens durch Umsetzung von wäßriger NH_3 -Lösung mit Propylenoxid hergestellt werden. Das Mengenmischungsverhältnis betragt zwischen fester bzw. hochviskoser Startsubstanz und dem Gemisch aus NH_3 und seinen Propoxylierungsgemischen bzw. zwischen der Startsubstanz und den Propoxylierungsgemischen 20 : 1 bis 1 : 1. Die Startsubstanzmischung aus fester bzw. hochviskoser Startsubstanz, NH_3 und seine durch katalysatorfreie Propylenoxidanlagerung hergestellten Propoxylierungsgemische oder aus fester bzw. hochviskoser Startsubstanz und dem Propoxylierungsgemisch wird im Beisein üblicher basischer Katalysatoren wie Alkali- bzw. Erdalkalihydroxide oder -carbonate, insbesondere KOH, bei Temperaturen von 40°C bis 120°C und Drucken im Bereich von 0,1 MPa bis 1,0 MPa nach N_2 -Inertisierung in der 1. Stufe des Verfahrens mit einer Teilmenge an Alkylenoxid umgesetzt. Das Alkylenoxid, insbesondere Propylenoxid und/oder Ethylenoxid wird kontinuierlich oder portionsweise eindosiert und mit der Startsubstanzmischung intensiv verrührt und zur Umsetzung gebracht. Danach werden mittels Vakuumdestillation bzw. N_2 -Strippen nicht umgesetztes Wasser bzw. niedere Glykole entfernt. In der anschließenden 2. Stufe des Verfahrens wird bei Temperaturen von 60°C bis 120°C und bei Drucken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa die zur Erreichung der gewünschten Molgewichte notwendigen Restmengen an Alkylenoxid, insbesondere Propylenoxid und/oder Ethylenoxid eindosiert und angelagert. Zur weiteren Variation der Eigenschaften, insbesondere der Viskosität und Reaktivität in der 2. Verfahrensstufe kann vor der Alkylenoxidanlagerung ggf. eine weitere Menge an Katalysator und/oder eines Gemisches aus NH_3 und seine durch katalysatorfreie Propylenoxidanlagerung hergestellten Propoxylierungsgemische bzw. nur das Propoxylierungsgemisch zugesetzt werden. Nach beendeter Alkylenoxidzugabe und einer Nachreaktionszeit bei Temperaturen um 100°C wird das basische Polymerisat durch Zugabe von anorganischen oder organischen Säuren oder Ionenaustauschern, durch Destillation unter Vakuum bzw. Strippen mit Stickstoff und Filtration der entstandenen Salze aufgearbeitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß durch die Anwendung eines Gemisches aus der festen bzw. hochviskosen Startsubstanz mit NH_3 und seine durch katalysatorfreie Propylenoxidanlagerung hergestellten Propoxylierungsgemische bzw. nur mit dem Propoxylierungsgemisch eine gesteuerte Alkylenoxidanlagerung möglich wird und dadurch ein homogener Polyetheralkohol hergestellt werden kann, der zum einen auf einem hoherfunktionellen Zuckeralkohol bzw. Saccharid und zum anderen auf einem aliphatischen Amin basiert. Die feste bzw. hochviskose Startsubstanz läßt sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne weitere Vorbehandlung einsetzen, kann in sehr guter Reaktionsgeschwindigkeit in homogener bzw. heterogener aber rühr- und fließfähiger Reaktionsmischung umgesetzt werden, und durch eine deutlich selektiv katalytische Wirkung der Propanolamine kommt es zu einer speziellen Molekulargewichtsverteilung der entstehenden Polyetheralkohole, die eine optimale Einsetzbarkeit der Polyetheralkohole zur Herstellung von PUR-Hartschaumen garantiert. Durch die Möglichkeit einer Nachdosierung des Gemisches aus NH_3 und/oder seiner Propoxylierungsproduktgemische kann der Stickstoffgehalt des Polyetheralkohols in weiten Bereichen gesteuert werden. Außerdem laufen insbesondere der Reaktionsstart und die erste Reaktionsphase mit hoher Geschwindigkeit ab, so daß alle sonst üblichen Hilfsmittel an dieser Stelle entfallen und die zusätzlich ablaufenden Nebenreaktionen, wie die Bildung von Polyglykolen sehr unterdrückt werden. Es kommt dadurch nur zu geringen Funktionalitätsschädigungen durch die Nebenprodukte.

Die Erfindung soll nachstehend an 5 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

In einen 50-l-Reaktor werden nach Inertisierung mit Stickstoff nacheinander 4000 g wäßrige 25%ige NH_3 -Lösung, 250 g wäßrige KOH-Lösung und 6800 g Saccharose eingefüllt. Unter Rühren wird das Startgemisch auf Temperaturen von 50°C bis 70°C erhitzt. Danach wird in der 1. Stufe des Verfahrens eine Menge von 13 kg Propylenoxid eindosiert, wobei die Temperatur auf Werte von max. 100°C und einen Druck von 0,5 MPa ansteigt. Nach einer einstündigen Nachreaktion zur Stabilisierung wird das Reaktionsgemisch 4 h mit Inertgas zur Entfernung des Wassers gestrippt und anschließend in der 2. Verfahrensstufe weitere 19 kg Propylenoxid eindosiert und bei Temperaturen von 100°C bis 120°C angelagert. Nach einer kurzen Nachreaktionszeit wird der erhaltene Rohpolyether durch Zugabe von wäßriger Phosphorsäure neutralisiert, die leichtflüchtigen Bestandteile abdestilliert und das entstehende Salz abfiltriert. Der fertige Polyetheralkohol hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 480 mg KOH/g
Viskosität bei 25°C	= 7 000 m Pas
pH-Wert	= 10,4
Wassergehalt	= 0,05 %

Ausführungsbeispiel 2

In einem 50-l-Reaktor werden 3200 g H_2O , 120 g feste KOH und 7000 g Saccharose unter Rühren nacheinander eingefüllt. Unter Kühlung des Reaktormantels und Rühren des Startgemisches werden 1000 g NH_3 -gasförmig zugegeben. Nach einer Stabilisierungsphase wird das Startgemisch auf Temperaturen von 50°C bis 70°C erhitzt. Nach einem Druckanstieg bis 0,6 MPa und einer Temperaturerhöhung bis ca. 100°C werden in der 1. Stufe 14 kg Propylenoxid eindosiert. Nach einer Nachreaktionszeit und dem Abdestillieren des Wassers werden in der 2. Stufe 19 kg Propylenoxid eindosiert und bei einer Temperatur von ca. 100°C angelagert. Der entstandene Polyetheralkohol besitzt nach üblicher Aufarbeitung folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 460 mg KOH/g
Viskosität bei 25°C	= 8 000 m Pas
pH-Wert	= 10,2
Wassergehalt	= 0,1 %

Ausführungsbeispiel 3

In einem 50-l-Reaktor werden 3,4 kg wäßrige 24%ige NH_3 -Lösung eingefüllt und auf Temperaturen von 30°C bis 50°C erwärmt. Danach werden 8700 g Propylenoxid kontinuierlich eindosiert und die Umsetzung bei Temperaturen von 90°C bis 100°C durchgeführt. Nach dieser Umsetzung des NH_3 zu Tripropanolamin werden in das vorliegende Reaktionsgemisch 6800 g Saccharose und 220 g wäßrige Kalilauge eingebracht und bei Temperaturen von 100°C 6,0 kg Propylenoxid kontinuierlich eindosiert. Danach wird das Reaktionsgemisch der 1. Stufe mittels Destillation getrocknet und in der 2. Stufe 15 kg Propylenoxid eindosiert und bei Temperaturen von 100°C bis 120°C zur Umsetzung gebracht. Nach einer Nachreaktion und einer üblichen Reinigung entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 490 mg KOH/g
Viskosität bei 25 °C	= 9 000 m Pas
pH-Wert	= 10,1

Ausführungsbeispiel 4

In einem 70-l-Reaktor werden 2,8 kg H_2O 35 kg wäßrige KOH eingefüllt und bei Temperaturen von 20°C bis 30°C 13,5 kg Saccharose eingefüllt, anschließend 900 g NH_3 flüssig ins Gemisch eingeleitet und unter Rühren vermischt. Nach Aufheizen auf eine Temperatur von 50°C bis 70°C werden kontinuierlich in der 1. Stufe 20 kg Propylenoxid unter intensiven Vermischen eindosiert. Nach einer kurzen Stabilisierungsphase werden das Wasser und niedere Glykole abdestilliert und anschließend in der 2. Phase 26 kg Propylenoxid bei Temperaturen von 100°C bis 120°C angelagert. Nach einer Nachreaktionsphase und der Reinigung entsteht ein Polyesteralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 530 KOH/g
Viskosität bei 25 °C	= 18 000 mPas
pH-Wert	= 10,1
Wassergehalt	= 0,1 %

Ausführungsbeispiel 5

In einem 70-l-Reaktor werden 7 kg wäßrige 25%ige NH_3 -Lösung gefüllt, auf 90°C eindosiert und kontinuierlich 17,5 kg Propylenoxid eindosiert und umgesetzt. In diese wäßrige Tripropanolamin-Lösung werden 6,8 kg Saccharose und 300 g wäßrige KOH-Lösung eingefüllt und bei einer Temperatur von 100°C 6 kg Propylenoxid eindosiert. Nach Abdestillieren des Wassers werden in der 2. Stufe 23 kg Propylenoxid kontinuierlich zugeführt und bei Temperaturen von 100°C bis 120°C und Drücken bis zu 0,4 MPa angelagert. Nach der Stabilisierung und üblichen Reinigung des Polymerisats von der KOH entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 440 mg KOH/g
Viskosität bei 25 °C	= 3 500 m Pas
pH-Wert	= 10,7