

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 145 916

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

- | | | | | |
|------|---------------------|------|----------|-------------------|
| (1) | 145 916 | (44) | 14.01.81 | 3(51) C 07 F 9/09 |
| (21) | AP C 07 F / 211 924 | (22) | 30.03.79 | |
| (31) | 892 550 | (32) | 03.04.78 | (33) US |

-
- 71) siehe (73)
- 72) Hardy, Thomas A.; Jaffe, Fred, US
- 73) Stauffer Chemical Company, Westport, US
- 74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

-
- 54) Verfahren zur Herstellung einer flammhemmenden oligomeren
Phosphatesterzusammensetzung

57) Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein neues Verfahren zur Herstellung flammhemmender oligomerer Phosphatester, wobei Phosphorperoxyd mit einem Trialkyl- oder Tris(halloalkyl)phosphat in Gegenwart eines Phosphits reagiert wird und das erhaltene Zwischenprodukt mit einem Überschuß an Epoxyd in Gegenwart eines Lewisäurekatalysators und/oder eines Alkohols weiter zum Endprodukt reagiert wird. Die Produkte des Verfahrens der Erfindung unterscheiden sich von den bekannten Phosphatestern dadurch, daß sie als flammhemmende Zusätze zu biegsamen Polyurethanschaumstoffen nicht reaktiv sind und die physikalischen Eigenschaften dieser Schaumstoffe nicht nachteilig beeinflussen.

211 924 -1-

STAUFFER CHEMICAL COMPANY

Dobbs Ferry

New York 10522

USA

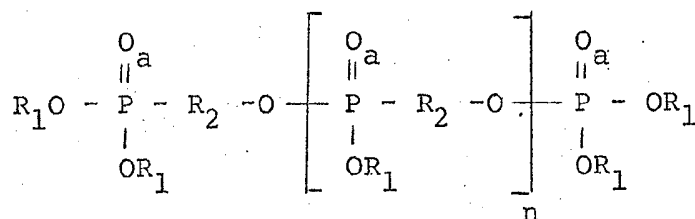
Verfahren zur Herstellung flammhemmender oligomerer Phosphat-
ester

Anwendungsgebiet der Erfindung

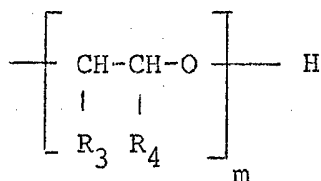
Die vorliegende Erfindung bezieht sich im allgemeinen auf flammhemmende Oligomere und insbesondere auf ein Verfahren zur Herstellung flammhemmender oligomerer Phosphatester insbesondere nichtreaktiver Phosphatester.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

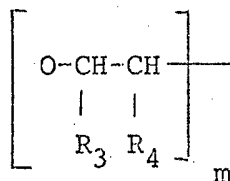
Oligomere Phosphatester sind bekannt und wurden in der US Patentschrift 3 767 732 beschrieben. Gemäss dieser Patentschrift weisen die Zusammensetzungen die folgende Formel auf:



in welcher a oder O, n eine ganze Zahl zwischen 0 und 4, R₁ wenigstens 1 hallogenierte Kohlenwasserstoffradikal und wenigstens 1 hydroxyliertes Radikal der Formel:



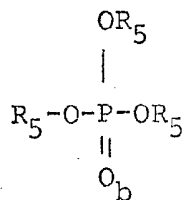
und R₂ ein Radikal der Formel:



darstellen.

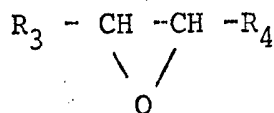
Die Substituenten R₃ und R₄ stehen für ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffradikal mit 1-6 Kohlenstoffatomen, und, falls gewünscht, kann dieses Kohlenwasserstoffradikal durch Hallogen substituiert sein, und m steht für eine Zahl zwischen 1 und 10.

Gemäss dieser US Patentschrift werden die Verbindungen durch Reaktion einer Verbindung der Formel:



in welcher R₅ für Chloroäthyl oder 2,3-Dibrompropyl und b für 0 oder 1 steht, in Gegenwart von ungefähr 0,1 bis ungefähr 2

Gewichtsprozent eines Phosphorsäurestabilisators und ungefähr 0,1 bis 2 Gewichtsprozent Dinatriumphosphat mit Polyphosphorsäure oder einer Mischung derselben mit P_2O_5 zur Reaktion gebracht. Durch diese Reaktion wird eine Mischung partiell veresteter Polyphosphorsäuren erhalten. Die Reaktionsmischung wird alsdann weiter mit einem Epoxyd der folgenden Formel:



in welcher R_3 und R_4 die oben angegebene Bedeutung zukommt, weiterreagiert bis die partiell veresterten Polyphosphorsäuren komplett verestert sind. Das Produkt ist ein reaktives flammhemmendes Mittel mit einer Hydroxylzahl von ungefähr 100 bis 300 Milligramm KOH pro Gramm Produkt.

Es ist auch bekannt, dass reaktive flammhemmende Mittel für biegsame Polyurethanschäume unerwünscht sind. Diese reaktiven flammhemmenden Mittel beeinflussen die Biegsamkeit der Schäume nachträglich und können auch weitere unerwünschte Nebeneffekte in den Schaumeigenschaften nach sich ziehen.

Ziel der Erfindung

Es war ein Ziel der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zu beschreiben mit welchem die Nachteile der bekannten Technik vermieden werden können.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin ein neues Verfahren zur Herstellung oligomerer flammhemmender Phosphatester zu beschreiben wobei die Produkte des Verfahrens ohne nachteiligen Einfluss auf die Eigenschaften von Polyurethanschäume als flammhemmende Zusätze in diesen eingesetzt werden sollen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

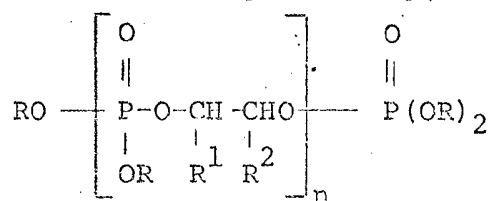
Die Aufgabe der Erfindung wurde dadurch gelöst, dass ein Verfahren zur Herstellung oligomerer Phosphatester mit Hydroxylzahlen von 1 bis 25 Milligramm KOH pro Gramm Produkt darge-

stellt wurde. Diese Oligomere weisen als flammhemmende Zusätze zu biegsamen Polyurethanschäummaterialien ausgezeichnete flammhemmende Eigenschaften auf. Der Zusatz dieser oligomeren Phosphatester beeinflusst die physikalischen Eigenschaften biegsamer Polyurethanschäummaterialien nicht. Nicht oligomere flammhemmende Zusätze haben auch die unerwünschte Eigenschaft dass sie sich aus den Polyurethanschäummaterialien heraus lösen. Dies wird bis zu einem weiten Grad durch die oligomere Natur der Verbindungen der Erfindung unterbunden.

Gemäss dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird P_2O_5 mit einem Trialkyl- oder Tris(halloalkyl)-phosphat in Gegenwart von ungefähr 0,01 bis ungefähr 5 Gewichtsprozent eines Phosphits bei einer Temperatur von ungefähr 0 bis ungefähr $200^{\circ}C$ zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt, ein gemischtes Polyphosphatester, enthält P-O-P Bindungen. Dieses Produkt wird alsdann mit einem Epoxyd weiterreagiert.

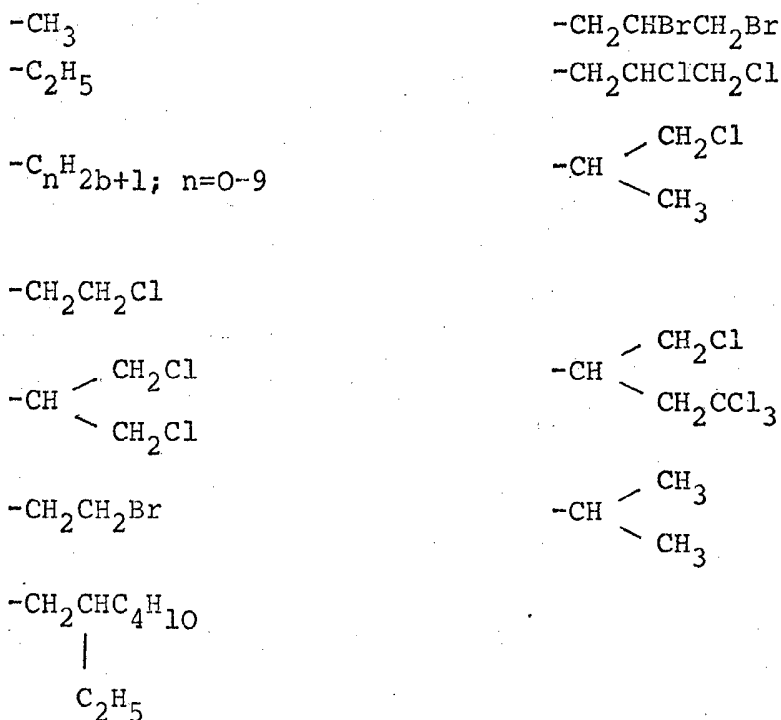
Gemäss einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann P_2O_5 zuerst mit einem Trialkyl- oder Tris(halloalkyl)-phosphit bei einer Temperatur zwischen ungefähr 0 und ungefähr $200^{\circ}C$ zur Reaktion gebracht werden. Das Reaktionsprodukt, ein gemischtes Polyphosphat-Polyphosphitester mit P-O-P Bindungen, kann alsdann mit Luft oder Sauerstoff zu einem Polyphosphatester mit P-O-P Bindungen oxydiert werden und dieses oxydierte Produkt kann alsdann mit einem Epoxyd reagiert werden. Während der Epoxydreaktion wird ein Lewissäurekatalysator, ein Alkohol, oder eine Mischung dieser beiden eingesetzt um eine komplette Reaktion der latenten Säuregruppen zu gewährleisten. Nach der Epoxydreaktion werden leichtflüchtige Bestandteile aus der Reaktionsmischung entfernt.

Die oligomeren Phosphatester der Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen die folgende allgemeine Formel auf:

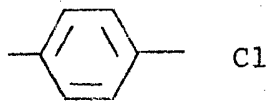
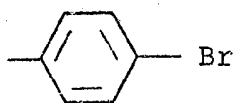
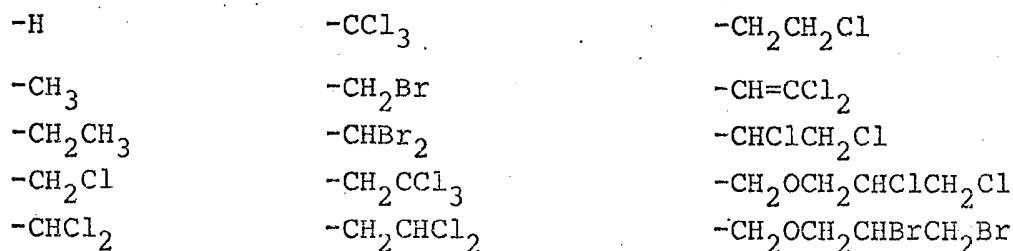


in welcher R C₁-C₁₀ Alkyl oder Haloalkyl, R¹ und R², welche gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, C₁-C₁₀ Alkyl oder Haloalkyl und n eine ganze Zahl zwischen 0 und ungefähr 10 darstellen.

Als Beispiele von R Gruppen können folgende aufgeführt werden:

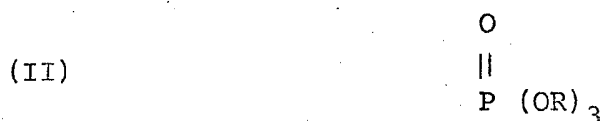


Als Beispiele von R¹ und R² Gruppen können folgende aufgeführt werden:



Wie schon oben angedeutet umfasst das Verfahren der Erfindung die Reaktion von P₂O₅ mit Trialkyl- oder Tris(haloalkyl)-phos-

phat der folgenden Formel:



in welcher R die oben angegebene Bedeutung zukommt.

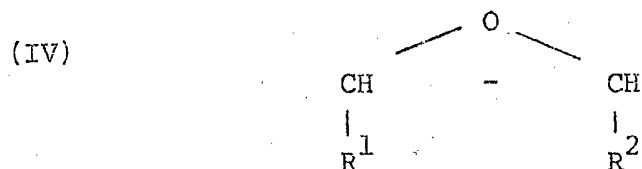
Diese Reaktion wird bei einer Temperatur zwischen ungefähr 0 und ungefähr 200°C in Gegenwart von ungefähr 0.01 bis ungefähr 5 Gewichtsprozent eines Phosphits der folgenden Formel:



in welcher R die oben angegebene Bedeutung zukommt, durchgeführt.

P₂O₅ kann auch, in einer Alternativreaktion, mit Trialkylphosphit der Formel (III) bei einer Temperatur zwischen ungefähr 0 und ungefähr 200°C zur Reaktion gebracht werden. Das Produkt ein gemischtes Polyphosphat-polyphosphitester mit P-O-P Bindungen kann durch Reaktion mit Luft oder Sauerstoff bei einer Temperatur zwischen ungefähr 0 und ungefähr 200°C oxydiert werden.

Das Reaktionsprodukt welches dabei erhalten wird ist ein Polyphosphatester mit P-O-P Bindungen welches alsdann bei einer Temperatur zwischen ungefähr 0 und ungefähr 200°C mit einem Überschuss eines Epoxyd der Formel:



in welcher R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung zukommt, zur Reaktion gebracht wird. Durch den Überschuss an Epoxyd wird eine komplette Reaktion aller P-O-P Bindungen gewährleistet. Die Epoxydreaktion kann bei erhöhtem Druck durchgeführt werden um

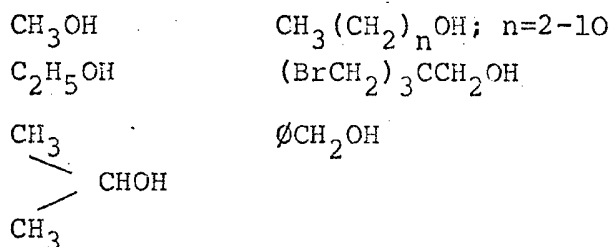
Verluste an leichtflüchtigem Epoxyd zu vermeiden.

Die Epoxydreaktion wird in Gegenwart von ungefähr 0,01 bis ungefähr 5 Gewichtsprozent eines Lewissäurekatalysators, eines Alkohols oder einer Mischung der beiden durchgeführt um so eine komplette Reaktion der latenten Säuregruppen zu gewährleisten.

Als Beispiele geeigneter Lewissäurekatalysatoren können folgende aufgeführt werden:

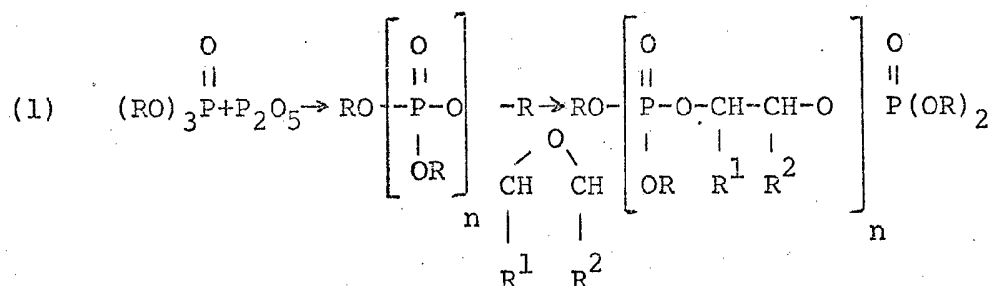
Aluminiumchlorid	Bortrifluoridätherat
Tetra(isopropyl)titanat	Bortrifluorid
Zinn-II-octoat	Zinnchlorid
Magnesiumchlorid	Antimontrichlorid
Titantetrachlorid	

Als Beispiele geeigneter Alkohole können folgende aufgeführt werden:

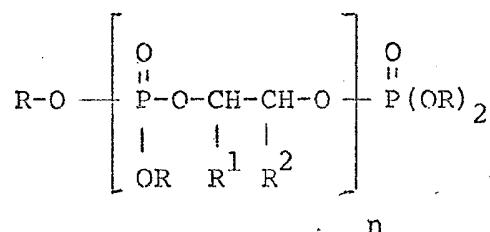
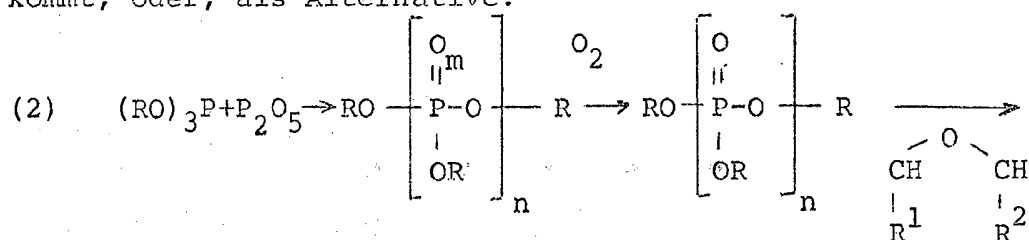


Nach der Epoxydreaktion werden leichtflüchtige Bestandteile aus der Reaktionsmischung entfernt. Diese Entfernung kann am Vakuum, durch Durchblasen von Stickstoff, durch Durchblasen von CO_2 , durch Durchblasen trockener Luft, durch Durchblasen eines inerten Gases unter Vakuum durchgeführt werden.

Die Reaktion der Erfindung kann durch folgende Gleichungen (1) und (2) dargestellt werden:



in welcher R , R^1 , R^2 und n die oben angegebene Bedeutung zukommt, oder, als Alternative:



in welcher R , R^1 , R^2 und n die oben angegebene Bedeutung zukommt und m für 0 oder 1 steht.

Die Reaktionsmittel werden im allgemeinen in geeigneten Verhältnissen eingesetzt so dass ein Produkt mit den erwünschten Prozentsätzen an P, Cl, der erwünschten Viskosität und Oligomerezusammensetzung erhalten wird. Das Verhältnis von P_2O_5 zu Trialkylphosphat oder Tris(halloalkyl)phosphat, oder in der Alternative das Verhältnis von P_2O_5 zu Trialkyl- oder Tris(halloalkyl)phosphit, kann in weiten Bereichen schwanken. Eine grosse Anzahl verschiedener Zusammensetzungen kann durch Veränderung der Stöchiometrie der Reaktionsmittel hergestellt werden.

Die Reaktionszeiten können auch in weiten Bereichen schwanken und die geeignete Reaktionszeit kann leicht vom Fachmann bestimmt werden. Faktoren welche die Reaktionszeit beeinflussen

umfassen die Reaktionsmittel und die Katalysatorkonzentrationen sowie die Temperatur. Bei Erhöhung der Temperatur und Katalysatorkonzentration wird natürlich eine kürzere Reaktionszeit benötigt. Im allgemeinen werden die Stufen des Verfahrens der Erfindung in einer Reaktionszeit von ungefähr 1 bis ungefähr 30 Stunden durchgeführt .

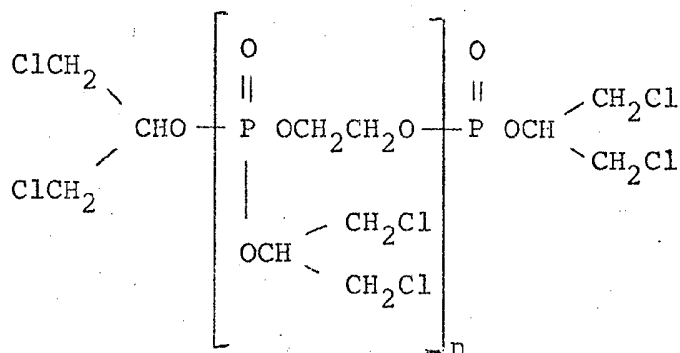
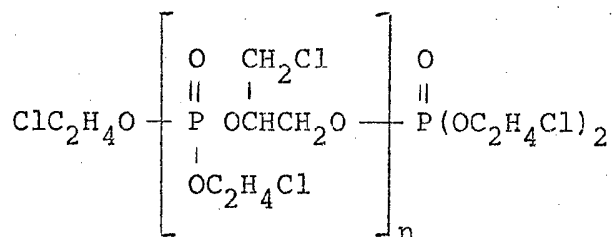
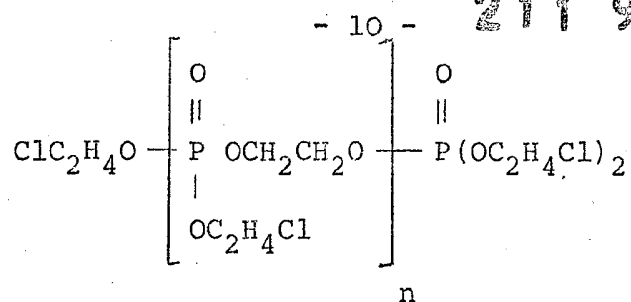
Das Verfahren der Erfindung kann so durchgeführt werden, dass die einzelnen Reaktionsmittel und der Katalysator in eine beliebige Reaktionszone eingeführt werden welche zur Reaktionstemperatur erwärmt werden kann. Die Reaktionszone ist im allgemeinen mit einem Kondensator versehen um leichtflüchtige Bestandteile aufzufangen. Um die Temperatur zu verfolgen sollte die Reaktionszone auch mit einem Thermometer, einem Thermoelement oder anderen Mitteln versehen sein. Die Reaktion kann hierbei kontinuierlich oder portionsweise durchgeführt werden.

Die Produkte der Reaktion werden im allgemeinen durch Entfernung der leichtflüchtigen Bestandteile gereinigt. Dies kann durch bekannte Verfahren durchgeführt werden.

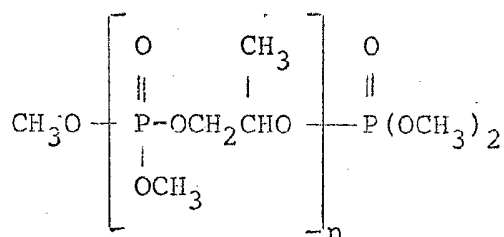
Die Produkte der Erfindung können durch Infrarotspektroskopie, ^1H NMR und ^{31}P NRS sowie durch Elementaranalyse identifiziert werden.

Die Ausbeute des Verfahrens der Erfindung liegt bei ungefähr 100 % mit Bezug auf P_2O_5 . Die Hydroxylzahl der erhaltenen Produkte liegt im allgemeinen zwischen ungefähr 1 und ungefähr 25 Milligramm KOH pro Gramm Produkt. Von besonderer Wichtigkeit ist die Tatsache dass die erhaltenen Produkte in biegsamen Urethanschaummaterialien nicht reaktiv sind.

Beispiele der Verbindungen der Erfindung der Formel (I) welche durch das Verfahren der Erfindung hergestellt werden können sind:



2



In diesen Formeln kommt n die oben angegebene Bedeutung zu. Verzweigte Oligomere der oben angegebenen Strukturen können auch vorliegen.

Die Produkte der vorliegenden Erfindung eignen sich vorzüglich als flammhemmende Mittel in verschiedenen Anwendungsbereichen. Natürlich eignen sich die Produkte der Erfindung insbesondere als flammhemmende Mittel in biegsamen Polyurethanschaummaterialien.

Ausführungsbeispiele

Zum besseren Verständnis der Erfindung wird Bezug genommen

auf die nachfolgenden Beispiele.

Beispiel 1

In einen Reaktor versehen mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Gaseinlass und einem Rückflussskondensator wurden 1000 g Tris(2-chloräthyl)phosphat und 10 g Tris(2-chloräthyl)phosphit gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 50°C gebracht und mit 200 g Phosphorpentoxyd unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft versetzt. Die Aufschlammung wurde alsdann auf 50°C erwärmt bis sich das Phosphorpentoxyd löste. Zwei Gramm Isopropylalkohol wurden alsdann zugegeben und Äthylenoxyd bei 110-120°C in die Mischung eingeleitet bis keine Reaktion mehr beobachtet werden konnte. Das Ende der Reaktion konnte durch einen starken Rückfluss von Äthylenoxyd in dem Trockeneiskondensator beobachtet werden. Die Mischung wurde mit zwei weiteren Gramm Isopropylalkohol und zwei Gramm Zinn-II-octoat versetzt und weiteres Äthylenoxyd wurde bis zur Beendigung der Reaktion bei 110-120°C eingeführt. Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden dann bei 50°C und 5 mm Hg abgedampft wobei 1457 g einer wasserklaren Flüssigkeit einer Viskosität von 1100 cps (bei 25°C) und einer Säurezahl von 0,8 mg KOH/g erhalten wurden. Das Produkt wies eine Hydroxylzahl von 12 mg KOH/g auf und enthielt 14,0 % Phosphor und 24,5 % Chlor.

Beispiel 2

In einen Reaktor versehen mit Rührer, Thermometer, Gaseinlass und Rückflussskondensator wurden 1000 g Tris(2-chloräthyl)phosphat und 10 g Tris(2-chloräthyl)phosphit gegeben.

Nach Erwärmung auf 50°C während 27 Minuten wurden 250 g Phosphorpentoxyd unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit eingeführt.

Die Aufschlammung wurde auf 115-120°C während 10 Stunden bis zur Auflösung des Phosphorpentoxydes erwärmt. Als dann wurde Äthylenoxyd bei einer Temperatur von 110-120°C in die Mischung bis zur Beendigung der Reaktion eingeleitet. Das Ende der Reaktion wurde durch einen starken Rückfluss von Äthylenoxyd im

Kondensator angedeutet. Die Mischung wurde alsdann mit zwei Gramm Zinn-II-oktoat versetzt und weiteres Äthylenoxyd wurde bis zur Beendigung der Reaktion bei einer Temperatur von 110-120°C eingeführt.

Weitere zwei Gramm Zinn-II-oktoat und zwei Gramm Isopropanol wurden zugesetzt und wieder wurde Äthylenoxyd bis zur Beendigung der Reaktion eingeleitet. Die Gesamtreaktionszeit unter Zusatz von Äthylenoxyd dauerte 17 1/2 Stunden.

Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden alsdann bei 60°C und 2 mm Hg während 90 Minuten aus dem Produkt abgedampft.

1500 g einer wasserklaren Flüssigkeit einer Viskosität von 2600 cps (bei 25°C) und einer Säurezahl von 0,8 mg KOH/g wurden erhalten. Das Produkt wies eine Hydroxylzahl von 13,5 mg KOH/g auf.

Beispiel 3

In einen Reaktor versehen mit Rührer, Thermometer, Gaseinlass und Rückflusskondensator wurden 1250 g Tris(dichlorpropyl) phosphit gegeben. Die Lösung wurde auf 130°C erwärmt und mit 110 g P_2O_5 versetzt. Nach 1 Stunde hatte sich das P_2O_5 in der Lösung gelöst und Sauerstoffgas wurde während 3 Stunden bei einer Temperatur zwischen 125-135°C durch die Lösung geblasen. Als dann wurde die Mischung mit 5g Isopropylalkohol versetzt und Äthylenoxyd wurde eingeführt. Nach 4 Stunden wurde die Mischung mit 2 g Zinn-II-oktoat versetzt und die Äthylenoxydeinfuhr fortgesetzt. Nach weiteren 4 Stunden wurde die Mischung mit 2 g Zinn-II-oktoat versetzt und die Äthylenoxydreaktion wurde während weiteren zwei Stunden durchgeführt. Das Produkt wurde auf 80°C abgekühlt und die leichtflüchtigen Bestandteile bei dieser Temperatur und einem Druck von 1mm Hg entfernt.

1450 g einer leicht gelblichen Flüssigkeit mit einer Viskosität von 34000 cps (bei 25°C) und einer Säurezahl von 1,4 mg KOH/g wurden erhalten. Das Produkt wies eine Hydroxylzahl von 8 mg KOH/g auf und enthielt 9,2 % Phosphor und 37,5 % Chlor.

Beispiel 4

272 kg Tris(2-chloräthyl) phosphat und 2,72 kg Tris 2(chloräthyl) phosphit wurden in einen Reaktor gegeben. Die Mischung wurde während 76 Minuten auf 43°C erwärmt und alsdann mit 54,4 kg Phosphorpentoxyd versetzt. Die Ausschlämmung wurde während 10 Stunden auf 108°C erwärmt. Hierauf wurde die Reaktionsmischung über eine Stunde auf 92°C abgekühlt und mit 0,9 kg Tris (2-chloräthyl)phosphit versetzt. Ueber eine Zeitspanne von 26 Stunden wurden insgesamt 73,71 kg Äthylenoxyd bei einer Temperatur zwischen 95 und 105°C unter Zusatz von 1,09 kg Zinn-II-oktoat und 2,18 kg Isopropylalkohol zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde alsdann auf 45°C abgekühlt und die leichtflüchtigen Bestandteile wurden bei dieser Temperatur und einem Druck von 5 mm Hg über eine Zeitspanne von 2 Stunden entfernt. 380,5 kg eines fast wasserähnlichen Produktes einer Viskosität von 1030 cps, einer Säurezahl von 0,8 mg KOH/g und einer Hydroxylzahl von 10,5 mg KOH/g wurden erhalten. Das Produkt enthielt 13,8 % Phosphor und 26,7 % Chlor.

Beispiel 5

In einen Reaktor versehen mit Rührer, Thermometer, Gaseinlass und Rückflusskondensator wurden 1300 g Tris(dichlorpropyl) phosphat und 5 g Tris(2-chloräthyl)phosphit eingeführt. Bei einer Temperatur von 25°C wurde die Mischung mit 175 g Phosphorpentoxyd unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft versetzt.

Die Aufschlämmung wurde während 4 Stunden auf 80°C erwärmt. Zu diesem Zeitpunkt konnte eine braune Verfärbung beobachtet werden und die Mischung wurde mit 5 weiteren g Tris(2-chloräthyl) phosphit versetzt. Das System wurde während zusätzlichen 2 1/2 Stunden auf einer Temperatur zwischen 100-110°C erwärmt bis das Phosphorpentoxyd gelöst war.

Zwei Gramm Isopropylalkohol wurden zugesetzt und Äthylenoxyd wurden alsdann bei der Temperatur zwischen 110-120°C eingebracht bis zur Beendigung der Reaktion. Das Ende der Reaktion wurde durch einen starken Äthylenoxyddruckfluss im Trockeneis-

kondensator angedeutet. Die Mischung wurde mit 2 weiteren g Isopropanol und 2 g Zinn-II-oktoat versetzt und weiteres Äthylenoxyd wurde bei einer Temperatur zwischen 110-120°C eingebracht bis die Reaktion aufhörte.

Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden bei einer Temperatur von 40°C und einem Druck von 4 mm Hg entfernt. 1645 g einer blass orangefarbenen Flüssigkeit mit einer Viskosität von 28 00 cps (bei 25°C) und einer Säurezahl von 0,8 mg KOH/g wurden erhalten. Das Produkt wies eine Hydroxylzahl von 17,2 mg KOH/g auf und enthielt 10,1 % Phosphor und 27 % Chlor.

Beispiel 6

In einen Reaktor versehen mit Rührer, Thermometer, Gaseinlass und Rückflusskondensator wurden 800 g Tris(2-chloräthyl) phosphat, 400 g Tris(di-chlorpropyl)-phosphat und 10 g Tris (2-chloräthyl)-phosphit eingeführt. Bei 27°C wurde die Mischung mit 80 g Phosphorperoxyd unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit versetzt.

Die Aufschlämmung wurde während 2 1/2 Stunden erwärmt. Äthylenoxyd wurde alsdann bei einer Temperatur zwischen 110-120°C in die Mischung bis zur Beendigung der Reaktion eingeführt. Das Ende der Reaktion wurde durch einen starken Rückfluss von Äthylenoxyd im Kondensator angedeutet.

Zwei Gramm Isopropylalkohol und zwei Gramm Zinn-II-oktoat wurden in die Mischung gegeben und weiteres Äthylenoxyd wurde bis zur Beendigung der Reaktion bei einer Temperatur zwischen 110-120°C eingeführt.

Die Mischung wurde ein weiteres Mal mit 2 g Zinn-II-oktoat und 2 g Isopropanol versetzt und weiteres Äthylenoxyd wurde bis zur Beendigung der Reaktion bei einer Temperatur von 110-120°C eingeführt.

Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden alsdann bei 40°C und 1 mm Hg aus dem Produkt abgedampft. 1340 g einer wasserklaren

Flüssigkeit mit einer Viskosität von 1050 cps (bei 25°C) einer Säurezahl von 0,84 mg KOH/g und einer Hydroxylzahl von 9,5 mg KOH/g wurden erhalten. Das Produkt enthielt 10,6 % Phosphor und 35,8 % Chlor.

Beispiel 7

In einen Reaktor versehen mit Rührer, Thermometer, Gaseinlass und Rückflusskondensator wurden 550 g Tris(dichlorpropyl)phosphat, 800 g Tris(2-chloräthyl)phosphat und 10 g Tris(2-chloräthyl) phosphit gegeben. Bei einer Temperatur von 25°C wurde die Mischung mit 160 g Phosphorpentoxyd unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft versetzt.

Die Aufschlammung wurde während 6 Stunden auf 115-120°C bis zur Auflösung des Phosphorpentoxydes erwärmt. Die Mischung wurde alsdann mit 2 g Isopropylalkohol versetzt und Äthylenoxyd wurde bis zur Beendigung der Reaktion bei einer Temperatur zwischen 110-120°C eingeführt. Das Ende der Reaktion wurde durch einen starken Rückfluss von Äthylenoxyd im Trockeneiskondensator angedeutet.

Zwei weitere Gramm Isopropanol und 2 g Zinn-II-oktoat wurden in die Mischung gegeben und weiteres Äthylenoxyd wurde bei einer Temperatur zwischen 110-120°C bis zur Beendigung der Reaktion eingeführt.

Die Mischung wurde alsdann mit weiteren 2 g Zinn-II-oktoat versetzt und weiteres Äthylenoxyd wurde bis zur Beendigung der Reaktion bei einer Temperatur zwischen 110-120°C eingeführt.

Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden bei 50°C und 2 mm Hg aus dem Produkt abgedampft. 1666 g eines fast wasserklaren Produktes einer Viskosität von 1050 cps (bei 25°C) und einer Säurezahl von 1,12 mg KOH/g sowie einer Hydroxylzahl von 95 mg KOH/g wurden erhalten. Das Produkt enthielt 11,6 % Phosphor und 32,9 % Chlor.

Beispiel 8

Die gemäss Beispiel 5 hergestellte Zusammensetzung wurde bei 9 p.h.r. in ein biegsames Polyurethanschaummaterial der folgenden Zusammensetzung eingearbeitet:

	<u>Gewichtsteile</u>
oxypropyliertes Glycerin	100.0
Siliconnetzmittel	1.0
Triäthylendiaminkatalysator	0.1
N-äthylmorphilin	0.2
Wasser	4.0
Zinn-II-oktoatkatalysator	0.2
Tolylendiisocyanat	50.67

Die Mischung wurde in einen offenen Behälter gegossen in welchem sie zu einem quadratischen Block von 38,1 cm aufschäumte. Der Schaumblock wurde bei 130°C während 10 Minuten gehärtet gefolgt von einer weiteren Härtung bei Raumtemperatur während 3 Tagen.

Die Flammbarkeit wurde gemäss dem kalifornischen Vertikalversuch (California Vertical burn test) und dem Motor Vehicle Safety Standard 302 (MVSS-302) durchgeführt. Ein Vergleichschaummaterial der gleichen Zusammensetzung jedoch ohne flammhemmendes Mittel wurde auch hergestellt und die Entflammbarkeit dieses Materials wurde auch gemessen.

Die Einzelheiten des kalifornischen Vertikalversuchs können aus dem State of California, Technical Information Bulletin 117 ersehen werden. Gemäss dem MVSS-302 Versuch wird ein Schaummuster einer Stärke von 10,16 x 1,27 cm und einer Länge von 35,56 cm horizontal zwischen zwei U förmigen Haltern gehalten so dass oben und unten ein freier Luftzugang ist. Das Muster wird alsdann mit einem Bunsenbrenner entflammt und die Brenngeschwindigkeit in cm pro Minute wird gemessen. Eine Brenngeschwindigkeit von weniger als 10,16 cm pro Minute sollte dabei erhalten werden.

Die General Motors Corporation verwendet die folgenden qua-

litativen Messungen unter dem MVSS-302 Versuch:

Keine Entzündung	DNI
Autoerstickung (SE) vor der ersten Marke (vor einer Brennlänge von 3,81 cm)	SE
SE in weniger als 8,89 cm Gesamtlänge	SE/NBR
SE nach 8,89 cm vom Ausgangspunkt	SE, Brennge- schwindigkeit
Verbrennung volle Länge	Verbrennungsge- schwindigkeit

Die Resultate dieser Versuchsreihe waren folgende:

	Kontrolle	Schaum mit flammhem- mendem Mittel
MVSS-302		
Normalversuch	Verbrannt	SE/NBR
cm verbrannt Durchschnitt	29,21	3,71
Brenndauer Sek. Durchschnitt	130,00	0,50
Verbrennungsgeschwindigkeit	11,76	
DHA* Versuch	Verbrannt	SE/NBR
cm verbrannt Durchschnitt	25,14	2,92
Brenndauer Sek. Durchschnitt	107,89	
Brenngeschwindigkeit	12,50	
Calif. Vertikal		
Normalversuch	Durchgefallen	Gut befunden
Verbrannt cm Durchschnitt	30,48	6,22
Brenndauer Sek. Durchschnitt	9,20	
DHA* Versuch	Durchgefallen	Gut befunden
Verbrannt cm Durchschnitt	30,48	6,98
Brenndauer Sek. Durchschnitt	9,60	

* Trockenwärme-alterung während 22 Stunden bei 140°C.

Beispiel 9

Die gemäss Beispiel 6 hergestellte Zusammensetzung wurde bei 10 p.h.r. in ein biegsames Polyurethanschaummaterial der glei-

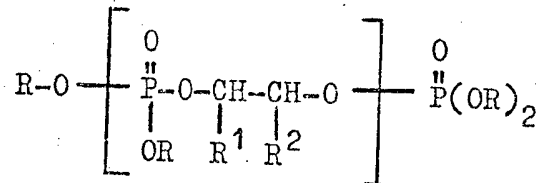
chen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften wie in Beispiel 1 beschrieben, eingearbeitet. Das gemäss Beispiel 8 hergestellte Vergleichsschaummaterial wurde als Bezugsmaterial eingesetzt.

Die Resultate der Versuchsreihe waren folgende:

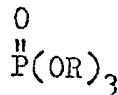
	<u>Kontrolle</u>	<u>Schaum mit flamm- hemmendem Mittel</u>
MSV-302	Verbrannt	SE/NBR
Normalversuch	29,21	3,02
cm verbrannt Durchschnitt	130,00	
Verbrennungsgeschwindigkeit	11,76	
DHA Versuch	Verbrannt	SE/NBR
cm verbrannt Durchschnitt	25,14	3,35
Brenndauer Sek Durchschnitt	107,80	0,20
Brenngeschwindigkeit	12,50	
Calif. Vertikal		
Normalversuch	Durchgefallen	Gut befunden
Verbrannt cm Durchschnitt	30,43	5,46
Brenndauer Sek Durchschnitt	9,20	
DHA Versuch	Durchgefallen	Gut befunden
Verbrannt cm Durchschnitt	30,48	6,48
Brenndauer Sek Durchschnitt	9,60	

Erfindungsanspruch

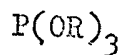
1. Verfahren zur Herstellung einer flammhemmenden oligomeren Phosphatesterzusammensetzung der allgemeinen Formel



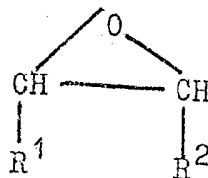
in welcher R C₁-C₁₀ Alkyl oder C₁-C₁₀ Haloalkyl; R¹ und R², welche gleich oder verschieden sein können Wasserstoff, C₁-C₁₀ Alkyl oder C₁-C₁₀ Haloalkyl und n eine ganze Zahl zwischen 0 und ungefähr 10 darstellen, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktion von P₂O₅ mit Trialkyl- oder Tris(haloalkyl) phosphat der Formel



in welcher R die oben angegebene Bedeutung zukommt, bei einer Temperatur zwischen ungefähr 0 und ungefähr 200°C in Gegenwart von ungefähr 0,01 bis ungefähr 5 Gewichtsprozent eines Phosphits der Formel



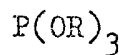
in welcher R die oben angegebene Bedeutung zukommt, erfolgt, gefolgt von Reaktion des Zwischenproduktes der ersten Reaktion mit einem Überschuß eines Epoxydes der folgenden Formel



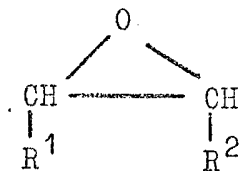
in welcher R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung zukommt, bei einer Temperatur zwischen ungefähr 0 und ungefähr 200°C in Gegenwart von ungefähr 0,01 bis ungefähr 5 Gewichtsprozent eines Lewisäurekatalysators,

eines Alkohols oder einer Mischung derselben, gefolgt von Entfernung der leichtflüchtigen Bestandteile.

2. Verfahren zur Herstellung einer Phosphatesterzusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktion von P_2O_5 mit Trialkyl- oder Tris(halboalkyl)-phosphit der Formel



in welcher R die oben angegebene Bedeutung zukommt, bei einer Temperatur zwischen ungefähr 0 und ungefähr 200° C erfolgt, gefolgt durch eine zweite Stufe, in welcher das Reaktionsprodukt aus Stufe 1 in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff bei einer Temperatur zwischen 0 und ungefähr 200° C oxydiert wird, gefolgt von einer dritten Stufe in welcher das Zwischenprodukt aus der zweiten Stufe mit einem Überschuß an Epoxyd der Formel



in welcher R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung zukommt, bei einer Temperatur zwischen ungefähr 0 und ungefähr 200° C in Gegenwart von ungefähr 0,01 bis ungefähr 5 Gewichtsprozent eines Lewissäurekatalysators eines Alkohols oder einer Mischung derselben zur Reaktion gebracht wird, gefolgt von der Entfernung der leichtflüchtigen Bestandteile.