

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. März 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/024945 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 295/02,
251/54, 251/56, C07C 277/00, C09K 21/04, C08K 5/49,
3/32

(74) Anwälte: **WEBER, Dieter** usw.; Weber, Seiffert, Lieke,
Postfach 61 45, 65051 Wiesbaden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/03065

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. August 2002 (22.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 45 093.1 13. September 2001 (13.09.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM
RUDOLF A.OETKER** [DE/DE]; Rheinstrasse 27, 55253
Budenheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GÖTZMANN,
Karl** [DE/DE]; Jahnstrasse 10, 55257 Budenheim
(DE). **NÄGERL, Hans-Dieter** [DE/DE]; Schillerstrasse
77, 67373 Dudenhofen (DE). **FUTTERER, Thomas**
[DE/DE]; Eltviller Strasse 17, 65197 Wiesbaden (DE).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYPHOSPHATES OF ORGANIC BASES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYPHOSPHATEN ORGANISCHER BASEN

(57) Abstract: The invention relates to a simple, cost-effective method for producing polyphosphates of organic bases. According to said method, a mixture of phosphorus pentaoxide and at least one organic nitrogen base is reacted with at least one compound, which in the prevailing conditions releases water as it decomposes, in such a molar ratio that during the decomposition of the water-releasing compound a maximum of essentially 2 mols water per mol of phosphorus pentaoxide is produced. Polyphosphates produced in such a way are particularly suitable for use as flame-retardant agents for plastics.

(57) Zusammenfassung: Ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Polyphosphaten organischer Basen besteht darin, dass man ein Gemisch von Phosphorpentoxid und wenigstens einer organischen Stickstoffbase mit wenigstens einer Verbindung, die bei den herrschenden Bedingungen unter Zersetzung Wasser abgibt, in solchem Molverhältnis umsetzt, dass bei der Zersetzung der wasserabgebenden Verbindung je Mol Phosphorpentoxid höchstens im wesentlichen 2 Mol Wasser entstehen. Solchermassen hergestellte Polyphosphate eignen sich besonders als Flammschutzmittel für Kunststoffe.



WO 03/024945 A2

Verfahren zur Herstellung von Polyphosphaten organischer Basen

Polyphosphate organischer Stickstoffbasen, wie von Guanidin und Melamin, bekommen zunehmende Bedeutung als Flammenschutzmittel in Kunststoffen und als Flammfestausrüstung von Textilien. Für Kunststoffe als Flammenschutzmittel verwendete Polyphosphatgemische sollen sich möglichst nahe dem Zersetzungspunkt des Kunststoffes zersetzen, da zu niedrige Zersetzungspunkte bereits bei der Herstellung des Gemisches von Kunststoff und Flammenschutzmittel zur Zersetzung und damit zur Wasserdampfbildung und unerwünschten Bläschenbildung im Kunststoffprodukt führen. Um solche unerwünscht niedrigen Zersetzungspunkte des Flammenschutzmittels zu vermeiden, sollen die Polyphosphatgemische möglichst kein Orthophosphat und ggf. auch kein Pyrophosphat enthalten.

Bisher sind verschiedene Verfahrenstypen zur Herstellung von Polyphosphaten organischer Basen bekannt, doch haben diese bekannten Verfahren alle bestimmte Nachteile.

Eine Verfahrenstypen zur Herstellung von Polyphosphaten organischer Basen besteht darin, zunächst ein Orthophosphat der organischen Base herzustellen und dieses dann durch Erhitzen auf eine Temperatur über 300 °C in Polyphosphate der organischen Base umzuwandeln. Dieses Verfahren ist beispielsweise in der WO 97/44 377 beschrieben. Die erforderlichen relativ hohen Temperaturen dieser Verfahrenstypen machen das Verfahren unwirtschaftlich, wenn man insbesondere bedenkt, daß es sich bei Flammenschutzmitteln um Massenprodukte handelt. Gemäß der US 6 114 421 werden bestimmte organische Stickstoffbasen in bestimmten Konzentrationen und bei bestimmten Reaktionsbedingungen mit Phosphorsäureanhydrid umgesetzt.

Eine andere Verfahrenstypen besteht darin, handelsübliche Polyphosphorsäure mit der organischen Base zu neutralisieren. Handelsübliche Polyphosphorsäuren sind jedoch Mischungen, die Ortho- und Pyrophosphorsäure enthalten, so daß die Produktgemische das unerwünschte Ortho- und Pyrophosphat der organischen Base enthalten. Außerdem sind die handelsüblichen Polyphosphorsäuren zähflüssig bis fest und schwer zu verarbeiten. Die enthaltenen Ortho- und Pyrophosphate werden erst bei Temperaturen oberhalb 306 °C in Polyphosphate umgewandelt, was den gleichen Nachteil wie die obenbeschriebene erste Verfahrenstypen ergibt.

Eine dritte Verfahrenstypen geht von Alkalipolyphosphat oder Alkalipyrophosphat aus, die in Wasser gelöst und mit HCl angesäuert werden. Die Produkte müssen zur Beseitigung der Chloridionen ausgewaschen und getrocknet werden, was das Verfahren aufwendig und umständlich macht. Chlorid-

ionen dürfen bei der Verwendung als Flammenschutzmittel nicht in dem Flammenschutzmittel enthalten sein, da sie zu schädlichen Nebenprodukten führen können.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand somit darin, unter Vermeidung der Nachteile des Standes der Technik ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Polyphosphaten organischer Basen zu bekommen, wobei die Produkte möglichst frei von Orthophosphaten und ggf. auch von Pyrophosphaten sein sollen.

Das erfindungsgemäße Verfahren, das diese Aufgabe löst, besteht darin, daß man ein Gemisch von Phosphorpentoxid und wenigstens einer organischen Stickstoffbase mit wenigstens einer Verbindung, die bei den Reaktionsbedingungen unter Zersetzung Wasser abgibt, in einem solchen Molverhältnis umsetzt, daß bei der Zersetzung der wasserabgebenden Verbindung je Mol Phosphorpentoxid höchstens im wesentlichen 2 Mol Wasser entstehen. Polyphosphate, im Sinne der Erfindung, sind kondensierte Phosphate mit einer Kettenlänge von mindestens 2.

Überraschenderweise wird damit die Schwierigkeit des Standes der Technik, die nötige Wassermenge homogen und gleichmäßig in dem Gemisch von Phosphorpentoxid und Base zu verteilen, gelöst. Die erforderliche Menge an Wasser wird absolut homogen und gleichmäßig in der gewöhnlich vorgelegten Mischung von Phosphorpentoxid und organischer Stickstoffbase verteilt, so daß örtliches Überangebot an Wasser, das zur Bildung von Ortho- und Pyrophosphorsäure führt, vermieden wird.

Ungeachtet des Herstellungsverfahrens wird die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe durch ein Gemisch von Polyphosphaten organischer Stickstoffbasen gelöst, die a) einen Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 320°C von weniger als 2 Gew.-%, b) einen pH-Wert einer 10 gew.-%-igen wäßrigen Aufschlämmung bei 25°C von >5, vorzugsweise von 5,2 bis 7,7, besonders von 5,8 bis 7,0, und c) eine Löslichkeit in Wasser bei 25°C von weniger als 0,1, vorzugsweise weniger als 0,01 g/100 ml Wasser haben.

Solche Polyphosphatgemische lassen sich zweckmäßig nach dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren herstellen.

Als wasserabgebende Verbindungen kommen im Grunde alle in Betracht, die sich bei den gewählten Umsetzungsbedingungen unter Bildung von Wasser zersetzen, wie beispielsweise kristallwasserhaltige Stoffe, Borax, Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, die allerdings nur dann verwendet werden können, wenn die Zersetzungsprodukte dieser Verbindungen in den Polyphosphatgemischen bei deren Verwendung nicht stören oder sogar von Vorteil sind. Bevorzugt verwendet man als wasserabgebende Verbindungen solche, die außer Wasser nur flüchtige Zersetzungsprodukte ergeben, vorzugsweise Oxalsäure in wasserfreier Form oder als Dihydrat oder Ameisensäure,

die bei der Zersetzung außer Wasser nur Kohlendioxid und Kohlenmonoxid ergeben, welche aufgrund ihrer Flüchtigkeit das Reaktionsgemisch verlassen.

Die Molverhältnisse in dem Reaktionsgemisch sind entsprechend den obigen Ausführungen so einzustellen, daß je Mol P_2O_5 im Reaktionsgemisch höchstens etwa 2 Mol Wasser entstehen. Dabei hat man zu berücksichtigen, daß 1 Mol Oxalsäure (wasserfrei) bei der Zersetzung 1 Mol Wasser ergibt und Oxalsäuredihydrat dabei 3 Mol Wasser ergibt. Bei der Herstellung von Pyrophosphat verwendet man die Ausgangsstoffe in solchem Molverhältnis, daß im wesentlichen 2 Mol Wasser je Mol P_2O_5 , an der wasserabgebenden Verbindung entstehen. Bei der Herstellung langkettiger Polyphosphate liegt dieser Wert bei etwa 1 Mol Wasser je Mol P_2O_5 . Wenn in dieser Beschreibung von „etwa“ oder „im wesentlichen“ die Rede ist, liegt der Wert gewöhnlich bei ± 10 , vorzugsweise ± 5 % des angegebenen Wertes.

Als organische Stickstoffbase kann jede für diesen Zweck an sich bekannte Stickstoffbase verwendet werden, wie beispielsweise Polyvinylamin, Polyethylenimin, Piperazin, Methyldiamin, Melamin, Guanidin, Methylolmelamin oder deren Kondensate sowie deren Gemische. Melamin und Guanidin sind dabei bevorzugt. Bei Annahme, daß die Stickstoffbasen einen Basenrest besitzen, ist das Molverhältnis so einzustellen, daß bei erwünschter Gewinnung von Pyrophosphat und vollständiger Absättigung des Pyrophosphates mit Basenresten je P – Atom im Produkt im wesentlichen 2 Mol Base eingesetzt werden müssen. Bei beabsichtigter Gewinnung langkettiger Polyphosphate soll das verwendete Molverhältnis von Base: P im wesentlichen 1 : 1 sein (Base : P_2O_5 im wesentlichen 2: 1). Durch Einstellung des Molverhältnisses kann die Absättigung mit Basenresten variiert werden.

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann bei Umgebungstemperatur erfolgen, doch ist sie dabei für praktische Zwecke im Regelfall zu langsam. Daher ist es bevorzugt, die Umsetzung bei erhöhter Temperatur vorzunehmen, insbesondere im Bereich von 100 bis 250 °C, vorzugsweise 180 bis 250 °C, besonders bevorzugt 200 bis 220 °C. Die bevorzugte Mindesttemperatur von 200 °C liegt über der Schmelztemperatur der Oxalsäure, was sich auf die Reaktion der Komponenten positiv auswirkt. Andererseits liegen die anzuwendenden Temperaturen erheblich unter den bei bekannten Verfahren erforderlichen Temperaturen von über 300 °C. Dies macht das Verfahren wirtschaftlich, wobei zu berücksichtigen ist, daß durch die homogene Verteilung des Wassers im Reaktionsgemisch die Entstehung von Orthophosphat und ggf. Pyrophosphat vermieden wird.

Vorzugsweise geht man beim erfindungsgemäßen Verfahren so vor, daß man die erforderliche Menge an Phosphorpentoxid mit der organischen Stickstoffbase vermischt, das Gemisch auf die gewünschte Temperatur bringt und dann die erforderliche Menge der wasserabgebenden Verbindung zugebt und durch Vermischen homogen in dem Reaktionsgemisch verteilt.

Die erfindungsgemäßen Polyphosphatgemische werden mit Vorteil als Flammschutzmittel für Kunststoffe, vorzugsweise Thermoplaste, insbesondere Polyamide und Polyester verwendet.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung

Beispiel 1

Ein ölbeheizter Doppel-Z-Kneter mit einem Nutzvolumen von 5 l wird mit 1250 g (10 Mol) Melamin und 710 g (5 Mol) Phosphorpentoxid beschickt. Die Mischung wird homogenisiert und auf eine Temperatur von 220 °C erhitzt.

Innerhalb von 15 min werden dann 450 g (5 Mol) wasserfreie Oxalsäure zugegeben und untergemischt. Nach der Zugabe erfolgt noch eine Nachreaktionszeit von 15 min, ehe das entstandene Melaminpolyphosphat aus dem Kneter entnommen wird.

Beispiel 2

In dem gleichen Kneter, wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 1260 g (10 Mol) Melamin und 710 g (5 Mol) Phosphorpentoxid gemischt und auf 220 °C aufgeheizt. Wie bei Beispiel 1 werden innerhalb von 15 min jedoch 900 g (10 Mol) wasserfreie Oxalsäure eingebracht. Nach weiteren 15 min bei 220 °C wird dem Kneter reines Dimelaminpyrophosphat entnommen.

Beispiel 3

In einem Labor-Pflugschermischer mit einem Nutzinhalt von 10 l und thermoölbeheiztem Doppelmantel werden 3780 g Melamin (30 Mol) mit 2130 g (15 Mol) Phosphorpentoxid vermischt und auf eine Temperatur von 200 °C erhitzt. Innerhalb von 30 min werden dann 630 g (5 Mol) Oxalsäuredihydrat zugegeben. Nach einer Nachreaktionszeit von weiteren 15 min wurde das gebildete Melaminpolyphosphat aus dem Mischer entnommen.

Beispiel 4

In dem gleichen Mischer, wie in Beispiel 3 beschrieben, werden 5400 g (30 Mol) Guanidincarbonat mit 2130 g (15 Mol) Phosphorpentoxid vermischt und auf eine Temperatur von 250 °C aufgeheizt. Über einen Zeitraum von 1 h werden 1350 g (15 Mol) wasserfreie Oxalsäure zudosiert. Nach einer weiteren Stunde Nachreaktionszeit wird das entstandene Guanidinpolyphosphat aus dem Mischer entnommen.

Beispiel 5

In einem Knetter gemäß Beispielen 1 und 2 werden 861 g (10 Mol) Piperazin mit 710 g (5 Mol) Phosphorpentoxid gemischt und auf 100 °C aufgeheizt. Innerhalb von 15 min werden dann 210 g (1,7 Mol) Oxalsäuredihydrat zugegeben. Die Nachreaktionszeit beträgt 1 h, ehe das entstandene Piperazinpolyphosphat entnommen wird.

Patentansprüche

Verfahren zur Herstellung von Polyphosphaten organischer Basen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Gemisch von Phosphorpentoxid und wenigstens einer organischen Stickstoffbase mit wenigstens einer Verbindung, die bei den Reaktionsbedingungen unter Zersetzung Wasser abgibt, in solchem Molverhältnis umsetzt, daß bei der Zersetzung der wasserabgebenden Verbindung je Mol Phosphorpentoxid höchstens im wesentlichen 2 Mol Wasser entstehen.

Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als wasserabgebende Verbindung wenigstens eine hydratwasserhaltige Verbindung, Borax, Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid zugibt.

Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als wasserabgebende Verbindung eine Verbindung verwendet, die außer Wasser nur flüchtige Zersetzungsprodukte bildet.

Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als wasserabgebende Verbindung Oxalsäure wasserfrei oder als Dihydrat oder Ameisensäure verwendet.

Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als organische Stickstoffbase Melamin und/oder Guanidin und/oder Piperazin, vorzugsweise Melamin verwendet.

Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250 °C, vorzugsweise 180 bis 250 °C, besonders 200 bis 220 °C durchführt.

Verwendung von Polyphosphaten, die nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellt wurden, als Flammenschutzmittel für Kunststoffe, vorzugsweise Thermoplaste, insbesondere Polyamid und Polyester.

Gemisch von Polyphosphaten organischer Stickstoffbasen, gekennzeichnet durch a) einen Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 320°C von weniger als 2 Gew.-%, b) einen pH-Wert einer 10 gew.-%-igen wäßrigen Aufschlämmung bei 25°C von >5, vorzugsweise von 5,2 bis 7,7, besonders von 5,8 bis 7,0, und c) eine Löslichkeit in Wasser bei 25°C von weniger als 0,1, vorzugsweise weniger als 0,01 g/100 ml Wasser.

9. Gemisch von Polyphosphaten nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Umsetzung eines Gemisches von Phosphorpentoxid und wenigstens einer organischen Stickstoffbase mit wenigstens einer Verbindung, die bei den Reaktionsbedingungen unter Zersetzung Wasser abgibt, in solchem Molverhältnis, daß bei der Zersetzung der wasserabgebenden Verbindung je Mol Phosphorpentoxid höchstens im wesentlichen 2 Mol Wasser entstehen, herstellbar ist.
10. Gemisch von Polyphosphaten nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserabgebende Verbindung eine Verbindung verwendet, die außer Wasser nur flüchtige Zersetzungsprodukte bildet.
11. Verwendung eines Gemisches von Polyphosphaten nach einem der Ansprüche 8 bis 10 als Flammenschutzmittel für Kunststoffe, vorzugsweise Thermoplaste, insbesondere Polyamide und Polyester.