



⑪

635 848

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑯1 Gesuchsnummer: 10564/77

⑯3 Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)

⑯2 Anmeldungsdatum: 30.08.1977

⑯2 Erfinder:
Dr. Werner Klose, Erftstadt Liblar (DE)

⑯3 Priorität(en): 07.10.1976 DE 2645211

⑯4 Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑯4 Patent erteilt: 29.04.1983

⑯5 Patentschrift
veröffentlicht: 29.04.1983

⑯6 Verfahren zur Herstellung von Gemischen saurer Orthophosphorsäureester.

⑯7 Gemische saurer Orthophosphorsäureester werden erhalten, indem man Phosphor-V-oxid mit einem Gemisch, bestehend aus einem einwertigen Alkohol sowie einem Alkanpolyol mit 2 bis 12 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, unter Einhaltung eines Molverhältnisses von Phosphor-V-oxid zu einwertigem Alkohol zu Alkanpolyol von 1 zu 2 zu $^{4/n}$, wobei n die Anzahl der Hydroxylgruppen im Alkanpolyolmolekül bedeutet, unter Mischen oder Kneten der Reaktionskomponenten bei einer Temperatur zwischen 0°C und 120°C unter Ausschluss von Feuchtigkeit und in Gegenwart eines inerten Gases im Verlauf von 1-6 Stunden umsetzt.

Die Gemische saurer Orthophosphorsäureester kurzketiger Gemische aus einwertigem Alkohol und Alkanpolyol zeichnen sich durch eine geringe Korrosionswirkung gegenüber Metallen aus und bieten sich deshalb bevorzugt als Bestandteile von sauren Reinigungsmittelkompositionen an. Produkte mit längerkettenigen Resten eignen sich gegebenenfalls nach Neutralisation mit anorganischen oder organischen Basen als Emulgatoren, Netzmittel, Gleitmittel, Antistatika sowie als Schaumregulierende Additive in Wasch- und Reinigungsmitteln. Halogenhaltige Produkte stellen wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Flammenschutzmitteln dar.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Gemischen saurer Orthophosphorsäureester durch Umsetzung von Phosphor-V-oxid mit einer alkoholischen Komponente, dadurch gekennzeichnet, dass man Phosphor-V-oxid mit einem Gemisch, bestehend aus einem einwertigen Alkohol sowie einem Alkanpolyol mit 2 bis 12 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, unter Einhaltung eines Molverhältnisses von Phosphor-V-oxid zu einwertigem Alkohol zu Alkanpolyol von 1 zu 2 zu $^{4/}n$, wobei n die Anzahl der Hydroxylgruppen im Alkanpolyolmolekül bedeutet, unter Mischen oder Kneten der Reaktionskomponenten bei einer Temperatur zwischen 0° und 120°C unter Ausschluss von Feuchtigkeit und in Gegenwart eines inertes Gases im Verlauf von 1–6 Stunden umsetzt und nach Beendigung der Reaktion das Reaktionsgemisch abkühlt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der einwertige Alkohol ein aliphatischer Alkohol mit 1–22 C-Atomen oder das Umsetzungsprodukt eines aliphatischen Alkohols mit 1–22 C-Atomen bzw. eines Phenols mit 6–18 C-Atomen mit 2–20 Molen Äthylenoxid ist.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der einwertige Alkohol Methanol, Äthan, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Cyclohexanol, 2-Äthylhexanol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, ein technisches Gemisch aliphatischer Alkohole, 2-Chloräthan, 2,3-Dibrompropanol-1, 3-Methoxybutanol-1 oder 2-Phenylpropanol-1 ist.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der einwertige Alkohol ein Addukt aus Äthylenoxid und Methylglykol bzw. Äthylglykol, Butylglykol oder Butyldiglykol oder ein Addukt aus 4 Molen Äthylenoxid und 1 Mol Laurylalkohol, aus 8 Molen Äthylenoxid und 1 Mol Stearylalkohol, aus 6 Molen Äthylenoxid und 1 Mol Phenol oder aus 8 Molen Äthylenoxid und 1 Mol Nonylphenol ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkanpolyol Äthylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, Diäthylenglykol, Polyäthylenglykol, Neopentylglykol, Dibromneopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Mannit oder Pentaerythrit ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Phosphor-V-oxid zu einwertigem Alkohol zu Alkandiol 1:2:2 beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Phosphor-V-oxid zu einwertigem Alkohol zu Alkantetrol 1:2:1 beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung des Phosphor-V-oxids mit dem einwertigen Alkohol und dem Alkanpolyol in der stark exothermen Phase der Reaktion durch Kühlen des Reaktionsgemisches bei einer Temperatur von 0° bis 60°C und in der Endphase der Reaktion durch Erwärmen des Reaktionsgemisches bei einer Temperatur von 80° bis 100°C durchführt.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 20–40°C durchführt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Inertgas Stickstoff verwendet.

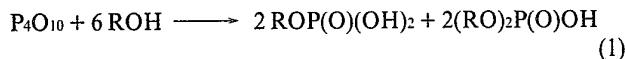
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszeit 1 bis 3 Stunden beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Phosphor-V-oxid mit einem Gemisch, bestehend aus dem einwertigen Alkohol sowie dem Alkanpolyol umsetzt, wobei der einwertige Alkohol und/oder das Alkanpolyol gegenüber dem Phosphor-V-oxid in stöchiometrischem Überschuss vorliegen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen saurer Orthophosphorsäureester durch Umsetzung von Phosphor-V-oxid mit einer alkoholischen Komponente.

5 Es sind verschiedene Verfahren zur Herstellung saurer Phosphorsäureester bekannt. So kann man diese Verbindungen durch partielle Umsetzung von Phosphoroxichlorid mit organischen Hydroxylverbindungen und nachfolgende Hydrolyse des gebildeten Phosphorsäureesterchlorids herstellen. Dieses Verfahren ist jedoch wegen der schwierigen Abtrennung der sauren Ester aus der wässrigen Lösung unwirtschaftlich.

Dagegen kommt der Umsetzung von Phosphor-V-oxid mit organischen Hydroxylverbindungen grössere Bedeutung zu.
15 Bei dieser Reaktion entsteht aus Phosphor-V-oxid und ROH gemäss der Gleichung (1)



20 ein Gemisch der Orthophosphorsäuremono- und -diester.

Ein spezielles Verfahren zur Herstellung von Estergemischen der Orthophosphorsäure wird in der DT-PS 1 226 101 beschrieben. Das bekannte Verfahren zur Herstellung von
25 Gemischen von Mono- und Diestern der Orthophosphorsäure aus Phosphor-V-oxid und Alkoholen oder Phenolen ist dadurch gekennzeichnet, dass man Phosphor-V-oxid mit einem Gemisch der Orthophosphorsäuremono- und -diester des betreffenden Alkohols oder Phenols im Molverhältnis
30 kleiner als 1:2, vorzugsweise 1:3 bis 1:6, umsetzt und die erhaltenen sauren Polyphosphorsäureester mit einer dem eingesetzten Phosphor-V-oxid und der gewünschten Zusammensetzung des Estergemisches entsprechenden Menge des Alcohols oder Phenols umsetzt, wobei die Reaktionstemperatur in
35 beiden Stufen zwischen 20° und 100°C liegt.

Als alkoholische Komponente kommen bei dem bekannten Verfahren beispielsweise Methanol, Äthan, Cyclohexanol, Phenol, Äthylenglykol oder Butandiol in Frage, d.h. dass die alkoholische Komponente stets eine einheitliche Verbindung darstellt. Im Falle des Einsatzes eines
40 Alkanols stellt das Reaktionsprodukt somit ein Gemisch aus Phosphorsäuremono- und -dialkylester dar, während die Anwendung eines Alkandiols zu einem Gemisch aus Phosphorsäuremono- und -diester des Alkandiols als Reaktionsprodukt führt.

Es wurde nunmehr überraschend gefunden, dass sich die Umsetzung von Phosphor-V-oxid mit einem Gemisch aus einem einwertigen Alkohol und einem Alkanpolyol nicht auf die Bildung der vorgenannten Phosphorsäuremono- und -diester der jeweiligen Alkohole beschränkt, vielmehr enthält das anfallende Reaktionsgemisch einen erheblichen Anteil von sauren, mit dem einwertigen Alkohol veresterten Alkanpolyolphosphorsäureestern.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen saurer Orthophosphorsäureester durch Umsetzung von Phosphor-V-oxid mit einer alkoholischen Komponente, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man Phosphor-V-oxid mit einem Gemisch, bestehend aus einem einwertigen Alkohol sowie einem Alkanpolyol mit 2 bis 12 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, unter Einhaltung eines Molverhältnisses von Phosphor-V-oxid zu einwertigem Alkohol zu Alkanpolyol von 1 zu 2 zu $^{4/}n$, wobei n die Anzahl der Hydroxylgruppen im Alkanpolyolmolekül bedeutet, unter Mischen oder Kneten der Reaktionskomponenten bei einer Temperatur zwischen 0° und 120°C unter Ausschluss von Feuchtigkeit und in Gegenwart eines inertes Gases im Verlauf von 1–6 Stunden umsetzt und nach Beendigung der Reaktion das Reaktionsgemisch abkühlt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird als einwertiger Alkohol ein aliphatischer Alkohol mit 1 bis 22 C-Atomen oder das Umsetzungsprodukt eines aliphatischen Alkohols mit 1-22 C-Atomen bzw. eines Phenols mit 6-18 C-Atomen mit 2-20 Molen Äthylenoxid verwendet. Hiervon werden beispielsweise Methanol, Äthanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Cyclohexanol, 2-Äthylhexanol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, ein technisches Gemisch aliphatischer Alkohole, 2-Chloräthanol, 2,3-Dibrompropanol-1, 3-Methoxybutanol-1 oder 2-Phenylpropanol-1 sowie die Äthylenoxid-Addukte von Methylglykol, Äthylglykol, Butylglykol oder Butyldiglykol oder die Addukte aus 4 Molen Äthylenoxid und 1 Mol Laurylalkohol, aus 8 Molen Äthylenoxid und 1 Mol Stearylalkohol, aus 6 Molen Äthylenoxid und 1 Mol Phenol bzw. aus 8 Molen Äthylenoxid und 1 Mol Nonylphenol umfasst.

Als Alkanpolyol-Komponente werden die folgenden Verbindungen bevorzugt eingesetzt:

Äthylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, Diäthylenglykol, Polyäthylenglykol, Neopentylglykol, Dibromneopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Mannit oder Pentaerythrit.

In Abhängigkeit von der Anzahl der Hydroxylgruppen pro Molekül der Alkanpolyole ergeben sich für die genannten Reaktionspartner bestimmte Molverhältnisse zueinander. So beträgt das Molverhältnis von Phosphor-V-oxid zu einwertigem Alkohol zu Alkandiol 1:2:2, während im Falle des Einsatzes eines Alkanpolyols als Alkanpolyol ein Molverhältnis von 1:2:1 zu berücksichtigen ist.

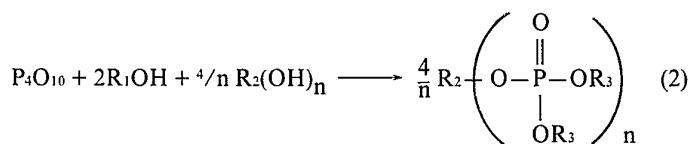
Schliesslich hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn man die Umsetzung des Phosphor-V-oxid mit dem einwertigen

Alkohol und dem Alkanpolyol in der stark exothermen Phase der Reaktion durch Kühlen des Reaktionsgemisches bei einer Temperatur von 0° bis 60°C, insbesondere 20° bis 40°C, und in der Endphase der Reaktion durch Erwärmung des Reaktionsgemisches bei einer Temperatur von 80° bis 100°C durchgeführt. Dabei empfiehlt sich die Anwendung eines Inertgases wie z.B. Stickstoff. Im allgemeinen ist die Umsetzung innerhalb von 1 bis 3 Stunden beendet, was durch das Ausbleiben der bei der anfänglich stark exothermen Reaktion entstehenden Reaktionswärme angezeigt wird.

Das beim Verfahren der Erfindung anfallende Estergemisch ist als neu zu bezeichnen. Insofern sind ein weiterer Gegenstand der Erfindung Gemische saurer Orthophosphorsäureester, erhalten durch Umsetzung von Phosphor-V-oxid mit einem Gemisch, bestehend aus einem einwertigen Alkohol sowie einem Alkanpolyol mit 2 bis 12 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, unter Einhaltung eines Molverhältnisses von Phosphor-V-oxid zu einwertigem Alkohol zu Alkanpolyol von 1 zu 2 zu $^{4/n}$, wobei n die Anzahl der Hydroxylgruppen im Alkanpolyolmolekül bedeutet, unter Mischen oder Kneten der Reaktionskomponenten bei einer Temperatur zwischen 0° und 120°C unter Ausschluss von Feuchtigkeit und in Gegenwart eines inerten Gases im Verlauf von 1-6 Stunden und Abkühlung des Reaktionsgemisches nach Beendigung der Reaktion.

Im einzelnen ist zum Verfahren der Erfindung noch folgendes zu bemerken:

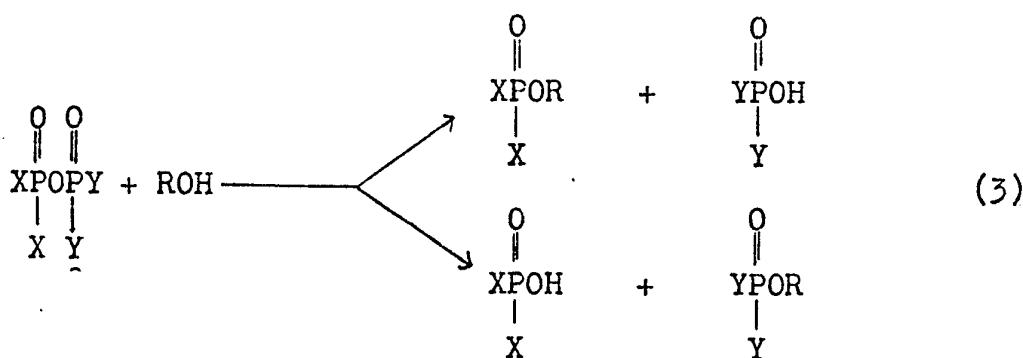
Wie bereits ausgeführt, sind saure Alkanpolyolphosphorsäureester ein wesentlicher Bestandteil der nach dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbaren Gemische, deren Bildung durch die folgende Reaktionsgleichung (2) beschrieben werden kann:



In der Gleichung (2) bedeuten R_1 einen Alkyl-, (Poly-)alkoxy-alkyl- oder (Poly-)alkoxy-aryl-Rest, R_2 den n -wertigen Rest eines Alkanpolyols, n die Anzahl der Hydroxylgruppen pro Molekül des Alkanpolyols und R_3 Wasserstoff und/oder R_1 , wobei das Verhältnis von R_1 zu Wasserstoff im Mittel 1 zu 3 beträgt.

Aufgrund des komplexen Charakters der aus sechs Einzelreaktionen bestehenden Spaltung des P_4O_{10} -Moleküls stellt

das auf der rechten Seite der Gleichung (2) angeführte Reaktionsprodukt nur einen mehr oder weniger ausgeprägten Idealfall des tatsächlichen Geschehens dar. Die Alkoholyse jeder $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Bindung liefert nämlich immer dann zwei verschiedene Spaltproduktkombinationen, wenn die übrigen Bindungspartner der beiden Phosphoratome, wie in Gleichung (3) dargestellt, unsymmetrisch verteilt sind.



Aus diesem Grunde enthält das nach Gleichung (1) hergestellte Gemisch neben den angeführten Reaktionsprodukten auch stets gewisse Anteile an unveresterten Phosphorsäure und Phosphorsäuretrialkylester. Die Verfügbarkeit von mehreren verschiedenen alkoholischen Hydroxylgruppen für die

Spaltungsreaktionen gemäss der Gleichung (2) führt demnach zwangsläufig zu einer weiteren Vervielfältigung der Reaktionsmöglichkeiten. Insofern ist das in der Gleichung (2) dargestellte Reaktionsprodukt lediglich als Bestandteil eines sauren Phosphorsäureester enthaltenden Gemisches zu

betrachten, das aber dem Gemisch vorteilhafte Eigenschaften verleiht.

Zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung sind im allgemeinen Vorrichtungen geeignet, die eine gründliche Durchmischung der Reaktionspartner sowie die Zu- und Abführung von Wärme ermöglichen. Geeignet sind z.B. Gefäße aus Glas, Edelstahl oder emailliertem Stahl mit Rühr- oder Umlaufpumpenvorrichtungen, einer Dosiervorrichtung für pulverförmige Feststoffe, einer Inertgasüberlagerung und einem Heiz- und Kühlmantel bzw. einer Heiz- und Kühlschlange. Bei Anwendung von Ausgangsprodukten, die in dem vorgeschlagenen Temperaturbereich fest, pastenförmig oder wachsartig sind, kann das Mischen der Ausgangsprodukte mit Hilfe eines Kneters erfolgen.

Zur Verbesserung der Farbqualität der erfundungsgemäß hergestellten Produkte kann der Mischung von einwertigem Alkohol und Alkanpolyol vor der Zugabe des Phosphor-V-oxids beispielsweise phosphorige Säure, ein Dialkylphosphit oder Natriumhypophosphit zugesetzt werden.

Wenngleich im allgemeinen die Herstellung der neuen Gemische ohne Verwendung eines Lösungsmittels erfolgt, so kann es in besonderen Fällen von Vorteil sein, die Reaktion in Gegenwart eines gegenüber den Reaktionspartnern inerten Lösungsmittels durchzuführen, sei es, um die gegenseitige Mischbarkeit der Ausgangsmaterialien zu verbessern oder sei es, um einen zu heftigen Reaktionsablauf zu verhindern. Nach Beendigung der Reaktion wird im allgemeinen das Lösungsmittel durch Strippen bei erhöhter Temperatur und/oder verminderter Druck von dem Reaktionsprodukt abgetrennt.

Als Lösungsmittel können z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Toluol, Petroläther, Chlorkohlenwasserstoffe oder Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, 1,2-Dichloräthan oder Diäthyläther verwendet werden. In manchen Fällen kann es jedoch auch von Vorteil sein, als Verdünnungsmittel für die Reaktion das für die Umsetzung verwendete Alkanol-Alkanpolyol-Gemisch selbst zu verwenden, z.B. dann, wenn die Durchmischung der Reaktionsmasse mit dem zugeführten Phosphor-V-oxid infolge der mit zunehmendem Umsetzungsgrade stark ansteigenden Viskosität auf Schwierigkeiten stößt. Dies kann aufgrund örtlicher Überkonzentrationen an Phosphor-V-oxid zu unerwünschten Nebenreaktionen führen, die außerdem mehr oder weniger starke Verfärbungen des Reaktionsproduktes zur Folge haben.

Wenngleich für die Menge des als Verdünnungsmittel zur Verfügung stehenden Alkanol-Alkanpolyol-Gemisches im Prinzip keine Grenze gegeben ist, haben sich in der Praxis beispielsweise Verhältnisse von umgesetztem zu nicht umgesetztem Alkanol-Alkanpolyol-Gemisch zwischen 1:0 und 1:1 als ausreichend erwiesen.

Die erfundungsgemäß hergestellten Produkte stellen im allgemeinen mittel- bis hochviskose, farblose bis leicht gefärbte Flüssigkeiten dar oder sind von pastenförmiger oder wachsartiger Konsistenz.

Der Anteil der Alkanpolyolphosphorsäureester in den erfundungsgemäß hergestellten Produkten ist, wenn man den in der Gleichung (2) dargestellten Reaktionsablauf zugrunde legt, unterschiedlich.

Die erfundungsgemäß hergestellten Gemische saurer Orthophosphorsäureester kurzketiger Gemische aus einwertigem Alkohol und Alkanpolyol zeichnen sich im Vergleich zu den sauren Orthophosphorsäureestern niederer aliphatischer Alkohole durch eine geringere Korrosionswirkung gegenüber Metallen aus und bieten sich deshalb bevorzugt als Bestandteile von sauren Reinigungsmittelkompositionen an. Erfundungsgemäß hergestellte Produkte mit längerkettigen Resten eignen sich, gegebenenfalls nach Neutralisation mit

anorganischen oder organischen Basen, als Emulgatoren, Netzmittel, Gleitmittel, Antistatika sowie als Schaumregulierende Additive in Wasch- und Reinigungsmitteln. Halogenhaltige erfundungsgemäß hergestellte Produkte stellen wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Flammenschutzmitteln dar.

Beispiel 1

333 g (4,5 Mol) n-Butanol und 279 g (4,5 Mol) Äthylenglykol wurden in einem 2-l-Glasgefäß mit Rührvorrichtung unter Stickstoffatmosphäre gemischt und das Gemisch mit 1,8 g phosphoriger Säure versetzt. Anschliessend wurden in das Gemisch im Verlauf von 110 min 639 g (2,25 Mol) P_4O_{10} eingetragen, wobei die Mischung von aussen mit einem Wasser-Eis-Gemisch gekühlt wurde. Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg während des Eintragens von 22° auf 55°C. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wurde das Gemisch innerhalb von einer Stunde auf 80°C erwärmt und 3 Stunden lang bei 80–85°C gehalten. Nach dem Abkühlen wurden 1250 g einer farblosen, viskosen Flüssigkeit mit einem Gehalt von P_4O_{10} von 51,2 Gewichts%, einer Säurezahl bis zum 1. Wendepunkt der Titrationskurve bei einem pH-Wert von etwa 4,5 von 331 mg KOH/g und einer Gesamtsäurezahl bis zum 2. Wendepunkt bei einem pH-Wert von 9,5 von 564 mg KOH/g erhalten. Das Produkt besass eine Dichte d_{40}^{20} von 1,438 g/cm³. Die dynamische Zähigkeit betrug bei 20°C 676 Poise, bei 50°C 65 Poise und bei 80°C 21 Poise. Mit Wasser ist das Produkt bei Konzentrationen < 5 Gew% und > 25 Gew% klar löslich; bei den dazwischenliegenden Konzentrationen tritt Trübung und – bei längerem Stehen – Trennung in zwei Phasen ein. Ferner löst sich das Produkt in kurzkettigen aliphatischen Alkoholen, wie z.B. Methanol, Äthanol und Isopropanol.

Beispiel 2

Es wurde analog der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise verfahren, wobei jedoch 296,5 g (4 Mol) n-Butanol, 425 g (4 Mol) Diäthylenglykol und 1,8 g phosphorige Säure mit 568 g (2 Mol) P_4O_{10} umgesetzt wurden. Es wurden 1289 g eines sehr viskosen, leicht gelblich gefärbten Produktes erhalten mit einem P_4O_{10} -Gehalt von 43,3 Gew%, einer Säurezahl bis zum 1. Wendepunkt der Titrationskurve bei einem pH-Wert von 4,5 von 341 mg KOH/g und einer Gesamtsäurezahl bis zum 2. Wendepunkt bei einem pH-Wert von etwa 9,5 von 506 mg KOH/g. Das Produkt ist in Wasser oberhalb von 875°C klar löslich, unterhalb dieser Temperatur wird die Lösung trübe. Es ist ferner in Isopropanol löslich.

Beispiel 3

Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurden 738 g eines Adduktes aus ca. 4 Molen Äthylenoxid und 1 Mol Laurylkalkohol mit einer Hydroxylzahl von 155 mg KOH/g, 139,5 g (2,25 Mol) Äthylenglykol und 2 g phosphorige Säure mit 319 g (1,125 Mol) P_4O_{10} in einem Rührgefäß aus Edelstahl umgesetzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt stellte eine leicht bräunlich gefärbte, hochviskose, gelartige Paste dar mit einem Gehalt an P_4O_{10} von 26,7 Gew% und einem Gehalt an Orthophosphorsäure von 3,3 Gew%. Die Säurezahl des Produktes betrug bis zum 1. Wendepunkt der Titrationskurve bei einem pH-Wert von 4,5 187 mg KOH/g, die Gesamtsäurezahl bis zum 2. Wendepunkt bei einem pH-Wert von 9,5 336 mg KOH/g. Das Produkt löste sich in Isopropanol, Toluol und Petroläther klar, dagegen war die wässrige Lösung des Produktes trübe.

Beispiel 4

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 208 g (2 Mol) Neopentylglykol, 176 g (2 Mol) technischer Amylal-

kohol (ca. 75% n-Pentanol und ca. 25% 2-Methylbutanol) und 3 g phosphorige Säure auf 60°C erhitzt und die so erhaltene homogene Mischung auf 40°C abgekühlt. Dann wurden innerhalb von 110 Minuten 284 g (1 Mol) P₄O₁₀ eingetragen, wobei die Temperatur auf 50°C anstieg und durch Kühlung auf diesem Niveau gehalten wurde. Nach Beendigung der P₄O₁₀-Zugabe wurde die Temperatur im Verlauf einer Stunde auf 80°C erhöht und die Reaktionsmasse 2,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das auf Raumtemperatur abgekühlte Produkt war von pastenförmiger Konsistenz und besass einen P₄O₁₀-Gehalt von 42,3 Gew%. Die Säurezahl des Produktes bis zum 1. Wendepunkt der Titrationskurve bei einem pH-Wert von 4,5 betrug 327 mg KOH/g, die Gesamtäurezahl bis zum 2. Wendepunkt 484 mg KOH/g. Das Produkt war in kurzkettigen aliphatischen Alkoholen löslich, dagegen in Wasser sowie in Toluol und Petroläther unlöslich.

Beispiel 5

Analog dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurden 349,5 g eines technischen Gemisches vorwiegend geradkettiger Alkohole der Kettenlängen C₁₆ bis C₁₉ und einer Hydroxylzahl von 211 mg KOH/g, 120,2 g (1,34 Mol) Butandiol-1,2 und 2 g phosphorige Säure mit 189,3 g (0,67 Mol) P₄O₁₀ umgesetzt. Es wurden 660 g einer leicht gelblich gefärbten Paste mit einem P₄O₁₀-Gehalt von 28,7 Gew% und einer Säurezahl bis zum 1. Wendepunkt der Titrationskurve bei einem pH-Wert von ca. 4,5 von 227 mg KOH/g und einer Gesamtäurezahl bis zum 2. Wendepunkt von 393 mg KOH/g erhalten. Das Produkt war in Isopropanol löslich, in Wasser sowie Toluol und Petroläther unlöslich.

Beispiel 6

In einem Glasgefäß mit Rührvorrichtung, Thermometer, Gaszuführung, Kühl- und Heizeinrichtung und einer verschliessbaren Eintragsöffnung wurden 203,3 g (1,67 Mol) Thiodiglykol und 123,3 g (1,67 Mol) n-Butanol unter Stickstoff gemischt und mit 2,5 g phosphoriger Säure versetzt. Dieser Mischung wurden unter Röhren und Kühlen im Verlaufe von 50 Minuten 238 g (0,835 Mol) P₄O₁₀ zugesetzt, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung von 22°C auf 34°C anstieg. Dann wurde der Gefäßinhalt innerhalb einer Stunde auf 80°C erwärmt und vier Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Das so hergestellte Produkt war in warmem Zustand leicht bräunlich gefärbt und hoch viskos; nach dem Erkalten bildete es eine plastische Masse. Bei Behandlung des Produktes mit Wasser bildete sich eine Emulsion. In Isopropanol, Petroläther und Toluol war das Produkt unlöslich. Es enthielt 42,0 Gew% P₄O₁₀ und die Säurezahl bis zum 1. Wendepunkt der Titrationskurve bei einem pH-Wert von 4,5 betrug 317 mg KOH/g. Die Gesamtäurezahl bis zum 2. Wendepunkt der Titrationskurve bei einem pH-Wert von 9,5 betrug 565 mg KOH/g.

Beispiel 7

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurden 404 g eines Anlagerungsproduktes von 6 Molen Äthylenoxid an 1 Mol Nonylphenol, 60,8 g Propandiol-1,3 und 1,5 g phosphorige Säure gemischt und mit 113,6 g Phosphor-V-oxid umgesetzt. Dabei wurden 584 g eines viskosen, klaren, leicht gelblich gefärbten Phosphorsäureesterproduktes erhalten. Der P₄O₁₀-Gehalt betrug 19,6 Gew%. Es wurde eine Säurezahl von 145 mg KOH/g bis zum 1. Wendepunkt der Titrationskurve bei einem pH-Wert von ca. 4,5 und eine Gesamtäurezahl von 240 mg KOH/g bis zum 2. Wendepunkt bei einem pH-Wert von ca. 9,5 gemessen. Das Produkt ist in Wasser und Petroläther unlöslich, in Isopropanol und Toluol hingegen löslich.

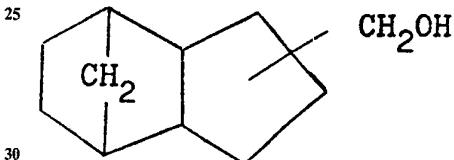
Beispiel 8

In 125 g 2-Bromäthan (1 Mol) wurden 262 g Dibromneopentylglykol (1 Mol) und 1,4 g phosphorige Säure unter Erwärmung auf 80°C gelöst. Die erhaltene flüssige Phase wurde auf 45°C abgekühlt und mit 142 g Phosphor-V-oxid (0,5 Mol) versetzt, wobei die Temperatur der Mischung durch Kühlung mit Eiswasser auf maximal 50°C gehalten wurde. Die Umsetzung wurde durch zweistündiges Erhitzen auf 80°C zu Ende geführt. Nach dem Abkühlen verblieb ein sehr viskoses bräunlich gefärbtes Produkt mit einem Gehalt von 26,9 Gew% P₄O₁₀ und einem Gehalt von 45,2 Gew% Brom. Mit Petroläther ist es nicht mischbar. In Wasser, Isopropanol und Toluol ist es in der Wärme löslich, beim Abkühlen der Lösungen auf Raumtemperatur tritt jedoch Entmischung ein.

15 Die Säurezahl bis zum 1. Wendepunkt bei einem pH-Wert von ca. 4,5 beträgt 217 mg KOH/g, die Gesamtäurezahl bis zum 2. Wendepunkt der Titrationskurve bei einem pH-Wert von ca. 9,5 beträgt 321 mg KOH/g.

Beispiel 9

178,6 g eines durch Hydroformylierung und anschliessende Hydrierung von Cyclopentadien erhaltenen Gemisches isomerer Alkohole der Formel

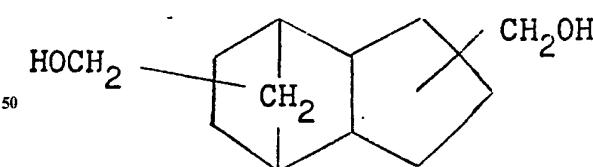


mit einer Hydroxylzahl von 312 mg KOH/g wurden mit 62 g Äthylenglykol und 1,4 g phosphoriger Säure gemischt und mit 142 g P₄O₁₀ nach dem Verfahren von Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Das hochviskose, kaum fliessfähige Reaktionsprodukt hat einen P₄O₁₀-Gehalt von 33,2 Gew%, eine Säurezahl von 262 mg KOH/g bis zum 1. Wendepunkt der Titrationskurve bei einem pH-Wert von 4,5 und eine Gesamtäurezahl bis zum 2. Wendepunkt bei einem pH-Wert von ca. 9,5

40

Beispiel 10

Ein Gemisch aus 136,5 g eines durch Hydroformylierung und anschliessende Hydrierung von Cyclopentadien hergestellten Gemisches isomerer Diole der Formel



mit einer Hydroxylzahl von 165,8 mg KOH/g, 124 g n-Dodekanol und 1 g phosphoriger Säure wurde analog dem Verfahren gemäss Beispiel 1 mit 94,7 g P₄O₁₀ umgesetzt. Das entstandene hochviskose Produkt besass einen Gehalt an P₄O₁₀ von 25,3 Gew%, eine Säurezahl von 199 mg KOH/g bis zum 1. Wendepunkt der Titrationskurve bei einem pH-Wert von ca. 4,5 sowie eine Gesamtäurezahl von 312 mg KOH/g bis zum 2. Wendepunkt bei einem pH-Wert von ca. 9,5.

Beispiel 11

65 135,0 g Isopropanol (2,25 Mol) wurden mit 138,2 g Glycerin (1,5 Mol) und 3,2 g phosphoriger Säure gemischt und portionsweise mit 319,5 g P₄O₁₀ (1,125 Mol) zur Reaktion gebracht, wobei die Temperatur der Mischung durch Küh-

lung mit Eiswasser auf ca. 30°C gehalten wurde. Nach der Zugabe des P₄O₁₀ wurde die Umsetzung der Reaktionskomponenten durch Erwärmung auf 65°C vervollständigt. Das farblose zähflüssige Reaktionsprodukt besass einen P₄O₁₀-Gehalt von 58,9 Gew%, eine Säurezahl von 419 mg KOH/g bis zum 1. Wendepunkt der Titrationskurve bei einem pH-Wert von ca. 4,5 und eine Gesamtsäurezahl von 717 mg KOH/g bis zum 2. Wendepunkt bei einem pH-Wert von ca. 9,5. Das Produkt ist in Wasser und kurzkettigen Alkoholen löslich.

Beispiel 12

429 g eines technischen Gemischs primärer linearer Alkohole mit geradzahliger Anzahl von C-Atomen im Bereich von C₂₀ bis C₂₄ mit einer Hydroxylzahl von 142 mg KOH/g und 99 g Butandiol-1,2 wurden gemischt und bei 65°C zu einer homogenen flüssigen Phase aufgeschmolzen. Nach Abkühlen der Mischung auf 50°C wurden im Verlauf von 90 Minuten 156,2 g P₄O₁₀ eingetragen, wobei die Temperatur der Reaktionsmasse durch Kühlung zwischen 50 und 60°C gehalten wurde. Durch dreistündiges Erwärmen auf 80°C wurde die Reaktion zu Ende geführt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur lag das gebildete Estergemisch als hellbraune, wachsartige Masse vor, die einen Gehalt von 21,5 Gew% P₄O₁₀ aufwies. Die Säurezahl bis zum 1. Wendepunkt der Titrationskurve bei einem pH-Wert von ca. 4,5 betrug 155 mg KOH/g, die Gesamtsäurezahl bis zum 2. Wendepunkt bei einem pH-Wert von ca. 9,5 betrug 265 mg KOH/g.

Beispiel 13

36,4 g D(-)-Mannit (0,2 Mol) und 70,8 g Butylglykol (0,6 Mol) wurden gemischt und im Verlauf von 60 Minuten mit 85,2 g P₄O₁₀ (0,3 Mol) umgesetzt, wobei die Reaktionstemperatur durch Kühlung mit Eiswasser auf 30–40°C gehalten wurde. Die sehr zähe Reaktionsmasse wurde zur Vervollständigung der P₄O₁₀-Umsetzung noch eine Stunde bei 40°C und eine weitere Stunde bei 80°C geführt. Das so erhaltene, sehr viskose, leicht bräunlich gefärbte Phosphorsäureesterpro-

dukt hat einen P₄O₁₀-Gehalt von 44,5 Gew% und ist in Wasser und in einem Wasser-Isopropanol-Gemisch im Verhältnis 1:3 klar löslich. Die Säurezahl bis zum 1. Wendepunkt der Titrationskurve bei einem pH-Wert von ca. 4,5 betrug 332 mg KOH/g, die Gesamtsäurezahl bis zum 2. Wendepunkt bei einem pH-Wert von ca. 9,5 betrug 603 mg KOH/g.

Beispiel 14

In einem 2-l-Rührgefäß wurden zu einer Mischung von 276,5 g Ethanol (6 Mol) und 372,5 g Ethylenglykol (6 Mol) im Verlaufe von 140 Minuten 568 g Phosphor-V-oxid (2 Mol) unter kräftigem Rühren eingetragen, wobei die Temperatur durch Kühlung mit Eiswasser auf maximal 25°C gehalten wurde. Anschliessend wurde das erhaltene Reaktionsgemisch langsam auf 80°C erhitzt und bei dieser Temperatur 2 Stunden lang gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur lagen 1180 g einer klaren, sehr schwach gefärbten Flüssigkeit vor mit einem Gehalt an P₄O₁₀ von 48,7 Gew%, einer Säurezahl bis zum 1. Wendepunkt der Titrationskurve bei einem pH-Wert von ca. 4,5 von 336 mg KOH/g und einer Säurezahl bis zum 2. Wendepunkt der Titrationskurve bei einem pH-Wert von ca. 9,5 von 557 mg KOH/g. Die Dichte betrug 1,446 g/cm³, die dynamische Zähigkeit bei 20°C 6024 cP, bei 50°C 765 cP und bei 80°C 185 cP. Das Produkt ist mit Wasser in jedem Verhältnis klar mischbar.

Beispiel 15

Analog der Verfahrensweise in Beispiel 14 wurden 296 g n-Butanol (4 Mol), 248 g Ethylenglykol (4 Mol) und 454 g Phosphor-V-oxid (1,6 Mol) umgesetzt. Dabei wurden 984 g einer klaren, farblosen Flüssigkeit erhalten mit einem Gehalt an P₄O₁₀ von 46,1 Gew% und einer Säurezahl bis zum 1. Wendepunkt der Titrationskurve von 315 mg KOH/g und einer Säurezahl bis zum 2. Wendepunkt der Titrationskurve von 529 mg KOH/g. Die Dichte betrug 1,351 g/cm³, die dynamische Zähigkeit bei 20°C 9,449 cP, bei 50°C 1135 cP und bei 80°C 262 cP. Bei Konzentrationen > 25 Gew% ist das Produkt in Wasser klar löslich; bei Verdünnung auf niedrigere Konzentrationen tritt Trübung ein.