



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 264 118 A3

4(51) C 08 G 65/26
C 08 G 18/16

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G / 303 865 8

(22) 17.06.87

(45) 25.01.89

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide -- Sta. -mbetrieb des Kombines SYS, Schwarzheide, 7817, DD

(72) Güttges, Bernd, Dipl.-Chem.; Großmann, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Ihle, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Höppner, Gerd, Dipl.-Chem.; Biscoff, Peter, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von phosphorhaltigen Alkoxylierungsprodukten

(55) phosphorhaltig, Alkoxylierungsprodukte, Flammenschutzmittel, Polyurethane, Katalysator, Alkylloxid, Eisenverbindungen, Titanverbindungen, Gesamtkatalyse, Reaktion

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von phosphorhaltigen Alkoxylierungsprodukten für den Einsatz als Flammenschutzmittel in Polyurethanen, insbesondere zur Herstellung von flammgeschützten Polyurethan-Hart- und Weichschaumstoffen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von phosphorhaltigen Alkoxylierungsprodukten durch Umsetzung von phosphorhaltigen Substanzen mit Alkylloxiden unter Einsatz von Katalysatorkombinationen zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine Katalysatorkombination aus Titanverbindungen mit organischen und/oder anorganischen Eisenverbindungen eingesetzt wird.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von phosphorhaltigen Alkoxylierungsprodukten durch Umsetzung von phosphorhaltigen Substanzen mit einer stöchiometrischen oder überstöchiometrischen Menge an Alkylenoxid, insbesondere an Propylenoxid bei höheren Temperaturen und unter Einsatz von Phosphortri- und/oder Phosphoroxidhalogenid als phosphorhaltige Substanzen und von Katalysatoren, **dadurch gekennzeichnet**, daß Katalysatoren auf Basis von Titanverbindungen in einer Menge von 0,05% bis 0,2% von der eingesetzten phosphorhaltigen Substanz in Kombination mit organischen und/oder anorganischen Eisenverbindungen in einer Menge von 2 bis 100 ppm von der eingesetzten phosphorhaltigen Substanz eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von phosphorhaltigen Alkoxylierungsprodukten für den Einsatz als Flammenschutzmittel in Polyurethanen, insbesondere zur Herstellung von flammgeschützten Polyurethan-Hart- und Weichschäumen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung von phosphorhaltigen Alkoxylierungsprodukten für den Einsatz als Flammenschutzmittel, insbesondere von organischen Phosphorsäureestern, Phosphonaten und halogensubstituierten Alkylphosphaten wird entsprechend dem jeweiligen Produkttyp nach mehreren Verfahren durchgeführt, wobei insbesondere die Alkoxylierung von Phosphorsäure gemäß DE-OS 1518747, von Phosphortrichlorid gemäß US-PS 2866808 oder von Phosphoroxichlorid gemäß DD-PS 125035, DE-AS 2338138 und US-PS 2610978 bekannt ist. Als Alkoxylierungssubstanzen werden vor allem Epichlorhydrin, Propylenoxid beziehungsweise Ethylenoxid eingesetzt und mit den phosphorhaltigen Substanzen bei Temperaturen von 20°C bis 100°C und drucklos beziehungsweise unter leicht erhöhtem Reaktionsdruck zur Umsetzung gebracht. Die Alkylenoxidanlagerung wird insbesondere durch Zusatz von Katalysatoren gesteuert, und dafür sind in der Literatur verschiedene Verfahrensvarianten bekannt. Vor allem werden gemäß US-PS 2157164 und DE-PS 1032240 Chloride des Aluminiums und des Zinns, gemäß DD-PS 125035, DE-AS 2338138 und US-PS 2157164 Titanverbindungen, vor allem Titantetrachlorid, gemäß DE-PS 848946 Zirkoniumverbindungen oder andere Friedel-Crafts-Katalysatoren eingesetzt. Bei Verwendung von Aluminiumchlorid kommt die Reaktion unter Ausscheidung eines unlöslichen Niederschlages zum Stillstand. Die anderen Chloridverbindungen lassen sich sehr schwer handhaben, und es kommt leicht zu unerwünschten heftigen Reaktionen, die zu Nebenproduktbildungen und zu Dunkelfärbungen während der Umsetzung führen. Aus dieser Tatsache heraus wurden Katalysatormodifizierungen durchgeführt und/oder teils komplex wirkende Verbindungen wie Aluminiumtriethylat, Monobutylzintrichlorid oder Tetrabutylstannat gemäß DE-PS 1032240 verwendet, wobei aber auch diese Katalysatoren insbesondere in der großtechnischen Produktion infolge der Gesundheitsgefährdung und der hohen Reaktivität nur bedingt einsetzbar sind, teils in ihrer Wirkung zu stark gebremst beziehungsweise auf die Nebenproduktbildung ausgerichtet sind und teils bei der notwendigen Überdosierung zu heftigen Teilreaktionen und Produktverfärbungen führen. Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Alkoxylierung von phosphorhaltigen Verbindungen beziehen sich immer auf einen Einsatz neuer Katalysatoren beziehungsweise Katalysatorkombinationen, da die bisher eingesetzten katalysierend wirkenden Substanzen die genannten vielseitigen Nachteile haben und bestimmte Alkoxylierungsaufgaben überhaupt nicht durchführbar sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von phosphorhaltigen Alkoxylierungsprodukten durch Umsetzung von phosphorhaltigen Substanzen mit Alkylenoxiden in möglichst selektiver Reaktionsführung in Richtung auf das Hauptprodukt und damit verbundener Nebenproduktvermeidung und hoher Raum/Zeitausbeute zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von phosphorhaltigen Alkoxylierungsprodukten durch Umsetzung von phosphorhaltigen Substanzen und Alkylenoxiden unter Einsatz von Katalysatorkombinationen zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine Katalysatorkombination aus Katalysatoren auf Basis von Titanverbindungen in einer Menge von 0,05% bis 0,2% mit organischen und/oder anorganischen Eisenverbindungen in einer Menge von 2 bis 100 ppm (Mengenangaben jeweils von der eingesetzten phosphorhaltigen Substanz) verwendet und die phosphorhaltigen Substanzen einzeln oder gemeinsam im Gemisch untereinander, wobei mindestens eine dieser Reaktionskomponenten Gehalte an organischen und/oder anorganischen, katalytisch wirksamen Eisenverbindungen enthält, nach Zusatz einer Menge von 0,05% bis 0,2% von der phosphorhaltigen Substanz an üblichen Katalysatoren auf Basis von Titanverbindungen mit einer stöchiometrischen oder überstöchiometrischen Alkylenoxid-Menge umgesetzt werden. Als phosphorhaltige Substanzen werden insbesondere Phosphortri- und/oder Phosphoroxidhalogenid, wie zum Beispiel Phosphortrichlorid oder Phosphoroxichlorid, eingesetzt und einzeln oder im Gemisch untereinander zur Reaktion gebracht. Als Alkylenoxide werden Epichlorhydrin, Ethylenoxid und/oder insbesondere Propylenoxid eingesetzt und einzeln, als Gemisch

oder nacheinander angefügt. Die Umsetzung der phosphorhaltigen Substanzen mit den Alkylenoxiden wird bei Temperaturen von 20°C bis 100°C drucklos oder unter leichtem Überdruck durchgeführt, und insbesondere die phosphorhaltigen Substanzen werden mit Gehalten von Eisenverbindungen in einer Höhe von 2 bis 100 ppm an kokatalytisch wirksamer Substanz von der gesamten phosphorhaltigen Substanz eingesetzt oder diese kokatalytisch wirksamen Substanzen werden in dieser Menge extra zugesetzt. Dadurch ist es möglich, den Einsatz des üblichen Katalysators oder des üblichen Katalysatorgemisches um mindestens 40% zu minimieren, und nach Abstimmung der aufgrund der Gehalte an katalytisch wirksamen Substanzen vorhandener Katalysewirksamkeit wird eine um mindestens 40% reduzierte Menge von 0,05% bis 0,2% von der eingesetzten phosphorhaltigen Substanz üblicher Katalysatoren auf Basis von Titanverbindungen, insbesondere Titantetrachlorid oder Titantetrabutylat zugesetzt. Entsprechend der Gesamtkatalyse und dem zu erreichenden Einsatzzweck wird die phosphorhaltige Substanz mit einer stöchiometrischen beziehungsweise überstöchiometrischen Menge an Alkylenoxid zur Umsetzung gebracht.

Nach Durchführung der Alkylenoxidierung und -anlagerung wird eine Nachreaktion angeschlossen und anschließend das Reaktionsgemisch zur Katalysatordesaktivierung und Reinigung einer Wasserwäsche und/oder einer Destillation zur Entfernung leichtflüchtiger Verunreinigungen und/oder einer Alkaliwäsche und danach einer zusätzlichen Wasserwäsche unterzogen. Das erfindungsgemäße Verfahren hat mehrere Vorteile. Durch die kombiniert ablaufenden Katalysatorwirkungen, den damit entdeckten Synergismus und durch Ausnutzung der kokatalytisch wirksamen Eisenverbindungen ist es überraschenderweise möglich, mindestens 40% der üblichen Katalysatoren auf Titanbasis einzusparen. Damit laufen bei gleichen oder niedrigeren Reaktionstemperaturen die Hauptreaktionen mit analogen Geschwindigkeiten und deutlich weniger Nebenreaktionen mit geringen Geschwindigkeiten ab und die entstehenden Produkte sind hydrolysestabiler. Mit der erfindungsgemäßen Verwendung phosphorhaltiger Substanzen mit sehr selektiv katalytisch wirkender Eisenverbindungen in Kombination mit Titanverbindungen ist es bei reduzierter Katalysatormenge möglich, die Umsetzung bei leicht erhöhten Temperaturen ohne verstärktes Auftreten von Nebenprodukten durchzuführen, wobei weder erhöhte Säurezahl-Werte noch verstärkte Dunkelfärbungen des Produktes auftreten. Insgesamt kann die Alkoxylierung von phosphorhaltigen Substanzen unter Einsatz der Katalysatorkombination aus Titan- und Eisenverbindungen in besserer Reaktionsführung und optimalen Parametern durchgeführt werden, und es entsteht ein Flammenschutzmittel mit verbesserter Qualität.

Vergleichsbeispiel

In einem 2,5l-Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer, Einleitungsrohr mit Tropftrichter, Rückflußkühler werden unter Stickstoff-Beschleierung 614 g POCl_3 (2 Mol) und 1,20 g TiCl_4 vorgelegt. Der Eisengehalt des POCl_3 ist < 1 ppm. In 8 Stunden werden bei 60°C gleichmäßig 366 g Propylenoxid (6,3 Mol) unter Rühren zutropft. Nach dem Zutropfen wird bei der Temperatur weitergerührt, bis der Anteil des hydrolysierbaren Chlors 0,02% beträgt.

Der Katalysator wird durch Zugabe von 1,8 g Wasser zerstört und das Produkt unter Vakuum bei 80°C durch Strippen von den leichterflüchtigen Produkten befreit. Das so nach der üblichen Katalyse hergestellte Phosphat hat folgende Kennwerte:

Farbe: braun

Säurezahl: 0,70 mg KOH/g

Hydrolysestabilität — Säurezahl eines Gemisches aus 100 g hergestelltem Produkt, 25 g Wasser und 150 ml Aceton, nach 4 Stunden Erhitzen unter Rückfluß: 0,72 mg KOH/g

^{31}P -NMR: 98,5 Mol-% Phosphat

1,5 Mol-% Phospholan

Ausführungsbeispiel 1

Entsprechend dem Beispiel 1 wird POCl_3 , das 5 ppm Eisen enthält, mit nur 0,60 g TiCl_4 versetzt und anschließend das Gemisch bei 70°C in 6 Stunden propoxyliert. Die Nachreaktionszeit ist wie im Beispiel 1. Nach Zugabe von 0,9 g Wasser wird das Reaktionsprodukt bei 80°C zur Entfernung der leichterflüchtigen Produkte gestrippt. Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Tris(2-chlorpropyl)phosphat hat folgende Kennwerte:

Farbe: hellgelblich

Säurezahl: 0,35 mg KOH/g

Hydrolysestabilität — Säurezahl nach 4 Stunden unter Rückfluß: 0,45 mg KOH/g

^{31}P -NMR: 100 Mol-% Phosphat

Ausführungsbeispiel 2

Entsprechend Beispiel 1 wird POCl_3 , das 100 ppm Eisen enthält, mit 0,30 g Titantetrabutylat versetzt und anschließend das Gemisch bei 60°C in 6 Stunden propoxyliert. Die Nachreaktionszeit ist analog Beispiel 1. Nach Zugabe von 0,45 g Wasser wird das Reaktionsprodukt bei 80°C zur Entfernung der leichterflüchtigen Produkte gestrippt.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Phosphat hat folgende Kennwerte:

Farbe: gelblich

Säurezahl: 0,5 mg KOH/g

Hydrolysestabilität — Säurezahl nach 4 Stunden unter Rückfluß: 0,50 mg KOH/g

^{31}P -NMR: 99,5 Mol-% Phosphonat

0,5 Mol-% Phospholan