



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

207 916

Int.Cl.³

3(51) C 08 G 18/66

C 08 G 18/82

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G/ 2387 436

(22) 05.04.82

(44) 21.03.84

(71) ADW DER DDR; DD;

(72) RUEBNER, JOACHIM, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; FROMMELT, HORST, PROF. DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.;
LOESCHAU, SIEGBERT, DR.-ING.; DD;

(73) siehe (72)

(74) ADW DER DDR ZENTRALINST. F. ORGAN. CHEMIE BFPN 1199 BERLIN RUDOWER CHAUSSEE 5

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG BROMHALTIGER POLYOLE

(57) Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung bromhaltiger Polyole beziehungsweise Polyolmischungen mit einem homöopolar gebundenen Bromanteil zwischen 3 und 50 Masseprozent auf der Grundlage von 2,3-Dibrom-but-2-en-1,4-diol. Verbindungen dieses Typs sind zur Gewinnung von permanent flammwidrig ausgerüsteten Polymerwerkstoffen geeignet. Entsprechend dem Ziel der Erfindung, eine technisch einfach zu realisierende Synthesemethode für bromhaltige bi- und höherfunktionelle Polyetheralkohole aufzuzeigen, werden erfindungsgemäß 2- bis 6-funktionelle Polyetherpolyole mit Formaldehyd und 2,3-Dibrom-but-2-en-1,4-diol in Gegenwart saurer Katalysatoren unter Wasserentzug umgesetzt. Die erhaltenen klaren Brombutendiolacetalpolyole, die maximal pro OH-Gruppe des Polyetherpolyols eine Dibrombutendiolineinheit aufweisen können, sind bei Raumtemperatur mittellviskos bis pastös und in jedem Verhältnis mit üblichen, beispielsweise in der Polyurethanchemie verwendeten Polyolen auf der Grundlage alkoxylierter Alkohole mischbar.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung bromhaltiger Polyole

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung bromhaltiger Polyole beziehungsweise Polyolmischungen mit einem homöopolar gebundenen Bromanteil zwischen 3 und 50 % auf der Grundlage von 2,3-Dibrom-but-2-en-1,4-diol. Derartige Verbindungen sind zur flammfesten Ausrüstung von Kunststoffen, u. a. zur Herstellung von permanent flammwidrigen Polyurethanen geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung des 2,3-Dibrom-but-2-en-1,4-diols, das als flammhemmendes Monomer für Polyurethane, Polyester und Epoxidharzsysteme beschrieben wird (G.A.F. Bulletin-No. 9649 - 001, 1971), erfolgt aus Butindiol durch Bromaddition (US-PS 3 933 690). Der Einsatz dieser Komponente im Polyurethansystem ist jedoch problematisch, da das Dibrombutendioldiol als Feststoff aus den verwendeten Mischungen mit niedrigviskosen Polyethern schnell ausfällt und auch eine parallel ablaufende Polyaddition von Polyetherpolyol und Dibromdiol mit den Isocyanaten höchst unwahrscheinlich ist. Durch die während des Polyurethanbildungsprozesses eintretende Viskositätssteigerung wird der Ausschluß des Dibrombutendiols von

der Polyadditionsreaktion infolge Diffusionshinderung noch verstärkt, so daß sich das bromhaltige Diol zunehmend aus dem Reaktionsgemisch abscheidet und letztlich als Additiv im Polyurethan verbleibt.

Zur Vermeidung dieses unerwünschten Effekts werden unterschiedliche Verfahren vorgeschlagen mit dem Ziel, die Verträglichkeit des Dibrombutendiols für den Einsatz zur Polyurethansynthese zu verbessern. Dies gelingt nach US-PS 3 933 690 mittels stabiler homogener Mischungen aus Dibrombutendiol und beispielsweise Polyoxypropylensorbitol, die eine OH-Zahl zwischen 337 und 462 und eine Säurezahl von etwa 8 aufweisen. Bei der Behandlung der an sich miteinander nicht mischbaren Ausgangskomponenten unter den angegebenen Reaktionsbedingungen der sauren Katalyse bei 70 °C finden mit hoher Wahrscheinlichkeit nebeneinander Kettenspaltungen und Verknüpfungen unter Einbeziehung des Dibrombutendiols unkontrolliert statt, so daß am Ende eine homogene, im allgemeinen aber stark dunkelgefärbte Mischung resultiert.

Gemäß DE-PS 2 327 116 gelingt der Einbau in die chemische Struktur des Polyurethans durch die Bildung eines gemeinsamen Prepolymer aus Dibrombutendiol mit weiteren H-aktiven Verbindungen und organischem Polyisocyanat und dessen nachträglicher Umsetzung mit bis zu 7 % Alkylenoxid.

Einen anderen Weg zur Gewinnung von Dibrombutendiol-Abkömmlingen beschreibt die GB-PS 1 412 384. Danach wird zunächst an Buten- oder Butin-1,4-diol nach kationischer Initiierung Epichlorhydrin angelagert und in einer zweiten Stufe an die Doppel- beziehungsweise Dreifachbindung Brom addiert. Es entstehen chlor- und bromhaltige Diole, die in der Molekülkette $C_4H_4Br_2$ -, $C_4H_6Br_2$ - und $C_4H_4Br_4$ -Einheiten enthalten und die in Abhängigkeit von der addierten Epichlorhydrinmenge - 3 bis 16 mol pro mol Alken- beziehungsweise Alkindiol - relative Molmassen zwischen 520 und 1730 sowie OH-Zahlen zwischen

68 und 208 aufweisen. Der Bromgehalt variiert zwischen 9 und 30 Masseprozent, der Chloranteil liegt im Bereich von 20 und 30 Masseprozent. Der Nachteil des Verfahrens besteht darin, daß auf diesem Wege prinzipiell nur Diole zugänglich sind und je Molekülkette nur 1 Molekül des als Startsubstanz für die Epichlorhydrinaddition dienenden, ungesättigten Diols enthalten ist, daß im zweiten Reaktionsschritt partiell oder erschöpfend bromiert wird. Auf diese Weise ist der maximal erreichbare Bromgehalt des Produktes limitiert. Er beträgt in Abhängigkeit vom Bromierungsgrad und der Art des ungesättigten Diols 2 und bei Anwendung des Butindiols maximal 4 Grammatome Brom je Grammolekül des Flammenschutzmittels.

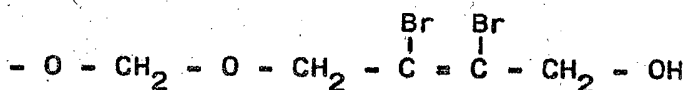
Eine weitere Möglichkeit zur Kombination von Polyolen mit 2,3-Dibrom-but-2-en-1,4-diol beschreibt die US-PS 3 936 426. Danach wird aus Tetrahydrofuran unter Fluorsulfonsäurekatalyse ein sogenanntes lebendes Polymer erzeugt. Der Kettenabbruch wird unter Verwendung des Dibrombutendiols durchgeführt. Auf diese Weise entstehen lineare Diole mit OH-Zahlen zwischen 74 und 130 sowie relativen Molmassen zwischen 750 und 1700. Als entscheidender Nachteil des Verfahrens muß ein maximal erreichbarer Umsatz beim Kettenabbruch von nur 27 bis 38 % - bezogen auf anzukoppelndes Dibrombutendiol - angesehen werden, wobei auch nach dieser technischen Lehre ausschließlich Diole resultieren.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, eine technisch einfach durchführbare Synthesemethode zur Gewinnung von reaktiven bi- und höherfunktionellen bromhaltigen Polyetheralkoholen mit einem in weiten Grenzen variierbaren Halogenanteil aufzuzeigen, die mit weiteren herkömmlichen, in der Polyurethanchemie eingesetzten Polyolen gut verträglich sind und den auf dieser Grundlage gewonnenen Polymerwerkstoffen ein permanent flammwidriges Verhalten verleihen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel wird erreicht durch ein Verfahren zur Herstellung bromhaltiger Polyole beziehungsweise Polyolmischungen mit einem homöopolar gebundenen Bromanteil zwischen 3 und 50 Masseprozent auf der Grundlage von 2,3-Dibrom-but-2-en-1,4-diol, indem erfindungsgemäß 2- bis 6-funktionelle Polyetherpolyole mit Formaldehyd und 2,3-Dibrom-but-2-en-1,4-diol im wäßrigen Medium, in organischer Phase oder in Abwesenheit von eine Fluidisierung des reagierenden Stoffgemisches bewirkenden Hilfsmitteln in Gegenwart saurer Katalysatoren bei 40 bis 90 °C, vorzugsweise zwischen 50 und 70 °C, bis zur vollständigen Wasserabscheidung umgesetzt werden. Als 2- bis 6-funktionelle Polyetherpolyole werden erfindungsgemäß bevorzugt die Alkoxylierungsprodukte von aktive Wasserstoffatome tragenden Verbindungen eingesetzt; bewährte Beispiele hierfür sind eth- beziehungsweise propoxyliertes Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propantriol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, Diethylentriamin u. a. m. Die gemäß der Erfindung gewonnenen Umsetzungsprodukte sind durch die Struktureinheit der Formel



im Polyolmolekül charakterisiert, wobei die maximale Zahl dieser Struktureinheit im Polyolmolekül der Anzahl der aktiven Wasserstoffatome im Polyetherpolyol entspricht.

Die Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung erfolgt vorteilhaft in einem Rührgefäß. Das Gemisch aus Polyetherpolyol, Dibrombutendiol und Formaldehyd, der entweder in wäßriger Lösung oder in fester Form als Paraformaldehyd zugesetzt wird, sowie einem sauren Katalysator bildet anfangs eine heterogene aber rührfähige Masse, die vorsichtig erwärmt wird. Das Austragen des Wassers aus dem Reaktions-

gemisch kann sowohl im Vakuum als auch im azeotropen Gemisch mit geeigneten Schleppmitteln erfolgen. Bei Verwendung wäßriger Formaldehydlösung wird zunächst Lösungsmittelwasser, danach Kondensationswasser durch Anlegen eines Vakuums entfernt. Wird andererseits in Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels gearbeitet, erfolgt das Austragen des Reaktionswassers im azeotropen Gemisch am Wasserabscheider. Die Umsetzung ist nach der Aufheizperiode im allgemeinen innerhalb 1 bis 4 Stunden bei 50 bis 70 °C beendet. Nachdem man das Reaktionsprodukt noch 30 Minuten nach der Beendigung der Wasserabscheidung auf der Reaktionstemperatur hält, wird durch Eintragen einer zur als Katalysator vorgelegten Säure äquivalenten Menge Alkali, wie Natrium- beziehungsweise Kaliumhydroxid, Natrium- oder Kaliumkarbonat, neutralisiert und das entstandene Neutralisationswasser im Vakuum entfernt. Anschließend wird das noch warme Reaktionsgut zur Abtrennung der Salzlast über eine G 2-Fritte gegeben, und es verbleibt ein bromhaltiges, bei Raumtemperatur mittelviskoses bis pastöses transparentes Polyol, das von gelber bis brauner Färbung ist. Molekulargewicht und Hydroxylzahl der auf diesem Wege hergestellten Produkte entsprechen weitestgehend den Werten, die aus den Kenndaten des eingesetzten Polyetherpolyols unter Berücksichtigung der durchgeführten Reaktion folgen. Es ist eine Molekulargewichtserhöhung um eine den umgesetzten Dibrombutendioleinheiten entsprechende Größenordnung festzustellen.

Durch die in weiten Grenzen mögliche Variation des Mengenverhältnisses von Polyetherpolyol und Dibrombutendiol für die erfindungsgemäße Umsetzung, wobei maximal pro OH-Gruppe im Polyetherpolyol über eine Acetalbrücke durchschnittlich eine Dibrombutendioleinheit angekoppelt werden kann, sind bromhaltige Polyole beziehungsweise Polyolmischungen mit einem Halogenanteil zwischen 3 und 50 Masseprozent herstellbar.

Dabei verläuft die Reaktion gleichermaßen erfolgreich an primären und sekundären OH-Gruppen des Polyetherpolyols. Bei der Anknüpfung von 1 mol Dibrombutendiol an 1 mol eines Polyetherpolyols enthält das Produkt 2 Grammatome Brom, so daß bei der Annahme einer mittleren relativen Molmasse von 450 g mol^{-1} für das Polyol ein Gehalt von mindestens 22 Masseprozent resultiert. Werden beispielsweise die OH-Gruppen eines Polyetherpolyols auf der Grundlage von Sorbit mit einer mittleren relativen Molmasse von 520 g mol^{-1} erschöpfend mit Dibrombutendioleinheiten verknüpft, so erreicht dieses Produkt den Maximalwert von etwa 50 Masseprozent Brom. Im Gegensatz dazu kann das Mengenverhältnis der mittels des Formaldehyds über die OH-Gruppen zu verknüpfenden Komponenten auch so gewählt werden, daß lediglich an eine OH-Gruppe jedes zweiten Polyetherpolyolmoleküls eine Dibrombutendioleinheit über eine Acetalgruppe angekoppelt wird. In diesem Fall resultieren Polyolmischungen mit bromhaltigen und bromfreien Molekülanteilen, die insgesamt einen nur geringen Halogengehalt aufweisen. Die erfindungsgemäß hergestellten bromhaltigen Polyole beziehungsweise Polyolmischungen sind unabhängig von der Menge des homöopolar gebundenen Halogengehalts sowohl mit dem für die Umsetzung zugrunde gelegten Polyetherpolyol als auch mit weiteren in der Polyurethanchemie üblichen, gegebenenfalls andere Heteroatome tragenden Polyolkomponenten im allgemeinen in jedem Verhältnis mischbar und präsentieren sich als stabile homogene Mischungen.

Als Polyetherpolyole für das erfindungsgemäße Verfahren kommen insbesondere die bekannten handelsüblichen Polyurethanvorprodukte unabhängig von ihrem Verzweigungsgrad und ihrer relativen Molmasse in Betracht. Typische Vertreter dieser Gruppe sind Polyethylen- und Polypropylenglykole sowie Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte auf der Grundlage von Propantriol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit,

Zuckerderivate wie Sorbit oder Diethylentriamin.

Als Katalysatoren für die Acetalbildung zwischen Polyetherpolyol und 2,3-Dibrombut-2-en-1,4-diol gemäß der Erfindung sind grundsätzlich alle bei Acetalisierungen vorteilhaft eingesetzten Verbindungen geeignet. Besonders bewährt haben sich p-Toluensulfonsäure, verdünnte Schwefelsäure, Oxalsäure, aber auch mit SO_3H -Gruppen dotierte Ionenaustauscherharze.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem 750 ml Sulfierkolben werden 150 g eines Polyethylenglykols mit der relativen Molmasse 580 g cm^{-1} , 51 g Paraformaldehyd und 369 g 2,3-Dibrombut-2-en-1,4-diol in Gegenwart von 2,25 g p-Toluensulfonsäure unter Vakuum vorsichtig erwärmt. Die zunächst inhomogene Masse wird unter Rühren bei etwa 40°C homogen, und zwischen 50 und 55°C beginnt in einer auf -30°C eingestellten Vorlage die Abscheidung des ausgetriebenen Kondensationswassers. Der Prozeß ist nach 3 Stunden beendet. Anschließend wird mit 6 ml 2,5 %iger KOH neutralisiert und nochmals 45 Minuten im Vakuum gerührt. Das heiß über eine G 2-Fritte filtrierte durchsichtige Produkt ist hellbraun gefärbt und hat eine Viskosität von $80 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ bei 25°C . Die dampfdruckosmetrische Bestimmung der relativen Molmasse ergibt 630 g mol^{-1} . Die Säurezahl beträgt 0,53, die OH-Zahl wird zu 177 bestimmt, der Wassergehalt beträgt 0,403 %, die Brombestimmung zeigt 44,2 % an; das entspricht quantitativ der eingesetzten Menge. Die Tests auf freies Brom und Bromid sind negativ. Das bromhaltige Polyol, das mit für die Polyurethansynthese üblichen Hartschaumpolyolen in jedem Verhältnis mischbar ist, besitzt zwei funktionelle OH-Gruppen.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wird der auf das 10fache vergrößerte Ansatz durchgeführt. Das bromhaltige Produkt besitzt folgende Eigenschaften:

Farbe: hellbraun, durchsichtig

Viskosität bei 25 °C: 82 Pa·s

relative Molmasse (dampfdruckosmometrisch): 650 g mol⁻¹

OH-Zahl: 175

Säurezahl: 0,32

Wassergehalt: 0,33 %

Bromgehalt: 43,4 %

freies Brom: 0 %

Bromid: 0,15 %

Ausbeute: 4,89 kg = 85,6 % bezogen auf den stöchiometrischen Umsatz

Beispiel 3

2350 g eines alkoxylierten Propantriols (80 Mol% Propylenoxid, 20 Mol% Ethylenoxid) mit der OH-Zahl 87,5 und einer relativen Molmasse von etwa 1900 g mol⁻¹ werden mit 210 g Formalinlösung (32 bis 35 %ig) und 450 g 2,3-Dibrom-but-2-en-1,4-diol in Gegenwart von 9,4 g p-Toluensulfonsäure bei 60 °C im Vakuum umgesetzt. Aus der sofort leicht rührfähigen, wäßrigen Mischung entweicht zunächst das mit der Formalinlösung eingebrachte Wasser während ca. 30 Minuten, und im Verlaufe von 6 Stunden wird anschließend in langsamer Reaktion das Kondensationswasser ausgetrieben. Danach wird mit 16,1 ml 20 %iger KOH neutralisiert und das der Neutralisationsreaktion entstammende Wasser innerhalb 60 Minuten entfernt. Nach Filtration über eine Glasfilterrutsche resultieren 2,74 kg des bromhaltigen Polyols mit folgenden Eigenschaftskennwerten;

Farbe: gelb, durchsichtig

relative Molmasse (dampfdruckosmometrisch): 1950 g mol⁻¹

Viskosität bei 25 °C: 48 Pa·s

OH-Zahl: 91
Säurezahl: 0,24
Wassergehalt: 0,41 %
Bromgehalt: 13,34 %
freies Brom: 0 %
Bromid: 0,2 %

Beispiel 4

88 g eines propoxylierten Propantriols mit der OH-Zahl 375 und einer relativen Molmasse von etwa 440 g mol^{-1} werden mit 18 g Paraformaldehyd und 144 g 2,3-Dibrom-but-2-en-1,4-diol in Gegenwart von 1 g Toluensulfonsäure zur Reaktion gebracht. Nach 4 Stunden wird mit 3 ml 10 %iger KOH neutralisiert. Das neutralisierte Reaktionsgemisch wird nach dem Austreiben des Neutralisationswassers während 30 Minuten filtriert; es verbleiben 235 g bromhaltigen Polyols mit folgenden Eigenschaften;

Farbe: gelb

Viskosität bei 50°C : 62 Pa·s

relative Molmasse (dampfdruckosmometrisch): 730 g mol^{-1}

OH-Zahl: 230
Säurezahl: 0,14
Wassergehalt: 0,15 %
Bromgehalt: 41,6 %
freies Brom: 0 %
Bromid: 0,05 %

Beispiel 5

100 g Sorbitpolyol mit durchschnittlich 1,5 Propylenoxideinheiten pro OH-Gruppe und einer OH-Zahl von 470 werden mit 25 g 2,3-Dibrom-but-2-en-1,4-diol in 400 ml Toluol suspendiert. Der Mischung werden dann 4,5 g Paraformaldehyd und 0,4 g p-Toluensulfonsäure zugesetzt. Unter Rühren wird das Reaktionsgemisch bis zum Beginn der Wasserabscheidung bei

80 °C aufgeheizt. Innerhalb von 2 Stunden werden mit dem Schleppmittel insgesamt 2,1 ml Wasser ausgetragen; in dieser wenig oberhalb des stöchiometrischen Umsatzes liegenden Menge ist Restwasser der Ausgangssubstanzen enthalten. Anschließend wird mit 0,7 ml 20 %iger KOH neutralisiert. Sodann wird restliches Toluol im Vakuum abdestilliert und das Sumpfprodukt filtriert; Ausbeute 118 g. Aus der Stöchiometrie des Ansatzes folgt, daß im Durchschnitt jedes 2. Molekül des Sorbitpolyols mit einem Brombutendiolmolekül durch Acetalbildung verknüpft ist. Das bromhaltige Polyol hat folgende Eigenschaften;

Farbe: dunkelbraun

Viskosität bei 50 °C: 94 Pa•s

relative Molmasse (dampfdruckosmotrisch) 644 g mol⁻¹

OH-Zahl: 510

Säurezahl: 0,47

Wassergehalt: 0,11 %

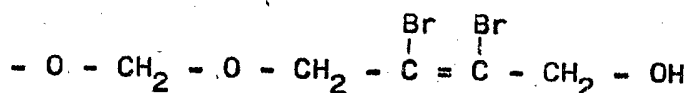
Bromgehalt: 13,3 %

freies Brom: 0 %

Bromid: 0,1 %

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung bromhaltiger Polyole beziehungsweise Polyolmischungen mit einem homöopolar gebundenen Bromanteil zwischen 3 und 50 Masseprozent auf der Grundlage von 2,3-Dibrom-but-2-en-1,4-diol, gekennzeichnet dadurch, daß 2- bis 6-funktionelle Polyetherpolyole mit Formaldehyd und 2,3-Dibrom-but-2-en-1,4-diol im wäßrigen Medium, in organischer Phase oder in Abwesenheit von eine Fluidisierung des reagierenden Stoffgemischs bewirkenden Hilfsmitteln in Gegenwart saurer Katalysatoren bei 40 bis 90 °C, vorzugsweise zwischen 50 und 70 °C, bis zur vollständigen Wasserabscheidung umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als 2- bis 6-funktionelle Polyetherpolyole die Alkoxylierungsprodukte von aktive Wasserstoffatome tragenden Verbindungen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß im Polyolmolekül des Umsetzungsprodukts die Struktureinheit der Formel



enthalten ist und die maximale Zahl dieser Struktureinheit im Polyolmolekül von der Anzahl der aktiven Wasserstoffatome des Polyetherpolyols bestimmt wird.