

PATENTSCHRIFT 143 076

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

			Int. Cl. ³		
(11)	143 076	(44)	30.07.80	3(51)	C 07 F 9/08 C 08 G 79/04
(21)	AP C 07 F / 212 299	(22)	18.04.79		
(31)	898 241	(32)	20.04.78	(33)	US

(71) siehe (73)

(72) Fearing, Ralph B., US

(73) Stauffer Chemical Company, Westport, US

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Herstellung von flammhemmend machenden
Poly(Oxyorganophosphaten/Phosphonaten)

(57) Phosphor enthaltende, flammhemmend machende Mittel werden in einem zweischrittigen Verfahren hergestellt, das im wesentlichen folgende Schritte umfaßt:

- 1) Umsetzen von Diorgano-organophosphonat mit einer Reaktionskomponente, die ein Phosphoroxid-Reagens umfaßt, zu einem Metaphosphat/phosphonat-Reaktionsprodukt, und anschließend
- 2) Umsetzen des Reaktionsproduktes des Schrittes 1 mit einer Reaktionskomponente, die ein Epoxid umfaßt, zu Poly(oxyorganophosphat/phosphonat).

Ausgewählte Poly(oxyorganophosphat/phosphonat)-Mittel enthalten eine Rückgratstruktur von sich wiederholenden Einheiten, die durch folgende Durchschnittsformel I dargestellt werden, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist, wobei R, R₁ und R₂ individuell unter einem gesättigten Kohlenwasserstoffrest, einem Alkarylrest, einem Aralkylrest und einem Arylrest ausgewählt werden und wobei für R₃ gilt, wobei R₄, R₅, R₆ und R₇ individuell unter einem Wasserstoffatom, einem Kohlenwasserstoffrest und einem halogenierten Kohlenwasserstoffrest ausgewählt werden. Gegenstände und Mittel, wie Textilien und Polyurethane, werden durch Aufnahme von Poly(oxyorganophosphaten/phosphonaten) der Formel I flammhemmend gemacht. - Formeln -

Herstellung von flammhemmend machenden Poly-
(oxyorganophosphaten/phosponaten)

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von flammhemmend machenden Poly (oxyorganophosphaten/phosponaten) und auf die durch das Verfahren hergestellten Mittel und deren Anwendung bei Polyurethan und Textilien.

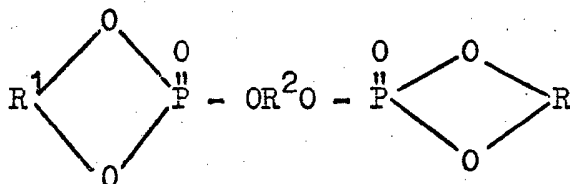
Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Poly(methylphosphate/phosponate) sind bereits durch die Reaktion von Phosphorpentoxid mit Trimethylphosphat oder Dimethylmethylphosphonat hergestellt worden. Die statistische Verteilung, die Kernresonanzeigenschaften und andere nichtchemische Eigenschaften von Phosphat und Phosponatgruppen in solchen Produkten wurden durch R.A. Schep, J.H.H. Coetzee und S. Norval beschrieben: The Polymer Products formed when Dimethyl Methylphosphonate Reacts with Phosphorus Pentoxide, Joernaal Van Die SuidAfrikaanse Chemises Instituut, Band XXVII, 1974, S. 63 bis 69.

Die US-Patentschrift 3 099 676 (W.M. Lanham, patentiert 30. Juli 1963) beschreibt Polyphosphate, die durch die Reaktion von vic.-Epoxiden mit Pyrophosphorsäuren hergestellt werden. Lanham stellte stark hydroxylierte Derivate von Pyrophosphorsäure (mit zwei Phosphoratomen) her. Ein Epoxidrest wird in den -P(O)-O-P(O)-Teil der Säure eingeschoben.

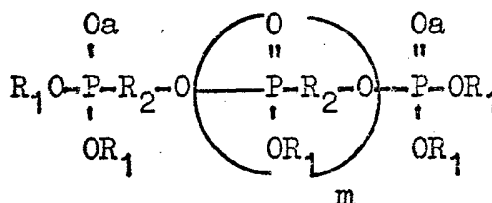
Die US-Patentschrift 3 639 545 (R.D. Wilcox, patentiert 1. Februar 1972) beschreibt die Reaktion eines Bisalkylenpyrophosphats mit vic.-Alkylenoxid zu einem zyklischen

Alkylenphosphataalkylenester folgender Formel:



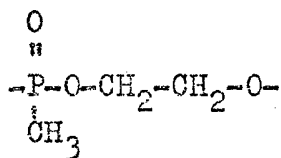
Wilcox stellt Produkte her, die Alkylenendgruppen und einen in die Phosphoranhydridstruktur eingeschobenen Epoxidrest aufweisen. Das Produkt von Wilcox enthält zwei Phosphoratome.

Die US-Patentschriften 3 767 732 (W. Klose) und 3 850 859 (J. Wortmann, et al.) beschreiben halogenierte, Phosphor enthaltende Polyole der allgemeinen Formel:

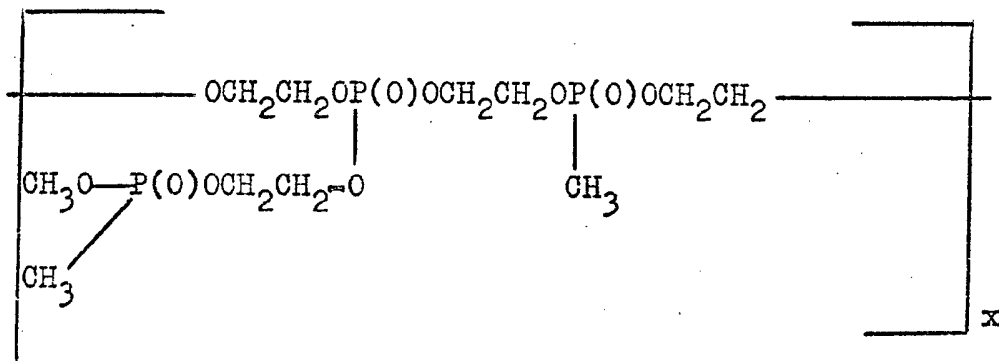


Die Klose- und Wortmann-Patentschriften beschreiben Verbindungen, die zwei bis sechs Phosphoratome in sich wiederholenden-P(O)-OR-O-Bindungen haben. Jedes Phosphoratom hat eine anhängende Oxyorganogruppe mit Hydroxyfunktionalität.

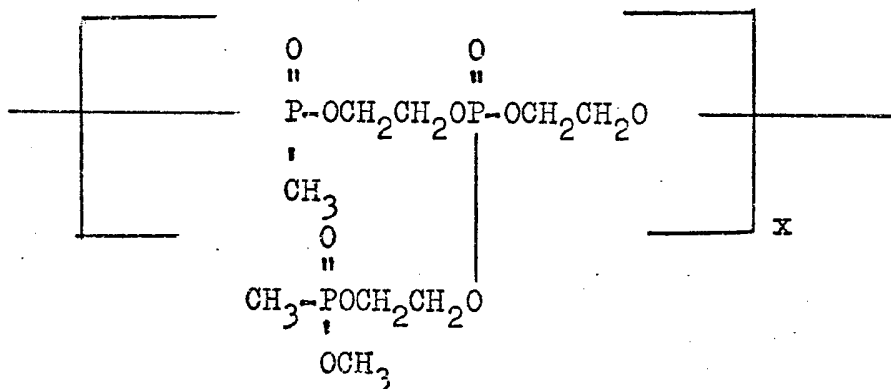
Die US-Patentschrift 3 855 359 (E.D. Weil, patentiert 17. Dezember 1974) beschreibt flammhemmende copolykondensierte Vinylphosphonate, die als einen Teil von den sich wiederholenden Einheiten enthalten:



Die US-Patentschrift 3 891 727 (E.D. Weil, patentiert 24. Juni 1975) beschreibt feuerhemmende Phosphoroligomere, die durch Kondensation von β -Halogenalkylestern von fünfwertiger Phosphorsäure gebildet werden. Diese Oligomere können sich wiederholende Einheiten folgender allgemeiner Formel enthalten:



Die GB-Patentschrift 1 468 053 (Stauffer Chemical Co.) beschreibt die Kondensation eines β -Halogenalkylphosphats und eines Dialkylphosphonats zu einem halogenfreien Kondensationsprodukt mit folgender Formel:



Die Weil-Patentschriften und die GB-Patentschrift 1 468 053 beschreiben flammhemmend machende Mittel auf Phosphorbasis mit einem -P-(O)-OR-O- Rückgrat oder -Backbone aus Reaktionen des Kondensationstyps. Vinyl-, Halogenalkoxy- oder Organo-

phosphorgruppen, die an Rückgrat-Phosphoratomen hängen, sind ein erforderliches Strukturmerkmal. Die Reaktionen vom Kondensationstyp bringen nicht alle Ausgangssubstanzen in das Endprodukt. Organische Verbindungen, die im Verlauf der Reaktion abgespalten werden, erfordern Reinigungs- oder Nebenproduktgewinnungsschritte.

Die Reaktionen des Kondensationstyps werden vorzugsweise bei Umgebungstemperaturen ausgeführt. Da diese Reaktionen endotherm sind, muß dem Reaktionssystem Energie zugeführt werden.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung schafft ein Verfahren zum Herstellen von flammhemmend machenden Poly(oxyorganophosphaten/phosphonaten). Neue Poly(oxyorganophosphate/phosphonate), die durch das Verfahren nach der Erfindung hergestellt werden, werden ebenfalls offenbart.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein flammhemmend gemachtes Polyuretan-Mittel, das die Poly(oxyorganophosphate/phosphonate) nach der Erfindung enthält.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung sind Textilien, die durch Kombination mit den Poly(oxyorganophosphaten/phosphonaten) nach der Erfindung nicht entflammbar gemacht worden sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

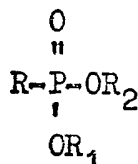
Gemäß der Erfindung werden die flammhemmend machenden Poly(oxyorganophosphate/phosphonate) durch ein aus zwei Schritten bestehendes Verfahren hergestellt. In dem ersten Schritt reagiert Diorgano-organophosphonat mit Phosphoroxid als Reaktionskomponente. In dem zweiten Schritt reagiert das Reak-

tionsprodukt des ersten Schrittes mit Epoxid allein oder mit Epoxid und einem Alkohol. Das Endprodukt, das hier als Poly (oxyorganophosphat/phosphonat) bezeichnet wird, hat eine Struktur, die nicht vollständig verständlich ist. Die Kernresonanz(NMR)-Untersuchung von Poly(oxyäthylenmethylphosphat/methylphosphonat), das durch das Verfahren nach der Erfindung hergestellt worden ist, offenbart eine Struktur, die linearer ist als bei analogen Polymeren, welche auf Synthesewegen des Kondensationstyps hergestellt worden sind.

Erster Verfahrensschritt

Der erste der beiden Verfahrensschritte ist die Reaktion von Diorganophosphonat mit einem Phosphoroxid-Reagens.

Geeignete Diorgano-organophosphonat-Reaktionskomponenten werden durch folgende Formel dargestellt:



wobei R, R₁ und R₂ gleiche oder verschiedene Organo-Reste sind. Geeignete Organoreste können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Gruppe I sind Organoreste, die in einigen bekannten Kondensationstypreaktionsprodukten an Rückgrat-Phosphoratomen hängen. Zu ihnen gehören Alkylenreste, halogenierte Kohlenwasserstoffreste, Organophosphorreste oder Organostickstoffreste.

Spezifische Organophosphonate umfassen 2-chloräthylvinylphosphonat, Diäthylpolybrombiphenylphosphonat, Dimethylcyanoäthylphosphonat, polykondensierte 2-chloräthylphosphonat-Oligomere, wie sie in der US-Patentschrift 3 014 956

beschrieben sind, 2-chlorisopropylphosphonat, 2-bromisopropylphosphonat und bis-2-chloräthylchloräthylphosphonat.

Die Phosphonat-Organoreste der Gruppe II, die bei der Herstellung von flammhemmend machenden Mitteln nach der Erfindung benutzt werden, umfassen gesättigte Kohlenwasserstoffreste, Alkarylreste, Aralkylreste und Arylreste. Besonders bevorzugt werden Organophosphonate, wobei R, R₁ und R₂ Alkylreste mit eins bis zehn Kohlenstoffatomen sind. Spezifische Phosphonatreaktionskomponenten, die den Resten der Gruppe II entsprechen, umfassen Dimethylmethylphosphonat, Diäthylmethylphosphonat, Dimethyläthylphosphonat, Diäthyläthylphosphonat, Methyläthylpropylphosphonat und Diäthylphenylphosphonat. Als Reaktionskomponenten besonders bevorzugt werden Dimethylmethylphosphonat, Diäthyläthylphosphonat oder Diäthylmethylphosphonat.

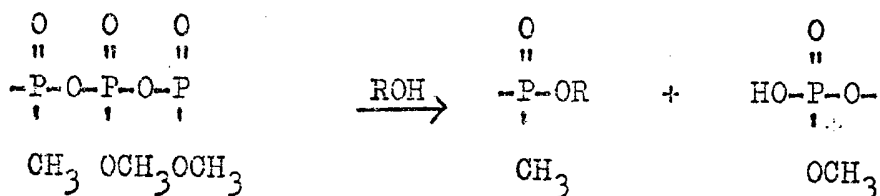
Gemische von Diorgano-organophosphonaten aus den Phosphonaten der Gruppen I und II können benutzt werden.

Das Phosphoroxid-Reagens kann eine Phosphoranhydridsäure oder ein Oxid sein, Phosphorpentoxid ist die wesentliche Phosphoroxid-Reaktionskomponente, die bei dem Verfahren nach der Erfindung benutzt wird. Geringe Teile von Phosphorsäuren können bei dem Phosphorpentoxid zugelassen werden, wobei aber die Säure die Polymerkette aufbrechen wird und den wesentlichen ersten Reaktionsschritt der Erfindung nicht positiv beeinflussen wird.

Die relativen Verhältnisse der Reaktionskomponenten, ausgedrückt als das Molverhältnis von Diorgano-organophosphonat zu P₂O₅, liegen insgesamt in dem Bereich zwischen 1:1 bis

nicht mehr als 2,5:1. Infolgedessen kann in der sich wiederholenden Einheit der Formel (I) das Molverhältnis von Organophosphonat-Phosphor zu Phosphat-Phosphor von 0,5 bis 1,25 reichen. Die Wahl der Reaktionskomponentenverhältnisse ist eine Methode des Einstellens des Polymerisationsgrades des Produktes des ersten Reaktionsschrittes. Niedrige Verhältnisse tendieren dazu, hochviskose Produkte mit höherem Molekulargewicht zu ergeben. Bei Molverhältnissen von Diorganoorganophosphonat zu P_2O_5 , die größer als 1:1 sind, wirkt das Diorganoorganophosphonat als ein kettenbeendendes Mittel und senkt den Polymerisationsgrad in dem Produkt. Der Mindestdurchschnittswert an Phosphoratomen, die in dem Produkt des ersten Reaktionsschrittes erwünscht sind, beträgt drei, es gibt aber keine obere Grenze, mit Ausnahme hinsichtlich praktischer Überlegungen bezüglich der Viskosität und der Handhabung des Produkts. Bevorzugte Molverhältnisse liegen in dem Bereich von 1,05:1 bis 2,25:1.

Ein weiteres Verfahren zum Einstellen des Polymerisationsgrades des Produktes des ersten Reaktionsschrittes besteht darin, einen Alkohol in das Reaktionssystem einzuführen. Der Alkohol wirkt auf das Meta-Esterreaktionsprodukt abspaltend, so daß sich eine Struktur mit niedrigerem Molekulargewicht ergibt. Die Alkoholreaktion wird durch folgende Gleichung dargestellt:



Alkohol kann während oder nach der Reaktion von Diorganoorganophosphonat und P_2O_5 zugesetzt werden.

Alkohol sollte nicht in Verhältnissen von mehr als 1 mol Hydroxyl pro 3 mol Phosphoranhydrideinheit in der Polymerkette benutzt werden, um eine Mindestdurchschnittskette aufrechtzuerhalten, die drei Phosphoratome in dem Endprodukt enthält.

Die Wahl von wahlweise benutztem Alkohol in dem ersten Reaktionsschritt ist nicht kritisch. Alkohol, der in dem ersten Verfahrensschritt benutzt wird, kann aus dem Bereich von Alkoholen ausgewählt werden, die zur Verwendung in dem zweiten Verfahrensschritt geeignet sind, obgleich Alkohole in dem ersten und in dem zweiten Schritt nach der Erfindung für unterschiedliche Zwecke verwendet werden.

Die Reaktion ist exotherm, so daß der kontrollierte Zusatz von wenigstens einer Reaktionskomponente bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur ist zwar unkritisch, liegt jedoch im allgemeinen zwischen den Grenzen von 0 °C bis 200 °C, wobei Grenzen von 15 °C bis 85 °C bevorzugt werden.

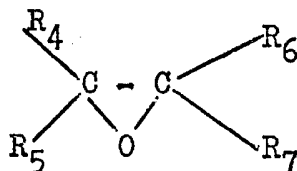
Das Reaktionsprodukt des ersten Schrittes enthält ein -P(O)-O-P(O)- Rückgrat und liegt typischerweise in Form einer viskosen Flüssigkeit vor. Es ist im allgemeinen nicht erforderlich, das Reaktionsprodukt des ersten Schrittes für die Verwendung bei den Reaktionen des zweiten Verfahrensschrittes zu reinigen.

Zweiter Verfahrensschritt

Der zweite Verfahrensschritt ist die Reaktion von Metaphosphat/phosphonat-Ester mit einem gespannten Sauerstoffheterocyclus, wie etwa einem Oxetan oder Epoxid. Wahlweise kann das Reaktionsprodukt des ersten Schrittes sowohl mit einem

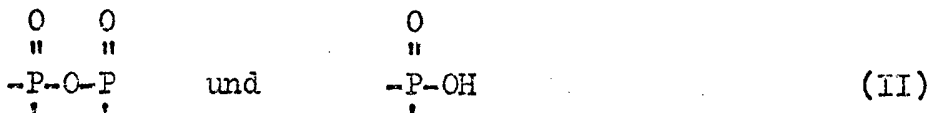
Alkohol als auch einem Epoxid zu substituierten Polyestern des Phosphors reagieren.

Epoxide sind bevorzugte Sauerstoffheterocyclusverbindungen für Reaktionskomponenten. Die Wahl der Sauerstoffheterocyclusreaktionskomponente ist unkritisch. Beispiele für geeignete Sauerstoffheterocyclusverbindungen sind Epoxide, die durch folgende Formel dargestellt werden:

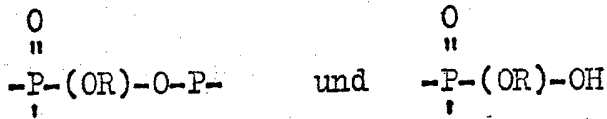


wobei R_4 , R_5 , R_6 und R_7 jeweils einzeln ein Wasserstoffatom oder aus der Gruppe Alkyl, Aryl oder Halogenalkyl ausgewählte Reste sein können. Spezifische Epoxide oder Klassen von Epoxiden, die bei der Durchführung der Erfindung benutzbar sind, sind Äthylenoxid, 1,2-Epoxypropan, Epoxybutane, Epoxyhexane, Epichlorhydrin, Epibromhydrin und Styroloxid. Ein Gemisch von Epoxiden kann benutzt werden.

Von den Epoxiden wird angenommen, daß sie sich an Teile des Metaphosphat/phosphonat-Ester-Produkts des ersten Reaktionsschrittes an Strukturpunkten, wie etwa:

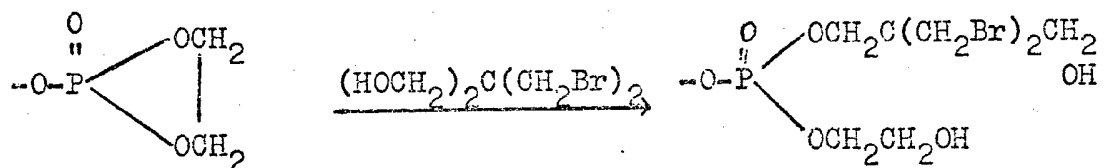
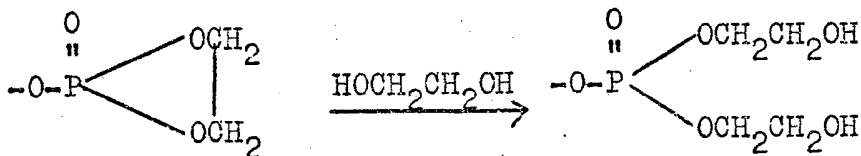


addieren und Poly-oxyorganophosphat/phosphonat-Strukturen ergeben, wie:



Der zweite Reaktionsschritt kann ausgeführt werden, indem als Reaktionskomponenten nur Epoxid und Metaphosphat/phosphonat-Ester benutzt werden. Typischerweise wird Epoxid in Verhältnissen von 0,8 bis 1,3 mol pro Grammatom Phosphor in dem Metaphosphat/phosphonat-Ester-Produkt benutzt. Die obere Grenze der Epoxidaddition hängt nur von der Anzahl und dem Verhältnis der Gruppen der Formeln (II) in dem Produkt des ersten Reaktionsschrittes ab.

Hydroxyl-haltige Verbindungen, wie Wasser oder Alkohole, können vorteilhafterweise dem Reaktionssystem des zweiten Schrittes zugesetzt werden, um die Struktur des Endprodukts zu modifizieren. Metaphosphat/phosphonate werden ohne weiteres zu Reaktionsprodukten alkoholisiert, die eine erhöhte Hydroxylfunktionalität und ein niedrigeres Molekulargewicht haben. Andere erwünschte Endgruppenmerkmale können aus der Alkoholstruktur abgeleitet werden, beispielsweise verzweigte Kohlenstoffketten oder ein Halogengehalt. Beispiele für Alkohol-Reaktionskomponenten sind in folgenden Formeln angegeben:



Eine Vielfalt von Alkoholen ist in dem zweiten Reaktionsschritt verwendbar. Geeignete Klassen von Alkoholen umfassen primäre Alkohole, sekundäre Alkohole, tertiäre Alkohole, Phenole, aromatische Alkohole, mehrwertige Alkohole, Alkoholsäuren, Alkoholester, Alkoholamide, Alkoholäther, Schwefel enthaltende Alkohole, Phosphor enthaltende Alkohole, halogenierte Alkohole und Oxyorgano(halogen)phenole. Ein Gemisch von Alkoholen kann benutzt werden.

Beispiele für spezifische Alkohole, die bei der Durchführung der Erfindung verwendbar sind, sind Methanol, Äthanol, Isopropanol, sekundärer Butylalkohol, Benzylalkohol, Phenol, Äthylenglykol, Glycerin, Glykolamid, Äthanolamin, Dibrompropanol, Dibromneopentylenglykol, oxyäthyliertes Tetrabrom-Bisphenol A, Pentaerythrit und Dimethylhydroxymethylphosphonat.

Die Verwendung von Alkohol zum Eliminieren von Säurestrukturen ist in der US-Patentschrift 3 891 727 beschrieben, auf deren Inhalt hiermit Bezug genommen wird.

In dem zweiten Reaktionsschritt kann der Alkohol benutzt werden, nachdem die Reaktion mit dem Epoxid abgeschlossen ist. Statt dessen kann ein Anteil Epoxid, der ausreicht, um sich an den Hauptteil von Phosphoranhydridbindungen des Produkts zu addieren, zuerst zur Reaktion gebracht werden. Anschließend kann das sich ergebende Produkt mit Alkohol zur Reaktion gebracht werden, woraufhin das Produkt mit dem Rest der Epoxid-Reaktionskomponente behandelt wird.

Die Reaktion kann ohne einen Katalysator ausgeführt werden, wenn ein Produkt als zufriedenstellend angesehen wird, das

einen hohen Anteil an cyclischen Estergruppen enthält. Die Verwendung eines Katalysators in Gegenwart eines Epoxids öffnet die cyclischen Ester und vereinigt sie wieder zu dem Poly(oxyorganophosphat/phosphonat)-Rückgrat. Die Verwendung eines Katalysators verringert außerdem die Zeit und die Temperatur, die für praktische Reaktionsgeschwindigkeiten erforderlich sind. Lewis-Säuren und -Basen in Mengen von etwa 0,01 bis etwa 10,0 Gew.-% sind für die Durchführung der Erfindung geeignete Katalysatoren. Geeignete Katalysatoren umfassen, beispielsweise, folgende Verbindungen:

Aluminiumchlorid	Butyllithium
Alkalihydroxid	Alkaliphosphat
Tetra(isopropyl)- titanat	Bortrifluorid- ätherat
Alkaliäthylat	Bortrifluorid
Zinn(II)octoat	Zinkchlorid
Magnesiumchlorid	Antimontrichlorid
Titantetrachlorid	Natriumborhydrid
Natriummethylat	

Die Reaktionstemperatur für den zweiten Schritt liegt in dem Bereich von etwa 0 °C bis etwa 180 °C, wobei 40 °C bis 60 °C bevorzugt werden. Die Reaktionszeit sowohl für den ersten als auch für den zweiten Schritt kann von mehreren Minuten bis zu mehreren Tagen reichen. Der Druck ist unkritisch, und sowohl der erste Reaktionsschritt als auch der zweite Reaktionsschritt werden im allgemeinen bei atmosphärischem Druck ausgeführt. Für ausgewählte Reaktionskomponenten, wie Äthylenoxid, hat die Verwendung von überatmosphärischem Druck den Vorteil, daß alle Reaktionskomponenten verflüssigt werden.

Der Restsäuregehalt in dem Produkt des zweiten Reaktionsschrittes kann auch durch Nachbehandlung mit Alkylenoxiden

entfernt werden, wie es in der US-Patentschrift 3 959 415 beschrieben ist.

Eine unerwünschte Färbung in dem Reaktionsprodukt kann durch Zugabe von etwa 0,01 bis etwa 2,0 Gew.-% eines Organophosphits, wie beispielsweise Trimethylphosphit, zu dem Reaktionsgemisch beseitigt werden. Der Fortgang der Reaktion kann durch Entnehmen von Proben und durch Überwachen von Eigenschaften, wie der Viskosität, der Dichte oder der Geschwindigkeit der exothermen Reaktion, bestimmt werden.

Die Reaktionen im ersten Schritt und im zweiten Schritt werden in flüssiger Phase ausgeführt, wobei die Reaktionskomponenten selbst als Reaktionsmedium benutzt werden. Inerte Verbindungen, wie flüssige aliphatische, aromatische oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, können das Reaktionsmedium bilden.

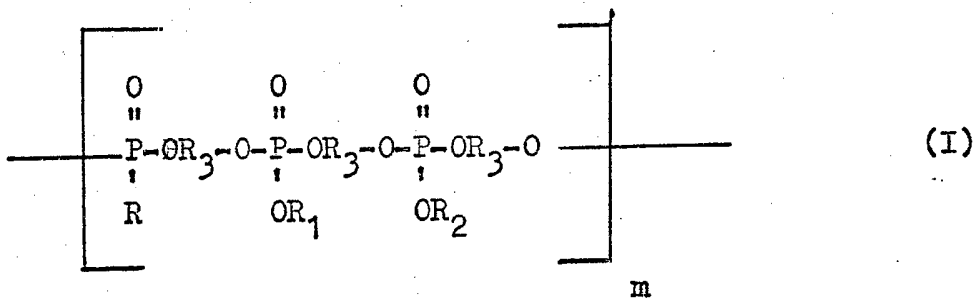
Am Schluß der Reaktion kann der Poly(oxyorganophosphat/phosphonat)-Ester durch eine Vielfalt von Verfahren gereinigt werden. Nebenprodukte, inertes Reaktionsmedium und Materialien, die nicht reagiert haben, falls es solche gibt, können durch Verfahren, wie Durchblasen, Abscheiden im Vakuum, Dampfdestillation, thermische Fraktionierung oder Lösungsmittlextraktion, entfernt werden.

Das Verfahren nach der Erfindung kann in herkömmlichen Reaktionsgefäßen ausgeführt werden, die Einlässe, Auslässe, Materialzuführvorrichtungen sowie Einrichtungen zum Rühren und zur Temperatur- und Druckeinstellung haben.

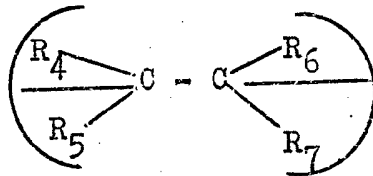
Der Fortgang des Ablaufes des zweiten Reaktionsschrittes

kann durch Bestimmen der Säurezahl oder durch Überwachen mittels instrumenteller Einrichtungen, beispielsweise mittels eines Kernresonanzinstruments, festgestellt werden.

Eine bevorzugte Gruppe von Produkten, die nach dem Verfahren nach der Erfindung hergestellt werden, sind die Poly(oxyorganophosphate/phosphonate), die sich als sich wiederholende Einheiten darstellen, welche im Durchschnitt folgende Formel haben:



wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist und wobei, R , R_1 und R_2 gleich oder verschieden und aus gesättigten Kohlenwasserstoffreste, Alkarylresten, Aralkylresten und Arylresten ausgewählt sind, während für R_3 gilt:

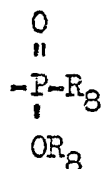


wobei R_4 , R_5 , R_6 und R_7 individuell ausgewählt sind unter einem Wasserstoffatom, Alkarylresten, Aralkylresten, Arylresten, gesättigten Kohlenwasserstoffresten und halogenierten Kohlenwasserstoffresten. Von den anhängenden Gruppen

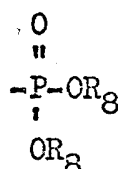
-R, -OR₁ und -OR₂, die in der Formel (I) angegeben sind, wird angenommen, daß sie in dem polymeren Reaktionsprodukt mit einem Molverhältnis von -OR₁ plus -OR₂ zu -R Gruppen von zwei zu eins statistisch verteilt sind. Bevorzugte R, R₁- und R₂-Gruppen sind Alkylreste mit eins bis zehn Kohlenstoffatomen. Für kleine Werte von m in der sich wiederholenden Einheit der Formel (I) kann das Molverhältnis von Organophosphonat-Phosphor zu Phosphat-Phosphor bis zu 1,25 betragen. Bevorzugte R₄-, R₅- R₆- und R₇-Gruppen sind ein Wasserstoffatom und Alkylreste mit eins bis zehn Kohlenstoffatomen.

Endgruppen für das Poly(oxyorganophosphat/phosphonat) der Formel (I) sind typischerweise folgende, ohne daß darunter eine Einschränkung zu verstehen ist:

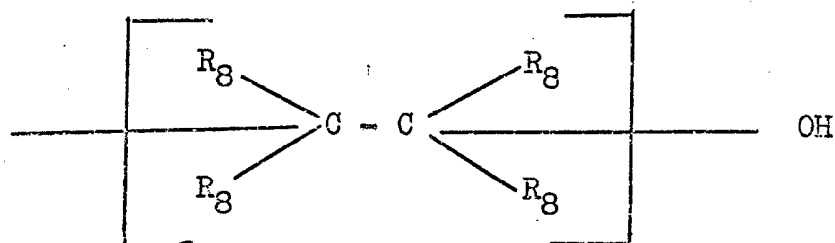
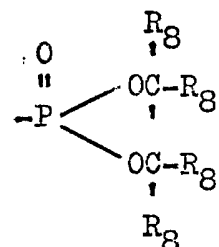
-alkyl



-alkoxy



-hydroxy



wobei R₈ für gleiche oder unterschiedliche Organogruppen steht, die aus den oben definierten Reaktionskomponenten stammen.

Das Molekulargewicht, die Viskosität, der Phosphorgehalt und die Funktionalität der Produkte nach der Erfindung können sich in weiten Grenzen ändern. Typische Produkteigenschaften und -zusammensetzungsgrenzen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Viskosität (cP)	600 bis 60 000
Phosphorgehalt (Gew.-%)	13 bis 23
OH-Zahl	5 bis 250
Säurezahl	0,5 bis 10 oder mehr

Die neuen Poly(oxyorganophosphate/phosphonate), die durch die Formel (I) dargestellt sind, werden durch das in zwei Schritten ausgeführte Verfahren des vorangehenden Abschnittes hergestellt, mit der Einschränkung, daß nur die Organophosphonate von Klasse II mit Phosphorpentoxid in dem ersten Verfahrensschritt umgesetzt werden.

Bevorzugte Produkte nach der Erfindung sind Poly(oxyorganophosphate/phosphonate), die nichtfunktional sind oder eine niedrige Hydroxylfunktionalität (nämlich Hydroxylzahlen von 1 bis 50) haben. Besonders bevorzugt werden nichtfunktionale oder eine niedrige Hydroxylfunktionalität aufweisende Poly(oxyorganophosphate/phosphonate) gemäß der Formel (I), in welcher R, R₁ und R₂ Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind. Diese alkylsubstituierten Produkte enthalten einen hohen Prozentsatz an Phosphor und sind in einem weiten Anwendungsbereich einsetzbar.

Die Poly(oxyorganophosphate/phosphonate) nach der Erfindung sind allgemein verwendbar, um Materialien, die sonst ent-

flammbar wären, flammhemmend zu machen. Typische Materialien die von der verbesserten Flammhemmung profitieren, sind geformte, gegossene oder laminierte Gegenstände, Überzüge, Appreturen, Baumaterialien, Elastomere, Klebstoffe, Schaumstoffe, Zwischenschichten und Textilien. Die wirksame Menge an flammhemmend machendem Mittel, die zur Behandlung eines besonderen Materials erforderlich ist, kann durch Auswertung von einem oder mehreren standardisierten Flammtests leicht bestimmt werden. Im allgemeinen wird ein Gegenstand, der einen Gesamtphosphorgehalt von mehr als 0,7 Gew.-% hat, flammhemmende Eigenschaften haben. Die flammhemmenden Produkte nach der Erfindung können in Kombination mit anderen flammhemmenden Mitteln, Antistatikmitteln, wasserabweisenden Mitteln, Farben, usw., benutzt werden.

Die Poly(oxyorganophosphate/phosphonate) können physikalisch oder chemisch in Materialien eingebaut werden, die flammensicher gemacht werden sollen. Die physikalische Vereinigung kann erreicht werden, indem die flammhemmend machenden Poly(oxyorganophosphate/phosphonate) einfach mit anderen Materialien vermischt oder in denselben gelöst werden.

Die Produkte nach der Erfindung sind im allgemeinen in polaren Lösungsmitteln, wie Wasser, Aceton, Methanol oder Äthanol, lösbar und können Schmelzen, Suspensionen, Emulsionen oder Lösungen von Materialien, die wahlweise solche Lösungsmittel enthalten, direkt beigemischt werden. Poly(oxyorganophosphate/phosphonate) können auch als im wesentlichen nichtflüchtige Imprägniermittel für poröse Gegenstände oder Zelluloseprodukte, wie Papier, Holz, Sperrholz, Spanplatten, Pappe und ähnliche Materialien, benutzt werden.

Ein bevorzugter Aspekt der Erfindung ist die Herstellung von flammhemmenden Polyurethankunststoffen und Schaumstoffen

durch chemische Kombination von hydroxylhaltigen Poly(oxyorganophosphat/phosphonat)-Flammhemmern mit Isocyanaten. Die Hydroxylzahl der Poly(oxyorganophosphate/phosphonate) wird durch die Art der Herstellung eingestellt, wie es oben beschrieben worden ist. Für die Herstellung von flexiblen Polyurethanschaumstoffen ist es besonders vorzuziehen, ein flammhemmendes Poly(oxyorganophosphat/phosphonat) mit niedriger Hydroxylzahl zu verwenden, das auf einem Reaktionsprodukt des ersten Verfahrensschrittes beruht, welches aus einem Diorgano-organophosphonat gebildet worden ist, das Alkoxygruppen mit wenigstens zwei Kohlenstoffatomen hat, wie beispielsweise Diäthylmethylphosphonat oder Diäthyläthylphosphonat. Solche flammhemmend machenden Produkte sind für Polyurethansysteme, bei denen Aminkatalysatoren benutzt werden, besonders gut geeignet. Flexible Polyurethankunststoffe oder -formen erfordern niedrige Hydroxylzahlen von 1 bis 50. Steife Kunststoffe oder Schaumstoffe erfordern hohe Hydroxylzahlen in dem Bereich von 300 bis 800.

Polyurethanmittel, bei denen das Poly(oxyorganophosphat/phosphonat) nach der Erfindung als Polyol-Reaktionskomponente benutzt wird, werden durch herkömmliche Polyurethanherstellungsverfahren hergestellt, beispielsweise durch das Quasi-Vorpolymerisations-, das Vorpolymerisations- und das Direktverfahren.

Jede herkömmliche Isocyanat-Reaktionskomponente, die zur Polyurethanreaktion verwendbar ist, kann in Kombination mit den Polyolen der Erfindung benutzt werden. Organische Isocyanat-Reaktionskomponenten sind beispielsweise 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat und Xylylen-

diisocyanat. Dimere und Trimere von Isocyanaten sowie Gemische von Isocyanaten können benutzt werden.

Bei der Herstellung von Polyurethanen können zusammen mit den hydroxylhaltigen Poly(oxyorganophosphaten/phosphonaten) der Erfindung andere Polyole benutzt werden. Beispiele für andere Polyole sind Äthylenglykol, Propylenglykol, Glycerol, Pentaerythrit, Polyäthylenglykole, Trialkanolamine, Sorbit und oxypropyliertes Glycerol.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist die Verwendung von flammhemmend machenden Poly(oxyorganophosphaten/phosphonaten) bei Textilien.

Das Wort "Textilien" umfaßt gewebte, gestrickte und nichtgewebte Stoffe. Die Poly(oxyorganophosphate/phosphonate) nach der Erfindung werden mit den Textilien durch Einbringung in ein haftendes Harzbindemittel verbunden. Bevorzugte flammhemmend gemachte Textilien enthalten ein Harz, das von reaktiven Hydroxylmaterialien, wie Isocyanaten oder Aminoplasten abgeleitet ist, in Kombination mit hydroxylhaltigem Poly(oxyorganophosphat/phosphonat). Geeignete Isocyanate sind beschrieben worden. Beispiele für Aminoplaste sind methylierte Methylolamintriazine, Harnstoff-Glyoxal-Kondensationsprodukte und Harnstoff-Glyoxal-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Zur Behandlung geeignete Textilien umfassen Baumwolle, Wolle, Kunstseide, Glasfaser, Akrylharze, Polyester, Baumwolle/Polyester-Gemische, Acrylnitril, Vinyliden-chlorid und Gemische solcher Materialien.

Die Poly(oxyorganophosphat/phosphonat)-Produkte nach der Erfindung können auf die Textilien als Schmelze, Lösung, Suspension oder Emulsion durch herkömmliche Maßnahmen, wie Appretieren, Tauchen oder Sprühen, aufgebracht werden.

Teppiche und Polsterungen werden auf der Rückseite vorzugsweise mit Mitteln beschichtet, die ein Bindemittel und eine wirksame flammhemmende Menge an Poly(oxyorganophosphaten/phosphonaten) nach der Erfindung enthalten.

Wie wirksame Konzentration des flammhemmend machenden Produkts auf dem Stoff kann durch Routineexperimente ermittelt werden, bei denen Standardtextilflammhemmtests als Kriterium angewandt werden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Durchführung der Erfindung: (Alle Prozentsätze sind Gewichtsprozentsätze, wenn nichts anderes angegeben ist).

Beispiel I

In einem 12 l-Dreihalsglaskolben wurden 2710 g DNMP (21,85 mol) allmählich unter Rühren bei 25 - 80 °C mit 2710 g P₂O₅ (19,08 mol) umgesetzt. Nach einer weiteren Stunde bei 80 - 90 °C wurde dieses Metaphosphatphosphonat bei 50 - 60 °C mit 620,4 g Äthylenglykol (10 mol) behandelt. Trimethylphosphit (1 g) wurde zugesetzt, um die Farbe zu entfernen. Nach einer weiteren Stunde bei 70 - 80 °C wurde Äthylenoxid bei 50 - 60 °C für ungefähr 15 Stunden eingeleitet. 41 g Zinn(II)octoat wurden zugesetzt und das Zusetzen von Äthylenoxid wurde bis zur Säurezahl 3,4 fortgesetzt. Die

Ausbeute betrug 9149 g. Die Hydroxylzahl betrug 129. Das Produkt enthielt 20 % Phosphor.

Beispiel II

Ein wäßriges Appretierband wurde unter Verwendung von 32 Gew.-% (Gesamtzusammensetzung) des Polyäthylenmethylphosphats/phosphonats von Beispiel I, 6 % (Trockenbasis) eines methyloierten Melaminharzes, 0,17 % (Trockenbasis) Zinknitrat und 0,01 % eines üblichen Tensids hergestellt. Proben eines (214 g/m^2)-Baumwollverbandsstoffes wurden in dieser Lösung appretiert. Nach dem Trocknen bei 121°C wurde der Stoff in einem Ofen 1,5 min bei 149°C ausgehärtet und dann mit heißem Wasser gespült, was einen Endauftrag von 29,2 % (konditioniert bei 21°C) ergab. In einer zweiten Behandlung wurde der flammhemmend gemachte Stoff in einem wäßrigen Bad appretiert, das aus 1,2 % eines polymeren, wasserabstoßenden Fluorkohlenstoffes, 1 % eines methyloierten, wasserabweisenden Melamin-Stearamid-Mittels und 0,066 % (Trockenbasis) Zinknitrat bestand. Die Stoffe wurden wieder getrocknet und anschließend eine Minute lang in einem 149°C -Ofen ausgehärtet. Nach dem Abgleichen auf 65 % relative Feuchtigkeit bei 21°C und Zünden in dem CPAI-84-Standardflammmhemmtests wurde eine Verkohlungslänge von 14,2 cm beobachtet. Nach einem 72 Stunden langen Auslaugen mit Wasser zeigte ein weiterer Streifen eine Verkohlungslänge von 15,2 cm. Eine Verkohlungslänge von 16,5 cm ist akzeptabel.

Beispiel III

Dimethylmethylphosphonat (677,5 g, 5,46 mol) wurde bei

25 - 80 °C allmählich mit Teilen (insgesamt 677,5 g) von Phosphorpentoxid (4,77 mol) umgesetzt. Nach einer weiteren Stunde bei 87 °C wurde dieses Metaphosphonat/methylphosphonat bei 50 - 55 °C langsam mit 155 g Äthylenglykol (2,5 mol) behandelt. Trimethylphosphit (1 cm³) wurde zugesetzt, um die Farbe zu minimieren. Das Einleiten von Äthylenoxidgas bei 60 - 65 °C während etwa 15 Stunden ergab 2290 g Produkt mit einer Säurezahl von 13,2, einer Hydroxylzahl von 130 und einem Phosphorgehalt von 20,3 %.

Beispiel IV

Ein wässriges Appretierbad wurde hergestellt, das 30 % (des gesamten Badgewichtes) an reinem flammhemmendem Produkt des Beispiels III, 7 % (Trockenbasis) eines üblichen Methylol-Melamin-Harzes, 0,33 % (Trockenbasis) Zinknitrat und 0,5 % eines Antimigrationstensids auf Fettalkoholbasis enthielt. Ruß und zwei Pigmente plus 0,09 % NH₃ trugen weitere 2,24 % zu dem Bad bei. Ein Baumwollverbandstoff wurde in dieser Lösung appretiert. Nach dem Trocknen bei 121 °C und einem 1,5 min dauernden Aushärten in einem 149 °C-Ofen wurde er in heißem Wasser gewaschen und bis zum Gleichgewichtszustand bei 65 % relativer Feuchtigkeit und 21 °C getrocknet. Der Gesamtauftrag betrug 25,3 %. Dieser Stoff wurde dann, um ihn wasserabweisend zu machen, in einem wässrigen Bad appretiert, das 1,2 % eines polymeren Fluorkohlenstoffes und 1 % eines wasserabweisenden, methylolierten Melamin-Stearamid-Mittels plus 0,067 % (Trockenbasis) Zinknitrat enthielt. Der Stoff wurde getrocknet und ein zweites Mal bei 149 °C für 1 min ausgehärtet. Nach dem 72 Stunden dauernden Waschauslaugen (und Trocknen bis zum Gleichgewicht mit 65 % relativer Feuchtigkeit, 21 °C) wurde ein Streifen für den

CPAI-84 (Canvas Products Association International - 12 Sekunden Zündung)- Standardflammhemmtest gezündet. Es wurde eine Verkohlungslänge von 14,7 cm erreicht.

Beispiel V

3 kg Dimethylmethylphosphonat (24,2 mol) wurden in Teilen mit 3 kg P_2O_5 (21,1 mol) umgesetzt und eine weitere Stunde lang bei 97 - 99 °C erhitzt. Äthylenglykol (678 g, 11,1 mol) wurde bei 56 - 60 °C langsam zugesetzt und eine weitere Stunde so gehalten. Äthylenoxid wurde bei 57 °C eingeleitet. Kurz vor dem Abschluß wurde dieser Schritt durch Zusatz von 50 g Zinn(II)octoat katalysiert. Eine weitere Oxyäthylolation bei 100 °C verringerte die Säurezahl auf 1,4.

Die Produktausbeute betrug 10720 g, 19,9 % P, OH-Zahl 126. Das Produkt hatte eine Hydroxylzahl von 126 und einen Phosphorgehalt von 19,9 Gew.-%.

Beispiel VI

Ein wäßeriges Appretierbad wurde hergestellt, das 32 Prozent reines flammhemmend machendes Produkt des Beispiels V, 6 % (Trockenbasis) Methylolmelaminharz, 0,17 % (Trockenbasis) Zinknitrat, 0,25 % eines von einem Fettalkohol stammenden Antimigrationstensids und 2,24 % gemischte Pigmente und Ammoniak enthielt. Ein Stück ($213,57 \text{ g/m}^2$)-Baumwolldrillstoff wurde in dieser Lösung appretiert, um eine Anlagerung von 29,6 % zu erzielen. Die Probe wurde auf 65 % relative Feuchtigkeit und 21 °C ins Gleichgewicht gebracht. Die Verkohlungslänge (nach dem CPAI-84-Test) betrug 13,7 cm. Nach

einer weiteren Appretur (wasserabweisende Appretur) wurde der Stoff getrocknet und 1 min bei 149 °C ausgehärtet und anschließend 72 Stunden mit Wasser ausgelaugt. Die Verkohlungslänge betrug dann 14,22 cm. Bei einem weiteren Experiment mit dem Produkt von Beispiel IV wurde die zweite Appretur vollständig beseitigt, indem das erste Appretierbad durch 2,4 % eines anderen wasserabweisenden Fluorkohlenstoffes ersetzt wurde. Das Spülen mit heißem Wasser, das Trocknen und Aushärten wurden in der oben beschriebenen Weise ausgeführt. Nach dem 72 Stunden langen Auslaugen betrug die Verkohlungslänge wieder 14,2 cm (bei 16,5 cm ist der Test bestanden).

Beispiel VII

Ein wässriges Appretierbad wurde hergestellt, indem 25 % reines flammhemmend machendes Mittel des Beispiels I, 8 % (Trockenbasis) eines üblichen Methylolaminharzes, 0,5 % Natriumbisulfat und 0,8 % Weichmacher benutzt wurde. Eine (149 g/m²)-Probe aus Polyester/Baumwolle (12%/88%) wurde in der Lösung appretiert und durch Aushärten und Spülen bis zu einer Anlagerung von 33 % weiterverarbeitet (die Probe behielt 85 % des gesamten ausgehärteten Restes während des Spülens). Die vertikale Verkohlung nach 50 Wäschen mit Waschmittel betrug 17,4 cm.

Beispiel VIII

Herstellung von Poly(äthylendimethylphosphat/methylphosphonat) auf der Basis von oxyäthyliertem Tetrabrombisphenol A:

Methylmetaphosphat/methylphosphonat wurde auf die im Beispiel I beschriebene Weise aus gleichen Gewichtsteilen DMMP

und P_2O_5 hergestellt. Dann wurden 660 g dieses Anhydrids, das 2,66 mol Methylphosphonat und 4,65 mol Phosphor des Phosphattyps enthielt, mit Teilen von oxyäthyliertem Tetrabrombisphenol A bei 60 - 70 °C erwärmt. Insgesamt 569 g (0,9 mol) dieses Diols wurden benutzt. Während des Zusetzens unterstützte gleichzeitiges Zusetzen von Äthylenoxid das Herabsetzen der hohen Viskosität dieses Gemisches. 8 g Zinn(II)octoat-Katalysator wurden anschließend zugeetzt und die Neutralisation mit Äthylenoxid hörte bei 100 °C auf.

Die 1623 g Produkt wurden mit 67 g Isopropanol verdünnt. Die Analyse des Produkts ergab 13,4 % Phosphor und 17,1 % Brom.

Beispiel IX

Es wurde ein wäßeriges Appretierbad hergestellt, wobei als flammhemmend machendes Mittel das von Beispiel VIII benutzt wurde. Die Appretierbadzusammensetzung enthielt 25 % flammhemmend machendes Mittel, 10 % Methylolmelaminharz (Trockenbasis), 0,33 % Zinknitrat-Katalysator (Trockenbasis) und 0,1 % Durchdringungstensid. Ein Stück (125 g/m^2)-50/50-Polyester/Baumwolle-Tuch wurde in der Lösung appretiert, bei 121 °C getrocknet und 3 min lang bei 166 °C bis zu einer Anlagerung von 40,8 % ausgehärtet. Nach dem üblichen Waschen mit heißem Wasser ergab der DOC-FF3-71 (Department of Commerce Flammable Fabrics test method)-Entflammbarkeitstest[†] eine Verkohlungslänge von 6,9 cm. Eine weitere Stoffprobe mit einer ausgehärteten Anlagerung von 43,6 % hatte eine Verkohlungslänge von 16 cm nach 50 Wä-

schen mit Waschmittel.

*Die DOC-FF3-71-Norm arbeitet mit einer 3 min Entzündung eines knochentrockenen vertikalen Streifens mit einer Länge von 25,4 cm.

Beispiel X

Poly(äthylenmethylphosphat/methylphosphonat), das Dibrompropylestergruppen enthält:

Dimethylmethylphosphonat (248 g, 2 mol) wurde in Teilen bei 30 - 60 °C mit 285 g Phosphorpentoxid (2 mol) umgesetzt. Das sich ergebende Metaphosphat/phosphonat wurde bei 92 °C eine Stunde lang weiter erhitzt und dann kurz auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 75 °C wurde es tropfenweise langsam mit 217 g Dibrompropanol (1 mol) behandelt und eine weitere Stunde auf 80 - 90 °C erhitzt. Äthylenoxydgas wurde mit 95 - 100 °C eingeleitet. Nach dem Verringern der Säurezahl in Methanol auf 40 wurde das Produkt bei 50 °C tropfenweise mit 24 cm³ konzentrierter HCL behandelt, um 1 mol Methylestergruppen zu entfernen. Nach 3 Stunden bei 50 - 80 °C/20 mm war die Säurezahl in Methanol auf 105 angestiegen. Die Neutralisation mit Äthylenoxid verringerte die Säurezahl in Methanol auf 0,8 mg KOH/g. Die Produktausbeute betrug 1145 g und das Produkt hatte einen berechneten Gehalt von 16,2 % P und 14 % Br. Die Hydroxylzahl wurde durch den Säurehydrolyseschritt auf über 170 mg KOH/g erhöht.

Beispiel XI

Ein Appretierbad wurde unter Verwendung folgender Zutaten

hergestellt: 59,4 g Wasser, 0,1 g einer 10prozentigen (wässerigen) Lösung eines nichtionischen Netzmittels, 21 g einer im Beispiel X hergestellten Verbindung, 17,5 g einer 80prozentigen (wäßrigen) Lösung von Methylolmelaminharz und 2 g einer 25prozentigen (wässerigen) Lösung von Zinknitrat. Ein Stück (125 g/m^2)-Baumwolleflanell wurde in dieser Lösung appretiert, bei 121°C getrocknet und eine Minute bei 177°C ausgehärtet. Nach einem Spülschritt mit heißem Wasser betrug die getrocknete Anlagerung 23,8 %. Nach 50 Wäschen betrug die Anlagerung 23,8 %. Nach 50 Wäschen mit Waschmittel betrug die Anlagerung 14,1 %, was bedeutet, daß 59 - 60 % erhalten blieben. In dem Standard-FF3-71-Test auf Flammhemmung wurde eine Verkohlungslänge von 8,3 cm erzielt.

Beispiel XIII

500 g Dibrompropylpolyäthylenphosph(on)at des Beispiels X wurden auf 50°C erhitzt und mit 13 g zusätzlicher konzentrierter HCl behandelt. Nach zwei Stunden bei 80°C und unteratmosphärischem Druck wurde das Produkt bei $80 - 100^\circ \text{C}$ mit Äthylenoxid wieder neutralisiert, und durch 0,5 % Zinn (II)-octoat katalysiert. Die Ausbeute betrug 552 g mit einer Säurezahl 1,0. Die Produktanalyse ergab 14,6 % Phosphor und 12,6 % Brom.

Beispiel XIII

Ein wäseriges Appretierbad wurde hergestellt, und zwar unter Verwendung von 31,5 % des Produktes von Beispiel XII, 0,01 % (Trockenbasis) nichtionogenem Penetrationsverbesserer,

0,75 % (Trockenbasis) Zinknitrat und 21 % (Trockenbasis) Methylolmelaminharz. Eine Probe von 50/50-Polyester/Baumwolle-Stoff wurde in dieser Lösung bis zu einer Feuchtigkeitsaufnahme von 73 % appetiert, getrocknet und 3 min bei 177 °C ausgehärtet. Nach einer Spülung mit heißem Wasser und Trocknen wurde eine Anlagerung von 26 % erzielt. In dem Standard-FF3-71-Flammhemmtest wurde eine Verkohlungs-länge von 8,3 cm erzielt.

Beispiel XIV

Dimethylmethylphosphonat (745 g, 6 mol) wurden portionsweise mit 709 g Phosphorpentoxid (7,21 mol) umgesetzt. Nach einer weiteren Stunde bei 85 °C wurde ein Teil davon (433,8 g) bei 70 - 80 °C mit Portionen von 283 g Dibromneopentylenglykol während 3/4 h behandelt. Nach einer weiteren Stunde bei 80 - 83 °C wurde Äthylenoxid bei unter 80 °C bis zum Ende eingeleitet, an welchem das Produkt mit Äthylenoxid kurz auf 100 °C erhitzt wurde. Die Produktausbeute betrug 983 g (entsprechend etwa 1,29 mol Epoxid pro Phosphoratom). Die Säurezahl des Produktes betrug 13,4. Die Produktanalyse ergab 15 % Phosphor und 17,5 % Brom.

Beispiel XV

Verwendung eines Produkts auf Dibromneopentylenglykolbasis auf einem Polyester/Baumwolle-Gemisch:

Ein wäßeriges Appretierbad wurde hergestellt, das 25 % des Brom enthaltenden Produkts des Beispiels XIV, 20 % (Trockenbasis) eines üblichen Methylolmelaminharzes, 0,01 % eines nichtionischen Penetrationsverbesserers, 1 % eines

Polyäthylenstoffweichmachers (Trockenbasis) und 1,0 % (Trockenbasis) Zinknitrat enthielt. Ein Stück 50/50-Polyester/Baumwolle-Mischstoff wurde in der Lösung bis zu einer Feuchtigkeitsaufnahme von 75 % appretiert, getrocknet (121 °C) und 3 min in einem 177 °C-Ofen ausgehärtet. Nach einer Standardspülung mit heißem Wasser betrug die getrocknete Anlagerung 20,6 %. Bei dem FR-Test FF3-71 wurde eine Verkohlungslänge von 5,08 cm erhalten.

Beispiel XVI

Herstellung von Poly(äthylenmethylphosphat/methylphosphonat) auf Methanolbasis:

Dimethylmethylphosphonat (659 g, 5,3 mol) wurden portionsweise bei 25 - 70 °C mit 628 g P_2O_5 (4,42 mol) behandelt. Nach weiteren 1,5 h bei 79 °C wurde dieses Anhydrid langsam bei 65 °C mit 74,2 g Methanol (2,32 mol) behandelt. Nach einer weiteren Stunde bei 70 °C wurde es mit einem Strom von Äthylenoxid bei 37 - 60 °C behandelt. Die Oxyäthylation wurde bei 100 °C bis zum Abschluß der Reaktion ausgeführt. Schließlich wurden 10 g Zinn(II)octoat zugesetzt und die Neutralisation wurde bis zur Säurezahl 5,5 fortgesetzt. Das Produkt wog 1986 g bei einer Aufnahme von 14,5 mol Äthylenoxid. Analyse : 20,5 % P, Hydroxylzahl 61.

Beispiel XVII

Ein wäßriges Appretierbad wurde hergestellt, das 21 % des Produkts des Beispiels XVI, 14 % (Trockenbasis) methyliertes Melaminharz, 0,5 % (Trockenbasis) Zinknitrat, 0,01 % (Trockenbasis)anionischen Penetrationsverbesserer und 1 %

(Trockenbasis) Polyäthyl-enweichmacher enthielt. Eine Probe eines ($135,6 \text{ g/m}^2$)-Baumwollflanells wurde in diesem Bad appretiert, getrocknet ($121 \text{ }^\circ\text{C}$) und 1 min in einem $177 \text{ }^\circ\text{C}$ -Ofen ausgehärtet. Nach einer Spülung mit heißem Wasser zeigte der getrocknete Stoff eine Anlagerung von 20,7 %. Nach 50 Wäschen mit Waschmittel war die Anlagerung auf 14,5 % verringert und ergab Verkohlungsängen von 3,8 cm und 4,4 cm.

Beispiel XVIII

Poly(äthylenmethylphosphat/methylphosphonat) auf Pentaerythrit-Basis:

962,8 g (10,6 Grammatome Phosphor) des Methaphosphats/phosphonats aus dem ersten Schritt des Beispiels XIV wurden langsam bei $70 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 204 g Pentaerythrit (1,5 mol) behandelt. Trimethylphosphonat (1 cm^3) wurde zugesetzt, um die Farbe zu verringern. Äthylenoxid wurde bei $70 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ eingeleitet. Später wurden 5,6 g Zinn(II)octoat zugesetzt. An die Oxyäthylolation schloß sich ein Durchblasen mit Stickstoff an. Ein Zusatz von 15 g eines gewöhnlichen Diepoxidstabilisators ergab 1827 g eines Produkts mit 17,7 % P, einer Säurezahl 4,0 und einer Hydroxylzahl 220.

Beispiel XIX

Ein Appretierbad wurde mit 21 % des Polymers des Beispiels XVIII, 14 % (Trockenbasis) Methylolmelaminharz und den übrigen Addenden ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Weichmacher, Penetrationsverbesserer) hergestellt. In der oben beschriebenen Weise appretierter, getrockneter und ausgehärteter Baumwollflanell.

wurde mit heißem Wasser gespült und getrocknet. Es blieben an flammhemmend machendem Produkt 65 % erhalten. Nach 50 Wäschen mit Waschmitteln blieben insgesamt 40,8 % erhalten und die DOC-FF3-71-Verkohlungslänge betrug 13 cm.

Beispiel XX

10 mol (1240 g) Dimethylmethylphosphonat wurden mit 3,33 mol (473 g) Phosphorpentoxid behandelt und bei 80 °C eine Stunde lang umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Äthylenoxid bei 60 °C bis 100 °C behandelt. Die Säurezahl (HCl-Methode) des Produkts betrug 8,2.

Nichtumgesetztes Dimethylmethylphosphonat (280 g) wurde von dem Reaktionsprodukt getrennt, so daß sich ein Dimethylmethylphosphonat - zu - Phosphorpentoxid-Verhältnis von 2,32 ergab. Äthylenglykol (6,7 g) wurde dem Reaktionsgemisch zugesetzt und anschließend wurde Äthylenoxid eingeleitet. Das Endprodukt hatte eine Säurezahl von 3,5, eine Viskosität von 650 cP, eine Hydroxylzahl von 12,2 und einen Phosphorgehalt von 21,9 %.

Beispiel XXI

Ein flexibler Polyurethanschaumstoff wurde nach folgendem Rezept hergestellt:

(Alle Anteile sind Gewichtsteile)

Produkt des Beispiels XX	5 Teile
Niax 1646 Polyol (ein Polyätherpolyol, Molekulargewicht 4600)	100 Teile

Tensid LS 5720 (nicht- ionisches, nichthydrolysierbares Silicon)	1 Teil
Wasser	4 Teile
Dabco 33LV (Diazabicyclooctan)	0,3 Teile
Niax ESN (N-äthylmorpholin)	0,23 Teile
Zinn(II)octoat	0,4 Teile
Dupont TDI 80/20 (Toluol- diisocyanat)	50,5 Teile

Die oben angegebenen Zutaten wurden bei Raumtemperatur gemischt und der sich ergebende Schaumstoff wurde auf seine Entflammbarkeit hin nach dem "Federal Motor Vehicle Safety Standard 302 Test" und dem "State of California (Department of Consumer Affairs, Bureau of Home Furnishings, Technical Information Bull. No. 117) Vertical Test" getestet. Die nach diesem Beispiel vorbereitete Probe bestand beide Tests.

Beispiel XXII

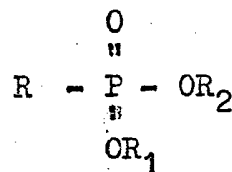
Dieses Beispiel veranschaulicht die Beschichtung der Rückseite von Polsterstoff mit Beschichtungsmitteln, die die Poly(oxyorganophosphate/phosphonate) nach der Erfindung enthalten. Ein Beschichtungsmischungsansatz aus folgenden Mitteln wurde hergestellt:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gewichtsteile</u>
Rhoplex HA-8 (Akrylharzcopolymeremulsion)	67
Wasser	8,5
Paragum 109 (polycarboxyliertes Acrylat)	1,35
NH ₄ OH	1,5

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zum Herstellen eines flammhemmend machenden Poly(oxyorganophosphat/phosphonat)-Mittels durch eine Zweistufenreaktion, gekennzeichnet durch:

1) Umsetzen von Diorgano-organophosphonat folgender Formel:



wobei R, R₁, R₂ gleiche oder unterschiedliche organische Reste, ausgewählt aus einem Alkylrest, einem halogenierten Kohlenwasserstoffrest, einem Organophosphorrest, einem Organostickstoffrest, einem gesättigten Kohlenwasserstoffrest, einem Alkarylrest, einem Aralkyl-rest und einem Aryl-rest, sind, mit einer Reaktionskomponente, die im wesentlichen aus einem Phosphoroxid-Reagens oder einem Phosphoroxid-Reagens mit einem Alkohol besteht, zu einem Metaphosphat/phosphonat-Reaktionsprodukt, und

2) Umsetzen des Reaktionsproduktes der Stufe (1) mit einer Reaktionskomponente, die eine Reaktionskomponente aus einem gespannten Sauerstoffheterocyclus oder eine Reaktionskomponente aus einem gespannten Sauerstoffheterocyclus und einem Alkohol umfaßt, zu einem Poly(oxyorganophosphat/phosphonat).

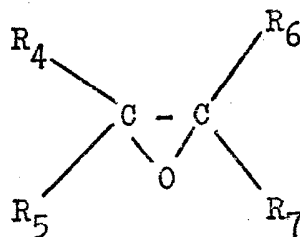
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die in Stufe 2 eingesetzte Reaktionskomponente aus einem gespannten Sauerstoffheterocyclus oder die Reaktionskomponente aus einem gespannten Sauerstoffheterocyclus und

einem Alkohol ein Epoxid oder ein Epoxid und ein Alkohol ist.

3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das relative Verhältnis der Reaktionskomponenten in Stufe (1) ausgedrückt als das Molverhältnis des Diorganoorganophosphonats zu dem Phosphoroxid-Reagens (als P_2O_5) in dem Bereich zwischen etwa 1:1 bis etwa 2,5 : 1 liegt.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Anteil des Alkohols, welcher mit dem Phosphoroxid-Reagens in Stufe (1) benutzt wird, im Durchschnitt nicht mehr als 1 mol Alkoholhydroxyl pro 3 mol Phosphoranhydrideinheit, welche durch die Reaktion des Phosphoroxid-Reagens mit dem Diorganoorganophosphonats gebildet wird, beträgt.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in Stufe (2) Epoxid in einem Verhältnis von etwa 0,8 bis etwa 1,3 mol pro Grammatom Phosphor in dem Metaphosphat/phosphonat-Reaktionsprodukt der Stufe (1) benutzt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Stufe (1) bei Temperaturen von etwa 0 °C bis etwa 200 °C und Stufe (2) bei Temperaturen von etwa 0 °C bis etwa 180 °C ausgeführt wird.
7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in Stufe (2) eine katalytisch wirksame Menge einer Lewis-Säure oder Lewis-Base benutzt wird.
8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der in Stufe (1) oder in Stufe (2) eingesetzte Alkohol gleich

oder verschieden ist und ausgewählt wird aus primären Alkoholen, sekundären Alkoholen, tertiären Alkoholen, Phenolen, aromatischen Alkoholen, mehrwertigen Alkoholen, Alkoholsäuren, Alkoholestern, Alkoholamiden, Alkoholäthern, Schwefel enthaltenden Alkoholen, Phosphor enthaltenden Alkoholen, halogenierten Alkoholen, Oxyorgano(halogen)phenolen, oder aus Gemischen dieser Alkoholklassen.

9. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß R , R_1 und R_2 unter Alkylresten mit eins bis zehn Kohlenstoffatomen ausgewählt werden.
10. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Diorgano-organophosphonat, der Stufe (1) ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Dimethylmethylphosphonat, Diäthylmethylphosphonat, Dimethyläthylphosphonat, Diäthyläthylphosphonat und Diäthylphenylphosphonat.
11. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Epoxid der Stufe (2) folgende Formel aufweist:



wobei R_4 , R_5 , R_6 und R_7 gleiche oder unterschiedliche Reste sein können, die unter einem Wasserstoffatom, einem Alkylrest, einem Arylrest oder einem Halogenalkylrest ausgewählt werden.

12. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Epoxid der Stufe (2) aus der Gruppe bestehend aus Äthylenoxid, 1,2-Epoxypropan, Epoxybutan, Epoxyhexan, Epichlorhydrin, Epibromhydrin oder Styroloxid ausgewählt wird.

13. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Phosphoroxid-Reagens im wesentlichen aus Phosphorpentoxid besteht.