



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 275 249 A5

4(51) C 08 G 63/76

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 08 G / 313 477 C	(22)	07.03.88	(44)	17.01.90
(31)	P-264530	(32)	09.03.87	(33)	PL

(71) siehe (73)
 (72) Penczek, Piotr, Prof. Dr.-Ing.; Ostrysz, Ryszard; Janiszewski, Stefan, PL
 (73) Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa, PL
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyestrolen, welche chemisch gebundenes Brom enthalten

(55) Polyestrole-Herstellung, Bromierung, Bromwasserstoffbildung verhindert, Bromwasserstoffverunreinigungen beseitigt, Metallreaktor, Korrosion beseitigt, Polyurethan-Herstellung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyestrolen, welche chemisch gebundenes Brom enthalten. Die Bromierung der Polyestrole, die verestertes oder ungebundenes Glykol der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2-\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$, in welcher R eine Gruppe mit der Formel $-\text{CH}=\text{CH}-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ bedeutet, enthält, wird bei Temperaturen von $10-100^\circ\text{C}$, vorzugsweise von $20-40^\circ\text{C}$, durchgeführt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird kein Bromwasserstoff in Nebenreaktionen gebildet. Die erfindungsgemäß hergestellten bromierten Polyestrole sind somit frei von Bromwasserstoffverunreinigungen. Eine Korrosion der Metallreaktoren durch Bromwasserstoff wird ausgeschlossen. Bromierte Polyestrole werden zur Herstellung von schwerbrennbaren Polyurethanprodukten verwendet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polyestern, welche chemisch gebundenes Brom enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei der Temperatur im Bereich von 10–100°C, vorteilhaft 20–40°C, Brom zu Polyester zugegeben wird, welches verestertes oder ungebundenes Glykol der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$, in welcher R eine Gruppe mit der Formel --CH=CH-- oder $\text{--C}\equiv\text{C--}$ bedeutet, enthält, wobei Brom in einer Menge von 1–2 Grammatomen auf 1 Mol Gruppen mit der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat, zugegeben wird, und die Reaktion bis zum Verschwinden von freien Brom im Reaktionsgemisch durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Brom zum ungesättigten Polyester zugegeben wird, welches durch Erwärmung von einem Rückstand nach der Destillation von rohem Dimethylterephthalat mit einem Glykol mit der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$, in welcher R die oben angegebene Bedeutung hat, und gegebenenfalls mit einem gesättigten Glykol und gegebenenfalls mit einem mehrwertigen Alkohol, unter Abspaltung vom Methanol und Wasser erhalten wurde, wobei das ungesättigte Polyester bis zu 50% veresterte Reste mit der allgemeinen Formel $\text{--O--CH}_2\text{--R--CH}_2\text{--O--}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat, enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Brom zum ungesättigten Polyester zugegeben wird, welches in einem Zweistufenverfahren erhalten wurde, wobei in der ersten Stufe der Rückstand nach Destillation von rohem Dimethylterephthalat mit gesättigtem Glykol und gegebenenfalls mit gesättigtem mehrwertigem Alkohol unter Abspaltung vom Methanol und Wasser erwärmt wurde und danach, in der zweiten Stufe, eine Glykolyse des erhaltenen gesättigten Polyesters mit einem Glykol mit der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat, durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Brom zum ungesättigten Polyester zugegeben wird, welches durch Erwärmung von aliphatischen oder aromatischen Dicarboxylsäuren, deren Anhydriden und Methylestern, insbesondere von Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und deren obengenannten Derivaten mit einem Glykol mit der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat, und gegebenenfalls mit einem gesättigten Glykol und gegebenenfalls mit einem mehrwertigen Alkohol unter Abspaltung vom Wasser und gegebenenfalls vom Methanol erhalten wurde, wobei ungesättigtes Polyester bis zu 40 Gew.-% veresterte Reste mit der allgemeinen Formel $\text{--O--CH}_2\text{--R--CH}_2\text{--O--}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat, enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Brom zu einem Polyester zugegeben wird, welches durch Erwärmung des Rückstandes nach der Destillation von rohem Dimethylterephthalat mit gesättigtem Glykol und gegebenenfalls mit mehrwertigem Alkohol und gegebenenfalls mit Glykol mit der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat, erhalten wurde, wobei zu diesem Polyester vor seiner Bromierung oder während der Bromierung bis zu 30 Gew.-% Glykol mit der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat, zugegeben wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Brom zu einem Polyester zugegeben wird, welches durch Erwärmung von entweder aliphatischen oder aromatischen Dicarboxylsäuren, deren Anhydriden und Methylestern, insbesondere von Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, und deren obengenannten Derivaten mit einem gesättigten Glykol und gegebenenfalls mit einem Glykol mit der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat, erhalten wurde, wobei zu diesem Polyester entweder vor der Bromierung oder während der Bromierung bis zu 30 Gew.-% Glykol mit allgemeiner Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat, zugegeben wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 oder 3 oder 4 oder 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß Brom zu einem Polyester zugegeben wird, welches als verestertes oder ungebundenes gesättigtes Glykol Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Propylenglykol oder Dipropylenglykol und als veresterten oder ungebundenen mehrwertigen Alkohol Glycerin, Trimethyloläther, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyestrolen, welche chemisch gebundenes Brom enthalten und zur Herstellung von schwerbrennbaren Polyurethanprodukten Anwendung finden können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Unter der Bezeichnung Polyestrole versteht man lineare oder verzweigte Polyester, deren Makromoleküle vorwiegend mit Alkoholgruppen beendet sind. Polyestrole, welche chemisch gebundenes Brom enthalten, werden nach den bekannten Verfahren durch Polykondensation von Dicarboxylsäuren oder deren Anhydriden mit Glykolen und gegebenenfalls mit mehrwertigen Alkoholen erhalten, wobei mindestens einer der eingesetzten Ausgangsstoffe gebundenes Brom enthält. Als Ausgangsrohstoff, welcher chemisch gebundenes Brom enthält, wird in den bekannten Verfahren beispielsweise Tetrabromphthalsäureanhydrid, Dibromneopentylglykol oder ein Produkt der Anlagerung von zwei Molen Äthylen- oder Propylenoxid zum Tetrabrombiphenol A angewendet. Diese Polykondensation wird normalerweise bei einer Temperatur im Bereich von 180–220°C mit Abdestillieren vom Kondensationswasser bei molarem Überschuß von Alkoholgruppen im Verhältnis zu Säuregruppen im Reaktionsgemisch durchgeführt. Unter diesen Bedingungen besteht eine Gefahr von Nebenreaktionen, welche unter Abspaltung vom Bromwasserstoff, insbesondere in Gegenwart von kleinen Mengen mancher Verunreinigungen, zum Beispiel von Eisensalzen, verlaufen können.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyestrolen, die chemisch gebundenes Brom enthalten, bereitgestellt, das sich gegenüber herkömmlichen Verfahren dadurch auszeichnet, daß kein Bromwasserstoff in Nebenreaktionen entsteht. Die erfindungsgemäß hergestellten bromierten Polyestrole sind somit frei von Bromwasserstoffverunreinigungen. Eine Korrosion der Metallreaktoren durch Bromwasserstoff wird ausgeschlossen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyestrolen zu entwickeln, welche chemisch gebundenes Brom enthalten, unter solchen Bedingungen, welche eine Möglichkeit der Abspaltung vom Bromwasserstoff während der Synthese, der Verunreinigung des Produktes mit Bromwasserstoff sowie der Korrosion der Metallapparate unter Einwirkung vom Bromwasserstoff sowohl während der Synthese als auch während einer weiteren Verarbeitung des bromierten Polyestrols eliminieren.

Erfindungsgemäß werden Polyestrole, welche chemisch gebundenes Brom enthalten, unter milden Bedingungen, die eine Möglichkeit der Zersetzung unter Abspaltung vom Bromwasserstoff ausschließen, auf solche Weise hergestellt, daß bei der Temperatur von 10–100°C, vorteilhaft von 20–40°C, Brom zum Polyestrol zugegeben wird, welches verestertes oder ungebundenes Glykol der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$ enthält, in welcher R eine Gruppe mit der Formel --CH=CH-- oder $\text{--C}\equiv\text{C--}$ bedeutet, wobei Brom in einer Menge von 1–2 Grammatomen auf 1 Mol Gruppen mit der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat, angewendet wird, und die Reaktion bis zum Verschwinden von freiem Brom im Reaktionsgemisch durchgeführt wird.

Die Ausgangspolyestrole, welche in dem erfindungsgemäßen Verfahren angewendet werden, bestehen aus Resten von aliphatischen mehrbasischen Säuren und aus Resten von gesättigten Glykolen und gegebenenfalls von mehrwertigen Alkoholen und gegebenenfalls auch Glykolen mit der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat. Darüber hinaus können diese Polyestrole auch ungebundenes gesättigtes Glykol sowie ungebundenes Glykol mit der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat, enthalten: das letztgenannte Glykol kann im Polyestrol in ungebundener Form, oder in ein- oder beidseitig veresteter Form sowie in diesen beiden Formen anwesend sein.

Die im Polyestrol enthaltenen Reste aromatischer Polycarboxylsäuren kommen vorzugsweise aus dem Destillationsrückstand vom rohen Dimethylterephthalat, welcher aus Methylestern und Anhydriden von Benzenpolycarboxylsäuren und aus unbekannten Substanzen besteht. Um ein Polyestrol zu erhalten, wird dieses Gemisch der Umesterungsreaktion mit gesättigten Glykolen und gegebenenfalls mit mehrwertigen Alkoholen sowie mit einem Glykol mit der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat, unterworfen und im Produkt der Umesterungsreaktion wird ein Teil des gesättigten Glykols oder des Glykols mit der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$ in ungebundener Form zurückgelassen und zum fertigen Polyestrol wird ein aus einer oder aus diesen beiden Gruppen ausgewähltes Glykol oder gegebenenfalls ein mehrwertiger Alkohol zugegeben.

In einer anderen Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung von Polyestrolen wird zur Bromierung ein Gemisch, welches die Reste aromatischer oder aliphatischer Polycarboxylsäuren enthält, zuerst der Umesterungsreaktion mit gesättigten Glykolen und gegebenenfalls mit gesättigten mehrwertigen Alkoholen zwecks Beseitigung von niedermolekularen Reaktionsprodukten unterworfen und dann, in der zweiten Stufe, wird die Glykolyse des erhaltenen gesättigten Polyestrols mit einem Glykol mit der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat, durchgeführt.

Als Reste aromatischer Polycarboxylsäuren können die Polyestrole auch die Reste der Phthalsäure und der Isophthalsäure sowie der Reste der Terephthalsäure enthalten.

Die im Polyestrol enthaltenen Reste aliphatischer Dicarboxylsäuren umfassen die Reste von Adipinsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure. Zur Erzeugung vom Polyestrol werden die Dicarboxylsäuren oder deren Methylester der Polykondensationsreaktion mit gesättigten Glykolen und gegebenenfalls mit mehrwertigen Alkoholen sowie mit Glykolen mit

der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat, unterworfen und gegebenenfalls wird zum fertigen Polyestrol ein Glykol mit der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$ zugegeben. In Polyestrolen, an welche erfindungsgemäß Brom angelagert wird, werden als gesättigte Glykole insbesondere Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Propylenglykol und Dipropylenglykol und als mehrwertige Alkohole insbesondere Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit angewendet. Dieselben Bestandteile können auch zum fertigen Polyestrol zugegeben werden.

Die ungesättigten Glykole mit der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat, umfassen cis- und trans-Buten-2-diol-1,4- sowie Butin-2-diol-1,4.

Als Ergebnis der Anlagerung Broms entstehen folgende Glykole: 2,3-Dibrombutandiol-1,4 und 2,3-Dibrombuten-2-diol-1,4 sowie die Veresterungsprodukte dieser Glykole im Falle, wenn Brom an ein ungesättigtes Polyestrol, welches veresterte Reste vom Glykol mit der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat, enthält, angelagert wird.

Der Gehalt an ungebundenem Glykol mit der allgemeinen Formel $\text{HOCH}_2\text{--R--CH}_2\text{OH}$ im Polyestrol vor der Bromierung kann bis zu 30 Gew.-% betragen. Der Gehalt an Resten mit der allgemeinen Formel $\text{--O--CH}_2\text{--R--CH}_2\text{--O--}$, in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat, im Polyestrol, welches zur Bromierung bestimmt ist, kann bis zu 40 Gew.-% betragen. Der Gehalt an Brom in Polyestrolen, welche chemisch gebundenes Brom enthalten und die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wurden, kann bis zu 36,3 Gew.-% oder bis zu 39 Gew.-%, entsprechend, betragen.

Die Anlagerung von Brom kann durch Zugabe von Brom entweder zum flüssigen Ausgangspolyestrol oder zu dessen Lösung in einem gegenüber Brom neutralen organischen Lösungsmittel, zum Beispiel im Tetrachlorkohlenstoff, welcher nach dem Abschluß der Reaktion abdestilliert wird, durchgeführt werden.

Während der Anlagerung von Brom bei Herstellung von Polyestrolen, welche chemisch gebundenes Brom enthalten, wird kein Bromwasserstoff gebildet.

Polyestrole, welche chemisch gebundenes Brom enthalten, reagieren mittels der Alkoholgruppen mit Polyisocyanaten, insbesondere mit Diisocyanaten, wobei entweder lineare oder vernetzte Polyurethane gebildet werden.

Bei einem entsprechenden Überschuß von Polyisocyanat und unter Anwendung von bekannten Katalysatoren der Trimerisationsreaktion von Isocyanatgruppen werden die vernetzten Polyurethanisocyanurate erhalten.

Ausführungsbeispiele

Beispiel I

In einem Reaktor, welcher mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter ausgestattet wurde, werden 200 g Polyestrol (mit 0,44 Mol Doppelbindungen), welches durch Polykondensation von 116,8 g (0,8 Mol) Adipinsäure, 39,6 g (0,45 Mol) Buten-2-diol-1,4 und 74,7 g (0,45 Mol) Triäthylenglykol erhalten wurde, untergebracht. Während 5 Stunden werden zum Polyestrol 22,3 cm³ (0,88 Grammamol) Brom eingetropft und die Temperatur des Reaktionsgemisches im Bereich von 25–30°C gehalten. Es werden 270 g Produktes mit einem Gehalt an Brom gleich 25%, Hydroxylzahl 120 mg KOH/g und Säurezahl 1,3 mg KOH/g erhalten.

Beispiel II

In einem Reaktor, welcher auf dieselbe Weise wie im Beispiel I ausgestattet wurde, werden 710 g Polyestrol (mit 1,38 Mol dreifacher Bindungen), welches durch Polykondensation von 248 g (2,68 Mol) Butin-2-diol-1,4, 804 g (3,67 Mol) Diäthylenglykol und 1227,6 g Rückstand nach der Destillation von rohem Dimethylterephthalat, welcher hauptsächlich Methylester und Anhydride der Phthalsäure, der Trimellitsäure und der Polycarbonsäuren mit kondensierten Ringen enthält, erhalten wurde, untergebracht. Dieser Rückstand wird durch Säurezahl 12 mg KOH/g, Verseifungszahl 464 mg KOH/g und Viskosität bei der Temperatur 60°C gleich 142 mPa · s charakterisiert. Zu diesem Polyestrol werden während 4 Stunden 69 cm³ (2,76 Grammamol) Brom bei der Temperatur im Bereich von 25–35°C eingetropft. Es wird ein Polyestrol mit einem Gehalt an gebundenem Brom gleich 23%, Hydroxylzahl 275 mg KOH/g und Säurezahl 2,7 mg KOH/g erhalten.

In einem Reaktor, welcher auf dieselbe Weise wie im Beispiel I ausgestattet wurde, werden 260 g (2 Mole) Butin-2-diol-1,4 und 780 g eines gesättigten Polyestrols, welches durch Polykondensation von 400 g (3,22 Mol) Äthylenglykol, 1250 g (3,22 Mole) Dimethylterephthalat und 145 g (1,61 Mol) Neopentylglykol erhalten wurde, untergebracht. Nach einer Durchmischung des Reaktorinhaltes werden während 4,5 Stunden 100 cm³ (4 Grammamol) Brom bei der Temperatur im Bereich von 20–30°C eingetropft.

Es wird ein Polyestrol mit einem Gehalt an chemisch gebundenem Brom gleich 23%, Säurezahl 2,4 mg KOH/g und Hydroxylzahl 125 mg KOH/g erhalten.