

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 000 125  
A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 78100114.4

(51)

Int. Cl.<sup>2</sup>: **C 07 F 9/09, B 01 F 17/04**

(22)

Anmeldetag: 07.06.78

(30)

Priorität: 15.06.77 DE 2726854

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
10.01.79 Patentblatt 79/1

(84)

Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB

(71)

Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft,  
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayer-  
werk,  
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

(72)

Erfinder: Reitz, Gunther, Dr.,  
Andreas-Gryphius-Strasse 20,  
D-5000 Köln 80 (DE)

(72)

Erfinder: Boehmke, Günther, Dr.,  
Kurt-Schumacher-Ring 152,  
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

(72)

Erfinder: Jakobs, Karlhans,  
An der Jüch 55,  
D-5060 Bergisch-Gladbach 2 (DE)

(54)

**Oberflächenaktive Phosphorsäureester, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.**

(57)

In Wasser lösbare Phosphorsäureester, die aus Polyolen und/oder Epoxiden, gegebenenfalls Polycarbonsäuren oder ihren Derivaten und Phosphorsäuren im molaren Verhältnis 1 : (0 bis 1,5) : (0,05 bis 1,5), wobei die Summe der Molzahlen der Carbonsäuren und Phosphorsäuren das 2/3- bis 3/2 fache der Molzahl der Alkohole beträgt, hergestellt werden, können als Dispergiermittel, Verflüssigungsmittel, Egalisiermittel, Emulgatoren, Builder in Waschmitteln verwendet werden.

**EP 0 000 125 A1**

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen  
Phosphorsäureester

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Mi/bc

**BEZEICHNUNG GEÄNDERT,**  
siehe Titelseite

Gegenstand der Erfindung sind in Wasser lösbare Phosphorsäureester, die durch Umsetzung von

1. a) mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen, gegebenenfalls Halogen-, Amino- oder Sulfogruppen enthaltenden Alkoholen mit 2 bis 26 C-Atomen und/oder  
5 b) mehrwertigen Alkoholen, die durch Verätherung einer oder mehrerer der unter 1. a) genannten Verbindungen miteinander oder durch Äthoxylierung und/oder Propoxylierung einer oder mehrerer der unter 1. a) genannten Verbindungen entstehen, und/oder  
10 c) 1,2- und 1,3-Epoxidformen der unter 1. a) genannten Alkohole und gegebenenfalls
- 15 2. gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen, eventuell Hydroxy-, Äther-, Halogen-, Amino-, Sulfo- oder Phosphonsäuregruppen enthaltenden Carbonsäure mit 2 bis 26 C-Atomen, die mindestens zwei COOH-Gruppen enthalten, so-

- 2 -

wie deren funktionellen Derivaten, z.B. Anhydriden, Säurehalogeniden oder Estern, und

3. Phosphorsäure, ihren Anhydridformen, z.B. Phosphorpentoxid, Metaphosphorsäure, Polyphosphorsäure mit einem  
 5 Gehalt von 73 bis 100 %  $P_2O_5$ , Phosphorsäurehalogeniden oder Phosphorsäureoxyhalogeniden

hergestellt werden. Dabei beträgt das molare Verhältnis der Verbindungen 1: (0 bis 1,5) : (0,05 bis 1,5), und die Summe der Molzahlen der Verbindungen der Gruppen 2 und 3 beträgt  
 10 das 2/3- bis 3/2-fache, bevorzugt das 3/4- bis 4/3-fache der Molzahl von Verbindungen der Gruppe 1.

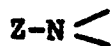
Gegenstand der Erfindung sind außerdem die Herstellung der Phosphorsäureester und ihre Verwendung als Dispergiermittel, Verflüssigungsmittel, Egalisiermittel, Emulgatoren, Buil-  
 15 der oder Sequestriermittel für Waschmittel.

Bevorzugte Verbindungen der Gruppe 1 a) bzw. 1 b) haben die Formel



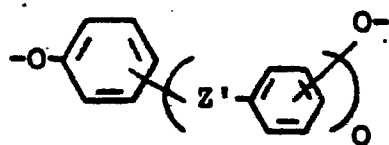
worin

- 20 B einen Alkylenrest mit 2 bis 10 C-Atomen bedeutet, der durch 1 bis 2 Hydroxylgruppen substituiert sein kann und/oder durch



mit Z = gegebenenfalls durch OH substituiertes  $C_1-C_4$ -Alkyl

25 und/oder

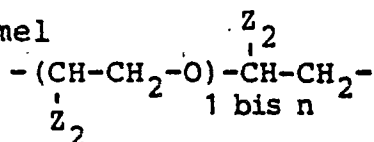


mit  $Z' = SO_2, C_1-C_3$ -Alkylen

oder für

einen der isomeren Cyclohexylen-Reste oder einen Rest

der Formel



mit  $\text{Z}_2 = \text{H}, \text{CH}_3$  und

$n = 50$ , bevorzugt 10,

steht.

Bevorzugte Verbindungen der Gruppe 2 sind Säuren der Formel



ihre Anhydride, Säurehalogenide oder Ester.

In Formel (II) steht A für

- 10 Alkylen mit 1 bis 10 C-Atomen oder Alkenylen mit 2 bis 10 C-Atomen, einen der isomeren Phenylen- oder Cyclohexylen-Reste. Die Alkylenreste können durch eine Sulfonsäuregruppe substituiert sein.

Als Verbindungen der Gruppe 1 seien beispielsweise genannt:

- 15 Äthan-1,2-diol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,2-diol, Butan-1,3-diol, Butan-2,3-diol, Butan-1,4-diol, 3-Chlor-propan-1,2-diol, die einzelnen isomeren Pentandiole, Hexandiol, z.B. Hexan-1,6-diol, sowie die einzelnen isomeren Diole der höheren Alkane. Weiterhin seien ungesättigte
- 20 Diole wie 2-Buten-1,4-diol, 2-Hydroxy-methyl-2-propen-1-ol und höherwertige Alkohole wie Glycerin, Trishydroxymethylalkane wie Trishydroxymethylpropan, weiterhin Zuckeralkohole,  $\text{C}_{1-6}$ -Alkyldiäthanolamine,  $\text{C}_{1-6}$ -Alkyldiisopropanolamine, Triäthanolamin, Triisopropanolamin und Pentraaerythrit genannt.

- 25 Es seien auch aromatische und besonders araliphatische Alkohole genannt wie die drei isomeren Bis-(2-hydroxyäthoxy)-benzole, und Bis-(2-hydroxypropoxy)-benzole, weiterhin 4,4'-Bis-(2-hydroxyäthoxy)-diphenylsulfon, 4,4'-Bis-(2-

hydroxypropoxy)-diphenylsulfon, die einzelnen isomeren Bis-(2-hydroxy-äthoxy)-naphthaline und Bis-(2-hydroxypropoxy)-naphthaline, die Bis-(hydroxyäthoxy)-phenyl-alkane 5 bzw. Bis-(hydroxypropoxy-phenyl)-alkane. Es seien auch cycloaliphatische Alkohole genannt wie z.B. Cyclohexan-1,2-diol, Cyclohexan-1,4-diol, 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan: Polyglykole seien ebenfalls genannt; z.B. Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, 10 Pentaäthylenglykol, Polyäthylenglykol, Di-propylenglykol, Tri-, Tetra-, Penta- und Polypropylenglykol sowie Epoxide wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Epichlorhydrin.

Von diesen Verbindungen sind besonders bevorzugt:

15 Äthan-1,2-diol, Propan-1,2-diol, Butan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, 3-Chlorpropan-1,2-diol, Hexan-1,6-diol, Glycerin, Tris-hydroxymethylpropan, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Bis-(2-hydroxyäthoxy)-benzol, Bis-(2-hydroxyäthoxydiphenyl)-propan, Cyclohexan- 20 diol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Äthylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin.

Verbindungen der Gruppe 2 sind z.B.: Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Me- 25 thylenmalonsäure, Äthylidenmalonsäure, Glutaconsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Muconsäure, Hexen-2 (oder -3)-disäure, Acetylendicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Biphenyldicarbonsäure, Binaphthyldicarbonsäure, Naphthalindicarbonsäuren,

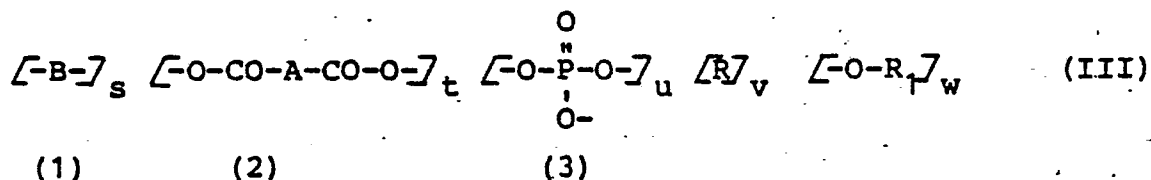
Cyclohexandicarbonsäuren, 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäure, Di-halogenbernsteinsäure, Sulfobernsteinsäure, Phospho-bernsteinsäure sowie deren Säureanhydrid- und Säurehalogenidformen und Ester.

- 5 Davon seien besonders genannt: Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Malonsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Terephthalsäuredimethylester, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Sulfobernsteinsäure.
- 10 Verbindungen der Gruppe 3 sind z.B.: Phosphorsäure, in wäßriger Lösung, sirupös oder kristallin, Polyphosphorsäure, Metaphosphorsäure, Phosphorpentoxid,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ ,  $\text{PCl}_5$ . Bevorzugt sind davon Phosphorsäure, kristallin, sirupös oder in wäßriger Lösung, Polyphosphorsäure,
- 15  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{POCl}_3$ .

Die Verbindungen der Gruppe 2 können zu denjenigen der Gruppe 3 im Molverhältnis (0 bis 20) : 1 stehen, bevorzugt im Verhältnis (0,05 bis 10) : 1 und besonders bevorzugt im Verhältnis (0,1 bis 4) : 1. Daraus resultiert ein

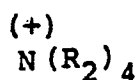
- 20 bevorzugtes Verhältnis von Verbindungen der Gruppen 1:2:3 von 1 : (0,04 bis 1,2) : (0,07 bis 1,3) und ein besonders bevorzugtes Verhältnis von 1 : (0,07 bis 1,1) : (0,15 bis 1,25).

Die erfindungsgemäßen Phosphorsäureester stellen in Wasser lösbare Ester, insbesondere Polyester der Formel (III) dar:



worin

- 5 R ein Wasserstoffion, ein Alkaliion oder ein Äquivalent eines Erdalkali-Ions oder Ammonium der Formel



- mit  $R_2$  = Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{14}$ -Alkyl, bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, das durch Hydroxyl substituiert sein kann, Phenyl- $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, das im Phenylring durch Methyl substituiert sein kann, und

- $R_1$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, bevorzugt Wasserstoff, bedeuten,  
A die in Formel (II) angegebene Bedeutung hat,  
B die in Formel (I) angegebene Bedeutung hat,

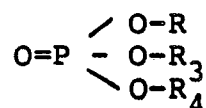
- 15 und die Größen s, t, u, v und w die Verhältnisse der Molzahlen angeben, mit folgenden Maßgaben:

1. s ist  $2/3$  (t+u) bis  $3/2$  (t+u), bevorzugt  $3/4$  (t+u) bis  $4/3$  (t+u),
2. v ist gleich oder größer als  $(2t + 3u) - (2s)$ ,
- 20 3. die Strukturelemente (2) sind nicht direkt mit (3) oder mit sich selbst verknüpft,
4. ein oder mehrere Strukturelemente (3) können pyrophosphatartig verknüpft sein, bevorzugt sind Verbindungen

ohne Pyrophosphatbindungen,

5. die Strukturelemente (3) können als Mono-, Di- oder Triester vorliegen, bevorzugt sind Mono- und Diester,
6. zwei Strukturelemente (1) sind stets über ein Strukturelement (2) und/oder (3) miteinander verbunden,
7. die Reste R gehören zu einem Strukturelement (2) und/oder (3),
8. die Reste  $O-R_1$  sind an ein Strukturelement (1) gebunden,
9. w liegt zwischen 0 und  $2/3$  s, bevorzugt zwischen 0 und  $1/2$  s.

Von den Phosphorsäureestern der Formeln (III) werden die der Formel



bevorzugt, worin

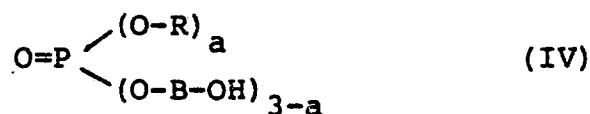
- 15 R die obengenannte Bedeutung hat,
- $R_3$  für  $-B-X$  steht, wobei B die obengenannte Bedeutung hat und
- X für OH,  $O=P \begin{cases} \diagup OR \\ - O- \\ \diagdown OR_4 \end{cases}$  oder  $-O-CO-A-COO-Y$  steht
- und
- 20 Y Wasserstoff,  $O=P \begin{cases} \diagup O-R \\ - O-B- \\ \diagdown O-R_4 \end{cases}$  oder  $-B-OH$
- bedeutet,
- A die obengenannte Bedeutung hat und
- $R_4$  für R oder  $R_3$  steht.

Das molare Verhältnis ist bevorzugt das oben angegebene.



Die Phosphorsäureester der Formel (III) werden hergestellt durch beliebige Verknüpfung der Strukturelemente (1), (2) und (3), die - jedes für sich - gleich oder verschieden sein können, wobei obige Maßgaben gelten.

- 5 Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden die Alkohole (I) und die Carbonsäuren (II) mit Orthophosphorsäure umgesetzt. Die Orthophosphorsäure kann dabei kristallin, sirupös oder in konzentrierter wäßriger Lösung, z.B. in 40 bis 100%iger Lösung, eingesetzt werden.
- 10 Beispielsweise kann nach bekannten Verfahren die Orthophosphorsäure zunächst mit den Alkoholen (I) zu Verbindungen der Formel

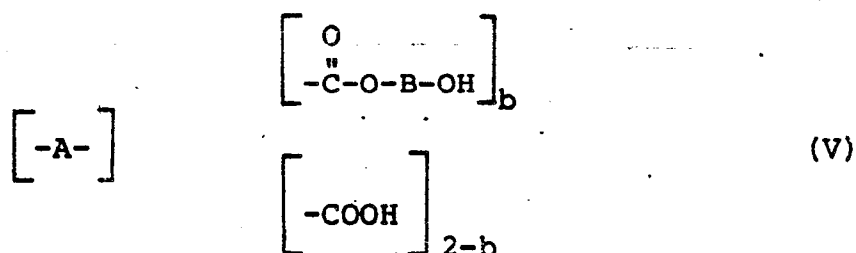


worin

- 15 A und B obengenannte Bedeutung haben,  
 a 1 oder 2 ist und  
 B vorzugsweise H ist.

- Die Verbindung (IV) wird dann mit 0 bis 1 Mol, vorzugsweise ohne weitere Phosphorsäure und mit 0,05 bis 10 Mol
- 20 Carbonsäure (II), vorzugsweise 0,1 bis 4 Mol und mit 0 bis 10 Mol Alkohol (I), vorzugsweise mit 0 bis 4 Mol, umgesetzt, wobei die Molzahlen jeweils pro Mol der Verbindung (IV) gerechnet werden. Dabei ist die Summe der Molzahlen des bei der Synthese von Verbindung (IV) eingesetzten Diols (I) und des bei der weiteren Umsetzung eingesetzten Diols (I) das 2/3-bis 3/2-fache, bevorzugt das 3/4- bis 4/3-fache der Summe der Molzahlen von eingesetzter Phosphorsäure (oder Derivat) und eingesetzter Dicarbonsäure (II). Die Reaktion geschieht bei 120 bis

260°C, vorzugsweise bei 150 bis 200°C, gegebenenfalls unter Vakuum, wobei das Reaktionswasser überdestilliert und die Ester (III) entstehen. Es kann auch zunächst die Carbonsäure (II) mit den Alkoholen (I) zu den Estern (V) umgesetzt werden,



wobei

A und B die obengenannte Bedeutung haben und

b 1 oder 2 ist.

- 10 Die Umsetzung geschieht nach an sich bekannten Verfahren unter saurer Katalyse von beispielsweise Mineralsäuren wie  $H_3PO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  oder von Verbindungen wie p-Toluolsulfonsäure, Lewis-Säuren, Leichtmetall- und Schwermetalloxiden oder -salzen, wie z.B. Halogeniden. Dabei
- 15 wird das Reaktionswasser abdestilliert.

Die Verbindungen (V) reagieren dann mit Orthophosphorsäure (eventuell in der Salzform) und/oder Verbindungen (IV) und gegebenenfalls Alkoholen (I) im Molverhältnis 1 : (0,1 bis 20) : (0,1 bis 20) : (0 bis 20), besonders im

20 Molverhältnis 1 : (0,25 bis 10) : (0,25 bis 10) : (0 bis 10). Die Summe der Molzahlen des bei der Synthese von Verbindung (V) eingesetzten Diols (I) und des bei der weiteren Umsetzung eingesetzten Diols (I) ist das 2/3- bis 3/2-fache, bevorzugt das 3/4- bis 4/3-fache der Summe der Molzahlen von

25 eingesetzter Dicarbonsäure (II) und eingesetzter Phosphorsäure. Die Reaktion geschieht bei Temperaturen von 120 bis

260°C, bevorzugt von 150 bis 200°C zu den Estern (III), wobei, wenn nötig unter Vakuum, das Reaktionswasser abdestilliert.

Bevorzugt ist eine Verfahrensweise, bei der man Verbindungen 5 der Formel (V), in denen  $b = 2$  ist, mit 0,25 bis 10 Mol Orthophosphorsäure, gerechnet pro Mol (V), umsetzt.

Es ist ebenfalls möglich, Verbindungen (V) ( $b = 1$ ) mit Verbindungen (IV) ( $a = 1$ ) im obengenannten Verhältnis umzusetzen.

Weiterhin ist es möglich, Verbindungen (V) (mit  $b = 1$ ) 10 sowie Orthophosphorsäure und Alkohol (I) im obengenannten Molverhältnis zur Reaktion zu bringen.

Eine bevorzugte Verfahrensweise besteht ferner darin, Orthophosphorsäure, Alkohole (I) und Carbonsäuren (II) im Molverhältnis (0,07 bis 1,3) : 1 : (0,04 bis 1,2), bevorzugt (0,15 15 bis 1,25) : 1 : (0,07 bis 1,1) gleichzeitig zur Reaktion zu bringen, wobei die Summe der Molzahlen von Orthophosphorsäure und Dicarbonsäure (II) das 2/3- bis 3/2-fache, bevorzugt das 3/4- bis 4/3-fache der Molzahl des Alkohols (I) ist. Dabei geschieht zuerst eine Bildung der Monoester oder Diester vom 20 Typ der Verbindungen (IV) und (V), indem Temperatur und Druck so reguliert werden, daß die Verbindungen (I) und (II) nicht sieden oder sich zersetzen, und wobei dann später auf vorzugsweise 150 bis 200°C erwärmt wird und gegebenenfalls unter Vakuum die Veresterung vervollständigt wird.

25 Alle beschriebenen Veresterungsreaktionen werden sauer katalysiert, wobei im einfachsten und bevorzugten Fall die an der Reaktion teilnehmende Orthophosphorsäure oder die Verbindung (IV) als Katalysator dient. Es lassen sich auch andere Katalysatoren verwenden, z.B. Mineralsäuren wie  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ , weiterhin organische Sulfon- 30 säuren, z.B. Toluolsulfonsäure oder auch Lewis-Säuren wie Schwermetall- und Leichtmetalloxide und -salze, z.B. -halogenide.

Als Reaktionsmedium dienen bevorzugt die eingesetzten Verbindungen (I), (II), (IV) oder (V) selber, oder es wird ein Lösungsmittel zugesetzt, das nicht an der Reaktion teilnimmt, z.B. aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff wie 5 Petroläther, Benzol, Toluol, Xylol.

Es kann auch ein Halogenkohlenwasserstoff verwendet werden, etwa Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Perchloräthylen, Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder Chlortoluol. Auch polare, aprotische 10 Lösungsmittel sind als Reaktionsmedium brauchbar, etwa Dimethylformamid, Acetonitril, Äther oder Dioxan.

Die Entfernung des Reaktionswassers erfolgt entweder destillativ, gegebenenfalls im Vakuum, oder durch azeotrope Destillation, wobei eines der obengenannten Medien als 15 Schlepper dienen kann, sofern es mit Wasser nicht mischbar ist. Bevorzugt sind Xylol, Perchloräthylen und Dichlorbenzol.

Man kann in den oben beschriebenen Reaktionen zur Darstellung der Verbindungen (IV), (V) und ihrer Weiterver- 20 esterung zu (III), sehr vorteilhaft anstelle der freien Orthophosphorsäure oder der freien Carbonsäure (II) auch aktivierte Formen dieser Säuren einsetzen. Als solche aktivierten Formen seien insbesondere die Säureanhydride genannt, z.B. alle möglichen entwässerten Formen der 25 Phosphorsäure, also wasserfreie Ortho-, Pyro-, Poly- und Metaphosphorsäure und Phosphorpentoxid, sowie verschiedene Anhydridformen der Carbonsäuren (II), beispielsweise intramolekulare oder intermolekulare Anhydride.

Ein bevorzugtes Verfahren besteht darin, daß man zunächst 30 aus einer der genannten entwässerten Formen der Phosphorsäure die Verbindungen (IV) synthetisiert und diese Verbindung in einem weiteren Reaktionsschritt mit Alkoholen

(I) und Anhydriden obengenannter Art der Carbonsäuren (II) unter Erhitzen und Vakuum zu den Polyestern (III) umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen für die Umsetzung der Alkohole (I) mit den entwässerten Formen der Orthophosphorsäure werden dabei so gehalten, daß sich aus den Reaktionskomponenten bei möglichst niedriger Temperatur eine homogene Mischung bildet, was auf die Bildung der Verbindungen vom Typ (IV) hinweist. Da die Umsetzung mit Phosphorpentoxid zuweilen sehr energisch verläuft, verwendet man hier vorteilhaft ein Verdünnungsmittel, z.B. Toluol, Kresol, Perchloräthylen, Acetonitril oder Mono- bzw. Dichlorbenzol, in dem zunächst das Phosphorpentoxid suspendiert wird. Zur Suspension läßt man dann den Alkohol (I) zutropfen oder zulaufen. Vorteilhaft kann man auch zur Suspension die Carbonsäuren (II) oder ihre Anhydride, eventuell portionsweise, zugeben und dann den Alkohol (I) zulaufen oder zutropfen lassen. Ebenso kann man die Verbindungen (IV), die aus den entwässerten Formen der Phosphorsäure oder aus normaler Orthophosphorsäure gebildet worden sind, anschließend mit Anhydriden von Carbonsäuren (V) der genannten Art sowie gegebenenfalls weiteren Alkohol (I) zur Reaktion bringen und zu Polyestern umsetzen. Dazu wird unter Vakuum auf 120 bis 260°C, vorzugsweise 150 bis 200°C, erhitzt, wobei Reaktionswasser abdestilliert.

Eine bevorzugte Verfahrensweise besteht weiterhin darin, daß man aus den Anhydriden der Carbonsäuren (II) und aus den Alkoholen (I), gegebenenfalls unter saurer Katalyse mit einem der genannten Katalysatoren, die Verbindungen

(V) synthetisiert, in denen b vorzugsweise 2 ist, und diese Verbindungen (V) weiter mit  $H_3PO_4$  oder der entwässerten Formen davon und gegebenenfalls mit weiterem Alkohol (I) zur Reaktion bringt. Hier werden, gegebenenfalls nach Umsetzung der Alkohole (I) in die Monoesterstufe, durch Anlegen von Vakuum und Erhitzen auf vorzugsweise 150 bis 200°C die Polyester (III) gebildet.

Anstelle der Phosphorsäureanhydride oder der Anhydride der Carbonsäure (II) kann man auch die entsprechenden Phosphorsäurehalogenide, z.B.  $POCl_3$ ,  $P_2O_3Cl_4$ ,  $PCl_5$ , oder die Carbonsäurehalogenide, besonders die Chloride, einsetzen.

Die Phosphorsäureester (IV) können auch aus Phosphorsäure oder einem ihrer primären bzw. sekundären Salze, z.B. dem Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz, und Alkylenoxiden, z.B. Äthylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin, dargestellt werden. Solche Verfahren sind literaturbekannt (Chem. Phar.-Bull. 5, 121-215; (1957)). Entsprechend ist es auch möglich, die Verbindungen (V) aus den Carbonsäuren und den Alkylenoxiden herzustellen (DT-PS 905 736).

Als Beispiele der Verbindungen (IV), die nach einem der oben beschriebenen Verfahren dargestellt werden, seien insbesondere genannt die Phosphorsäuremono- und -bis-ester von folgenden Alkoholen (II): Glykol, Propan-1,2-diol, Butan-1,4-diol, Butan-1,3-diol, 3-Chlorpropan-1,2-diol, Hexan-1,6-diol, Glycerin, Methyl-diäthanolamin, Äthyl-diäthanolamin, Triäthanolamin,

1,2-Bis-2-(hydroxyäthoxy)-benzol, 1,4-Bis-2-(hydroxyäthoxy)-benzol, 4,4'-Bis-(2-hydroxy-äthoxy)-diphenylsulfon, Bis-(2-hydroxyäthoxyphenyl)-äthan, Bis-(2-hydroxyäthoxyphenyl)-propan, Cyclohexan-1,4-diol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 5 Tetraäthylenglykol, Pentaäthylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol und Pentapropylenglykol.

Mono- und Diester der Verbindungen (V), die besonders erwähnt werden sollen, werden aus den obengenannten Alkoholen 10 und folgenden Carbonsäuren (II) gebildet: Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Sulfobernsteinsäure, Phosphonobernsteinsäure und Kork- und Sebacinsäure.

15 Die Polyester (III) lassen sich weiterhin auf folgende Weise darstellen: Phosphorsäure und/oder Carbonsäure (II) werden jeweils mit Epichlorhydrin oder seinen Derivaten in die entsprechenden Chlorhydrinester (IV) und/oder (V) überführt. Diese reagieren dann mit Basen oder Laugen 20 weiter zu den Glycidestern und werden direkt mit weiterer Carbonsäure (II) und/oder Phosphorsäure zu den Polyestern (III) umgesetzt.

Man kann auch die Chlorhydrinester (IV) und/oder (V) mit den Salzen, bevorzugt Alkali- oder Erdalkalisalze, der

Carbonsäuren (II) und/oder der Phosphorsäure zu den Polyester (III) umsetzen.

Anstelle der Alkohole (I) können auch ihre Derivate der Formel

5

$$Y-B-Y$$

eingesetzt werden, worin

B obengenannte Bedeutung hat und

Y eine nucleophil substituierbare Gruppe, z.B. Halogen wie Cl, Br, J, Tosylat oder Methansulfonat darstellt.

- 10 Die beiden Gruppen Y können gleich oder verschieden sein. Eine der Gruppen Y kann auch eine Hydroxylgruppe sein.

Die Polyester (I) lassen sich ebenfalls durch Umesterung herstellen, wobei die Phosphorsäuren und/oder die Carbonsäuren (II) als Ester von leichtflüchtigen Alkoholen, z.B.

- 15 Methanol, Äthanol, Isopropanol, Propanol oder Butanol eingesetzt werden. Diese Umesterungsreaktion kann sauer oder alkalisch katalysiert werden. Unter den Estern, die eingesetzt werden können, sei insbesondere Terephthalsäuredimethylester genannt.

- 20 Die auf die vorstehend beschriebenen Arten hergestellten Polyester (III) fallen nach einer Reaktionsdauer von bis zu 48 Stunden, vorzugsweise bis zu 15 Stunden, als gelblich bis braun gefärbte Produkte an, die in der Hitze rührbar oder zähviskos und in der Kälte fest sind. Sie lassen
- 25 sich rein isolieren; z.B. durch Ausgießen der heißen Masse und Erkalten, oder es lassen sich Lösungen her-



stellen, etwa in organ. schen Lösungsmitteln oder bevorzugt in Wasser. Zur Auflösung in Wasser werden die Substanzen mit vorzugsweise dem ein- bis fünffachen ihres Gewichtes an Wasser versetzt und in der Weise mit einer Base oder Lauge, vorzugsweise mit Alkali- oder Erdalkalilauge neutralisiert, daß der pH-Wert nicht über 8 steigt. Zum Lösen geht man am besten so vor, daß man den am Boden des Reaktionsgefäßes befindlichen und erstarrten Polyester (I) mit der berechneten Menge  $H_2O$  überschichtet, dieses Wasser ständig rührt und unter Erwärmen auf 20 bis 50°C durch Zugabe kleiner Mengen konzentrierter Natronlauge auf einen pH-Wert von 5 bis 8 hält. Dabei löst sich der Polyester (I) auf. Zum Schluß wird auf einen pH-Wert von vorzugsweise 5 bis 7 eingestellt, wobei 20 bis 50 %ige Lösungen erhalten werden. Die wäßrigen Lösungen können zu trockenen Pulvern eingedampft werden.

Das Molekulargewicht der Verbindungen (III) liegt bei 300 bis 10 000, vorzugsweise 800 bis 10 000. Die Carbonsäuren (II) sind in der Regel mit zwei Mol der Alkohole (I) verbunden, ebenso ist ein bestimmter Anteil der Orthophosphorsäure an zwei P-OH-Gruppierungen mit den Alkoholen (I) zu Phosphorsäureestern verknüpft. Ein weiterer Anteil der Phosphorsäure liegt in der Monoesterstruktur vor und nur ein geringer Anteil eventuell als Phosphorsäuretriester. Demzufolge sieht man im IR-Spektrum die den Carbonestern entsprechenden Absorptionsbanden bei 1730 bis 1800 nm sowie die den P-O-C-Bindungen der Phosphorsäureester entsprechenden Banden bei 1020 bis 1120 nm. Ein bestimmter kleiner Anteil der Phosphorsäure kann auch über eine P-O-P-Bindung pyrophosphatartig oder polyphosphatartig gebunden sein.

Die Polykondensate können aus den sich abwechselnden Strukturelementen (1) und (3) bestehen, es können auch Strukturelemente (2) mit einkondensiert sein. Die Verbindungen der Formel (II) bzw. (V) erfüllen somit zwei Funktionen:

Zum einen tragen sie dadurch, daß sie einkondensiert werden, zur Wirkung der Verbindungen (III) bei, und zum anderen wirken sie katalysierend auf die Veresterung der Phosphorsäuregruppen -P-OH (falls diese  
5 in der Reaktion eingesetzt werden oder im Reaktionsverlauf entstehen) mit den Diolen der Formel (I). Diese Katalyse besteht in einer Umesterung, denn aus dem Carbonsäureester bildet sich der Phosphorsäureester. Man beobachtet so im Reaktionsverlauf mit zunehmender Reaktion  
10 ein Entweichen der Dicarbonsäure aus der Reaktionsmischung, z.B. das Absublimieren von Maleinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid.

Die Wasserlöslichkeit der Verbindungen resultiert daher, daß man den Phosphorsäuremolekülen in der Regel eine oder  
15 eventuell zwei P-OH-Gruppierungen frei vorliegen, die entweder direkt oder nach Deprotonierung mit Basen oder Laugen die Verbindungen in Wasser löslich machen.

Bei den oben beschriebenen Veresterungsreaktionen können sich auch einige Nebenreaktionen abspielen, z.B. Verätherung oder Eliminierungen an den Alkoholen (I). Bei sachgemäßer Reaktionsdurchführung nehmen diese Reaktionen  
20 nicht überhand und verhindern nicht die Synthese der Polyester (III).

Die bei der Veresterung mit der Phosphorsäure häufig auftretenden Verfärbungen nach braun bis schwarz lassen sich  
25 durch Zusatz von Reduktionsmitteln, vorzugsweise von niedwertigen Phosphorderivaten, z.B. von  $H_3PO_3$  oder ihren Salzen, weitgehend verhindern.

Die Verbindungen (III) sind in Form der Neutralsalze hydrolysebeständig und über mehrere Monate in wässrigen Lösungen haltbar; nach zehnstündigem Kochen in Wasser bei pH 7 verlieren sie nicht merklich an Wirksamkeit. Die Esterbindungen werden jedoch  
5 bakteriell angegriffen, so daß die Verbindungen (III) biologisch abbaubar sind.

Die Verbindungen (III) finden Anwendung als Dispergiermittel für organische und anorganische Substanzen in  
10 vorzugsweise wässrigem Medium. Bevorzugt ist die Verwendung als Dispergiermittel für Farbstoffe und Pigmente.

Sie können zur Herstellung von Farbstoffformierungen dienen, oder zur Dispergierung von Farbstoffen im Färbebad verwendet werden.

15 Sie sind auch verwendbar als Emulgatoren für organische Substanzen in Wasser sowie als Egalisiermittel in der Färberei, z.B. beim Färben von Polyesterfasern.

Die Verbindungen (III) können weiterhin verwendet werden zur "Verflüssigung" konzentrierter Gemische aus organischen oder anorganischen Feststoffen und Wasser. Die  
20 "Verflüssigung" dieser Gemische besteht in einer Herabsetzung der Viskosität bis zur leichten Rührbarkeit und Gießbarkeit. Als Feststoffe seien beispielsweise genannt organische Farbstoffe, anorganische Pigmente, z.B. Metalloxide, Zement, Beton und Schlamm.  
25

Außerdem können sie als Builder anstelle von Polyphosphaten in Waschmitteln eingesetzt werden.

Beispiel 1

47 g Phosphorpentoxid und 33 g  $H_3PO_4$  werden im Reaktionskolben unter kurzem Erhitzen vermischt, abgekühlt und mit 124 g Glykol sowie 1 g kristallisiertem Natriumhypophosphit versetzt. Es wird langsam unter Rühren bis  $180^{\circ}C$  erhitzt und innerhalb von 3 Stunden ca. 35 g einer wäßrigen Flüssigkeit abdestilliert. Nach erneutem Abkühlen werden 98 g Maleinsäureanhydrid zugesetzt und bei Temperaturen von 190 bis  $200^{\circ}C$  in 6 Stunden unter langsam stärker werdendem Vakuum weitere 10 10 g Flüssigkeit abdestilliert. Die heiße Schmelze wird erkalten gelassen und mit 1 l Wasser überschichtet. Die wäßrige Schicht wird gerührt und tropfenweise mit 50 %iger Natronlauge versetzt, so daß der pH-Wert bei 5-8 bleibt. Zum Schluß wird auf pH 5-6 eingestellt. Man erhält eine ca. 20 15 %ige Lösung.

Beispiel 2

71 g Phosphorpentoxid und 98 g Maleinsäureanhydrid werden zusammen mit 3 g Phosphoriger Säure in ca. 200 g Perchloräthylen gelöst bzw. suspendiert, dann tropft man bei  $80^{\circ}C$  20 langsam 124 g Glykol zu. Es wird einige Stunden bei Rückfluß nachgerührt, dann destilliert man ab. Der im Kolben verbliebene Rückstand wird mit  $H_2O$  und konzentrierter Natronlauge 40 %ig mit pH 5 bis 6 gelöst.

Beispiel 3

25 30 g Polyphosphorsäure (82 %  $P_2O_5$ ) und 100 g Maleinsäurebis-(hydroxyäthylester) werden unter Rühren 5 bis 6 Stunden auf  $160^{\circ}C$  erhitzt und unter Vakuum wäßrige Flüssigkeit abdestilliert. Anschließend wird mit  $H_2O$  und konzentrierter Natronlauge bis pH 5 bis 6 20 %ig gelöst.

Beispiel 4

100 g Maleinsäure-bis-(hydroxyäthylester) und 57 g  $H_3PO_4$ , 85 %ig in  $H_2O$ , sowie 3 g Phosphorige Säure werden in einem Reaktionskolben über einen Zeitraum von 12 Stunden auf 185 bis 195°C erhitzt. Dabei destillieren ca. 30 g wässrige Flüssigkeit ab. Gegen Ende der Reaktion wird zunehmend stärkeres Vakuum angelegt, mit  $H_2O$  und konzentrierter Natronlauge stellt man eine 28 %ige Lösung von pH 5 bis 6 her.

Beispiel 5

47 g Glycerin, 41 g Polyphosphorsäure (82 %  $P_2O_5$ ) und 1 g Phosphorige Säure werden 30 Minuten lang bei 120°C gerührt, dann wird abgekühlt und 74 g Phthalsäureanhydrid zugegeben und wieder auf 150°C unter langsam stärker werdendem Vakuum erhitzt, wobei wässrige Flüssigkeit abdestilliert. Nach ca. 14 Stunden bei 150°C wird in der Kälte mit  $H_2O$  und konzentrierter Natronlauge zu einer 35 %igen Lösung von pH 5 bis 6 gelöst.

Beispiel 6

31 g Glykol, 44 g Phthalsäureanhydrid und 10 g Maleinsäureanhydrid werden bei 200 Torr auf 120 bis 130°C unter Rühren erhitzt, wobei  $H_2O$  abdestilliert. Nach 1,5 Stunden werden 17 g  $H_3PO_4$  zugegeben und innerhalb von 10 Stunden wird bei stärker werdendem Vakuum nach und nach unter weiterer Destillation bis auf 180 bis 190°C erhitzt. Durch Zugabe von  $H_2O$  und konzentrierter Natronlauge wird eine 40 %ige Lösung von pH 5 bis 6 hergestellt.

Beispiel 7

15,5 g Glykol, 23,4 g Glycerin, 74 g Phthalsäureanhydrid und 29 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85 %ig, werden unter Rühren bei zunächst schwachem, später stärkerem Vakuum innerhalb von 8 Stunden 5 langsam auf 180 bis 190°C erhitzt, wobei wäßrige Flüssigkeit abdestilliert. Mit  $\text{H}_2\text{O}$  und konzentrierter Natronlauge wird eine wäßrige Lösung hergestellt.

Beispiel 8

49 g Maleinsäureanhydrid und 76 g Propan-1,3-diol werden 10 unter Rühren auf 90°C 30 Minuten lang erhitzt. Dann gibt man 58 g 85 %ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und 2 g Phosphorige Säure zu. Es wird ein Vakuum von 200 Torr angelegt und unter Abdestillation einer wäßrigen Flüssigkeit im Intervall von 10 bis 20°C pro Stunde auf 180°C erhitzt, bei 180 bis 190°C noch 15 einige Zeit weiter gerührt und langsam das Vakuum verstärkt und dann nach dem Abkühlen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und konzentrierter Natronlauge eine 25 %ige Lösung von pH 5 bis 6 hergestellt.

Beispiel 9

49 g Maleinsäureanhydrid und 90 g Butan-1,3-diol werden 20 bei 90°C einige Zeit gerührt, dann werden 58 g 85 %ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und 2 g Phosphorige Säure zugegeben. Es wird mit 10 bis 20°C pro Stunde auf 170 bis 190°C unter Vakuum und Abdestillation von wäßriger Flüssigkeit erhitzt und noch einige Stunden bei dieser Temperatur gehalten. 25 Dann wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  und konzentrierter Natronlauge eine 20 %ige Lösung von pH 6 bis 7 hergestellt.

Beispiel 10

49 g Maleinsäureanhydrid und 76 g Propan-1,2-diol werden bei 90°C unter Rühren einige Minuten erhitzt, dann werden 58 g 85 %ige  $H_3PO_4$  und 2 g Phosphorige Säure zugegeben. Unter zunächst schwachem, später stärkerem Vakuum wird im Intervall von 10 bis 20°C pro Stunde auf 170 bis 190°C erhitzt, wobei wässrige Flüssigkeit abdestilliert. Es wird einige Stunden bei 170 bis 180°C weiter gerührt und dann nach dem Abkühlen mit  $H_2O$  und konzentrierter Natronlauge zu einer 20 %igen Lösung von pH 5 bis 6 gelöst.

Beispiel 11

49 g Maleinsäureanhydrid und 119 g Hexan-1,6-diol werden bei 90°C einige Minuten gerührt, dann werden 58 g 85 %ige  $H_3PO_4$  und 2 g Phosphorige Säure zugegeben. Unter zunächst 15 schwächerem, später stärkerem Vakuum wird im Intervall von 10 bis 20°C pro Stunde auf 170 bis 190°C erhitzt, wobei wässrige Flüssigkeit abdestilliert. Es wird einige Stunden bei 170 bis 180°C weitergerührt und weiterdestilliert und dann nach dem Abkühlen mit  $H_2O$  und konzentrierter Natronlauge zu einer 25 %igen Lösung von pH 5 bis 6 gelöst.

Beispiel 12

49 g Maleinsäureanhydrid und 106 g Diäthylenglykol werden bei 90°C einige Minuten gerührt, dann werden 58 g 85 %ige 25  $H_3PO_4$  und 2 g Phosphorige Säure zugegeben. Unter zunächst schwachem, später stärkerem Vakuum wird im Intervall von 10 bis 20°C pro Stunde auf 170 bis 190°C erhitzt, wobei wässrige Flüssigkeit abdestilliert. Es wird einige Stunden

bei 170 bis 180°C weitergerührt und weiterdestilliert und dann nach dem Abkühlen mit H<sub>2</sub>O und konzentrierter Natronlauge eine 25 %ige Lösung von pH 5 bis 6 herstellt.

5 Beispiel 13

49 g Maleinsäureanhydrid und 149 g Triäthanolamin werden bei 90°C einige Minuten gerührt, dann werden 58 g 85 %ige Phosphorsäure und 2 g Phosphorige Säure zugegeben. Unter zunächst schwachem, später stärkerem Vakuum wird im Inter-  
10 vall von 10 bis 20°C pro Stunde auf 170 bis 190°C geheizt, wobei wässrige Flüssigkeit abdestilliert. Es wird einige Stunden bei 170 bis 180°C weitergerührt und weiterdestilliert und dann, nach dem Abkühlen, mit H<sub>2</sub>O und konzentrierter Natronlauge eine 25 %ige Lösung von pH 6 bis 7 herge-  
15 stellt.

Beispiel 14

49 g Maleinsäureanhydrid und 150 g Triäthylenglykol werden bei 90°C einige Minuten gerührt, dann werden 58 g 85 %ige Phosphorsäure und 2 g Phosphorige Säure zugegeben. Bei zu-  
20 nächst schwachem, später stärkerem Vakuum wird langsam auf 170 bis 190°C geheizt, einige Stunden so gehalten und wässrige Flüssigkeit abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird mit H<sub>2</sub>O und konzentrierter Natronlauge eine 25 %ige Lösung von pH 5 bis 6 hergestellt.



Beispiel 15

49 g Maleinsäureanhydrid und 194 g Tetraäthylenglykol werden bei 90°C einige Minuten gerührt, dann werden 58 g 85 %ige Phosphorsäure und 2 g Phosphorige Säure zugegeben. 5 Unter zunächst schwachem, später stärkerem Vakuum wird langsam auf 170 bis 190°C geheizt, einige Stunden so gehalten und wässrige Flüssigkeit abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird mit H<sub>2</sub>O und konzentrierter NaOH eine 25 %ige Lösung vom pH 5 bis 6 hergestellt.

10 Beispiel 16

49 g Maleinsäureanhydrid und 116 g Cyclohexan-1,4-diol werden bei 90°C einige Minuten gerührt, dann werden 58 g 85 %ige Phosphorsäure und 2 g Phosphorige Säure zugegeben. Unter zunächst schwächerem, später stärkerem Vakuum wird langsam auf 170 bis 190°C geheizt, einige Stunden so gehalten und wässrige Flüssigkeit abdestilliert. 15 nach dem Abkühlen wird mit H<sub>2</sub>O und konzentrierter Natronlauge eine 25 %ige Lösung vom pH 5 bis 6 hergestellt.

Beispiel 17

20 49 g Maleinsäureanhydrid und 62 g Glykol werden bei 90°C einige Minuten gerührt, dann werden 58 g 85 %ige Phosphorsäure und 2 g Phosphorige Säure zugegeben. Unter zunächst schwächerem, später stärkerem Vakuum wird langsam auf 170 bis 190°C erhitzt, einige Stunden so gehalten und 25 wässrige Flüssigkeit abdestilliert. Mit H<sub>2</sub>O und konzentrierter Natronlauge wird eine 50 %ige Lösung vom pH 7

hergestellt, dazu werden 128 g 40 %ige  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung gegeben und es wird 5 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die entstandende Lösung ist etwa 43 %ig.

#### Beispiel 18

5 66 g Glutarsäure und 62 g Glykol werden bei  $90^\circ\text{C}$  einige Minuten gerührt, dazu werden 58 g 85 %ige Phosphorsäure und 2 g Phosphorige Säure zugegeben. Unter zunächst schwächerem, später stärkerem Vakuum wird langsam auf 180 bis  $190^\circ\text{C}$  erhitzt, einige Stunden so gehalten und wäßrige Flüssig-  
10 keit abdestilliert. Mit  $\text{H}_2\text{O}$  und konzentrierter Natronlauge wird eine 25 %ige Lösung hergestellt.

#### Beispiel 19

73 g Adipinsäure und 62 g Glykol werden bei  $90^\circ\text{C}$  einige Minuten gerührt, dann werden 58 g 85 %ige Phosphorsäure  
15 und 2 g Phosphorige Säure zugegeben. Unter zunächst schwächerem, später stärkerem Vakuum wird langsam auf 180 bis  $190^\circ\text{C}$  erhitzt und einige Stunden so gehalten, wobei wäßrige Flüssigkeit abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  und konzentrierter Natronlauge eine 20 %ige Lö-  
20 sung vom pH 6 bis 7 hergestellt.

#### Beispiel 20

52 g Malonsäure und 62 g Glykol werden bei  $90^\circ\text{C}$  einige Minuten gerührt, dann werden 58 g 85 %ige Phosphorsäure und 2 g Phosphorige Säure zugegeben. Unter zunächst schwächerem, später stärkerem Vakuum wird auf 180 bis  $190^\circ\text{C}$  er-  
25 chem,

hitzt, wobei wäßrige Flüssigkeit abdestilliert und einige Stunden so gehalten. Mit  $H_2O$  und konzentrierter Natronlauge wird eine 20 %ige Lösung vom pH 6 bis 7 hergestellt.

#### Beispiel 21

5 50 g Bernsteinsäureanhydrid und 62 g Glykol werden bei  $90^{\circ}C$  einige Minuten gerührt, dann werden 58 g 85 %iger Phosphorsäure und 2 g Phosphorige Säure zugegeben. Unter zunächst schwachem, später stärkerem Vakuum wird auf 180 bis  $190^{\circ}C$  erhitzt, wobei wäßrige Flüssigkeit abdestilliert  
10 und einige Stunden so gehalten wird. Mit  $H_2O$  und konzentrierter Natronlauge wird eine 20 %ige Lösung vom pH 6 bis 7 hergestellt.

#### Beispiel 22

100 g Cyclohexandicarbonsäure und 62 g Glykol werden bei  
15  $90^{\circ}C$  einige Minuten gerührt, dann werden 58 g 85 %ige Phosphorsäure und 2 g Phosphorige Säure zugegeben. Unter zunächst schwachem, später stärkerem Vakuum wird auf 180 bis  $190^{\circ}C$  erhitzt und einige Stunden so gehalten, wobei wäßrige Flüssigkeit abdestilliert. Mit  $H_2O$  und konzentrierter  
20 Natronlauge wird eine 20 %ige Lösung vom pH 6 bis 7 hergestellt.

#### Beispiel 23

38 g Polyphosphorsäure (82 %  $P_2O_5$ ), 1 g Triäthanolamin und 2 g Phosphorige Säure werden zusammengegeben und 30  
25 Minuten auf  $80^{\circ}C$  erhitzt. Innerhalb von 30 Minuten werden

29 g Propylenoxid zugetropft und 6 Stunden bei 100°C nachgerührt. Mit H<sub>2</sub>O und konzentrierter Natronlauge wird eine 20 %ige Lösung vom pH 5 bis 6 hergestellt.

#### Beispiel 24

5 116 g 85 %ige Phosphorsäure, 60 g Glykol und 5 g Maleinsäureanhydrid sowie 2 g Phosphorige Säure werden unter Rühren auf 120-130°C erhitzt, wobei H<sub>2</sub>O abdestilliert, anschließend wird auf 180-190°C weiter erhitzt und zunächst schwaches, später stärkeres Vakuum angelegt. Es destilliert wäß-  
10 rige Flüssigkeit ab. Mit H<sub>2</sub>O und konzentrierter Natronlauge wird eine 30 %ige Lösung vom pH 6-7 hergestellt.

#### Beispiel 25

116 g 85 %ige Phosphorsäure, 60 g Glykol und 7,3 g Adipinsäure sowie 2 g Phosphorige Säure werden in einem Kolben  
15 unter Rühren auf 120-130°C erhitzt, wobei H<sub>2</sub>O abdestilliert, anschließend auf 180-190°C gebracht und zunächst schwaches, später stärkeres Vakuum angelegt. Es destilliert wäßrige Flüssigkeit ab. Mit H<sub>2</sub>O und konzentrierter Natronlauge wird eine 30 %ige Lösung vom pH 6 bis 7 hergestellt.

#### 20 Beispiel 26

0,8 g Disperse Red 106 werden mit 400 ml H<sub>2</sub>O von 50°C, das 1 g/l der in den Beispielen 1 bis 25 hergestellten Substanzen enthält, unter Rühren übergossen und 10 Minuten lang zum Kochen gebracht. Danach wird durch ein Rundfil-  
25 ter unter Vakuum filtriert. Das Papierfilter bleibt klar und zeigt keine Farbstoffagglomeration.

Beispiel 27

10 g Zinkoxid werden mit 10 g einer 1,5 %igen Lösung einer der Substanzen aus den Beispielen 1 bis 25 nach und nach versetzt. Dabei wird ständig gut umgerührt. Es entsteht  
5 eine milchig dünnflüssige Mischung. Beim Verdünnen mit  $H_2O$  zeigt sich, daß eine stabile Dispersion entstanden ist. Werden 10 g Zinkoxid mit 10 g  $H_2O$  entsprechend vermischt, so entsteht eine unrührbare klumpige Masse, die beim Verdünnen mit  $H_2O$  keine stabile Dispersion bildet.

Beispiel 28

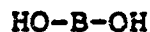
10 g Bentonit werden mit 30 ml einer 2 %igen Lösung einer der in den Beispielen 1 bis 25 beschriebenen Substanzen nach und nach verrührt. Es entsteht eine dünnbreiige, gut rührbare Mischung, gibt man noch 10 ml  $H_2O$  dazu und verrührt,  
15 ist die Mischung dünnflüssig und gießbar geworden.

Mischt man 10 g Bentonit mit 30 g  $H_2O$ , so entsteht eine unrührbare, klumpige Masse, die nach Zugabe und Verrühren von weiteren 10 ml  $H_2O$  dickbreiig und zäh wird.

Patentansprüche

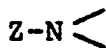
- 1) In Wasser lösbare Phosphorsäureester, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Polyolen und/oder Epoxiden, gegebenenfalls Polycarbonsäuren oder ihren Derivaten und Phosphorsäuren im molaren Verhältnis 1 : (0 bis 1,5) : (0,05 bis 1,5), wobei die Summe der Molzahlen der Carbonsäuren und Phosphorsäuren das 2/3- bis 3/2-fache der Molzahl der Alkohole beträgt, hergestellt werden.
- 2) Phosphorsäureester gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus mehrwertigen, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen, gegebenenfalls Halogen-, Amino- oder Sulfogruppen enthaltenden Alkoholen mit 2 bis 26 C-Atomen
- und/oder
- mehrwertigen Alkoholen, die durch Verätherung einer oder mehrerer der vorstehend genannten Verbindungen miteinander oder durch Äthoxylierung und/oder Propoxylierung einer oder mehrerer der vorstehend genannten Verbindungen entstehen
- und/oder
- 1,2- und 1,3-Epoxiden und gegebenenfalls gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen, eventuell Hydroxy-, Äther-, Halogen-, Amino-, Sulfo- oder Phosphonsäuregruppen enthaltenden Carbonsäure mit 2 bis 26 C-Atomen, die mindestens zwei COOH-Gruppen enthalten, sowie deren funktionellen Derivaten
- und
- Phosphorsäure, ihren Anhydriden, Halogeniden oder Oxyhalogeniden hergestellt werden.

- 3) Phosphorsäureester gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Alkoholen der Formel

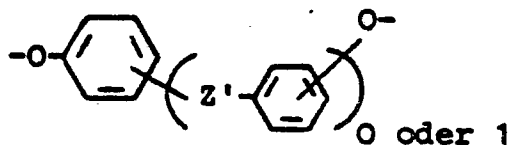


worin

- B einen Alkylenrest mit 2 bis 10 C-Atomen bedeutet, der durch 1 bis 2 Hydroxylgruppen substituiert sein kann und/oder durch



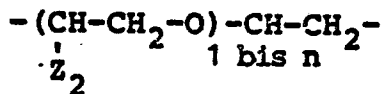
mit Z = gegebenenfalls durch OH substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl



mit Z' = SO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylen

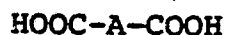
- 10 unterbrochen sein kann,  
oder für

einen der isomeren Cyclohexylen-Reste oder einen Rest der Formel



mit Z<sub>2</sub> = H, CH<sub>3</sub> und  
n = 50, bevorzugt 10,

- 15 steht,  
und/oder Epoxiden  
und gegebenenfalls  
Carbonsäuren der Formel

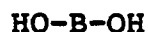


- 20 ihren Anhydriden, Säurehalogeniden oder Estern, worin A für

Alkylen mit 1 bis 10 C-Atomen, Alkenylen mit 2 bis 10 C-Atomen, einen der isomeren PHenylen-, Cyclohexylenreste, wobei die Alkylenreste durch eine Sulfonsäuregruppe substituiert sein können, steht, und Phosphorsäure, ihren  
 5 Anhydriden, Halogeniden oder Oxyhalogeniden hergestellt werden.

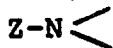
4) Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäureestern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Poly-  
 10 ole und/oder Epoxide, gegebenenfalls Polycarbonsäuren oder ihre Derivate und Phosphorsäure oder ihre Derivate im molaren Verhältnis 1 : (0 bis 1,5) : (0,05 bis 1,5), wobei die Summe der Molzahlen der Carbonsäuren und Phosphorsäuren das 2/3- bis 3/2-fache der Molzahl der Alkohole beträgt, zur Umsetzung bringt.

15 5) Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkohole der Formel



worin

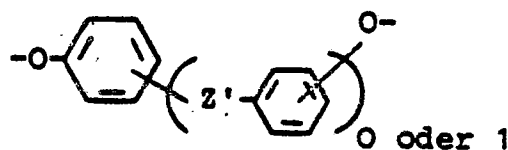
20 B einen Alkylenrest mit 2 bis 10 C-Atomen bedeutet, der durch 1 bis 2 Hydroxylgruppen substituiert sein kann und/oder durch



mit Z = gegebenenfalls durch OH substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl



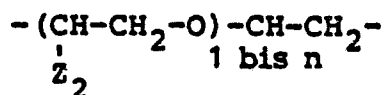
- 32 -

mit  $\text{Z}' = \text{SO}_2$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-Alkylen}$ 

unterbrochen sein kann,  
oder für

einen der isomeren Cyclohexylen-Reste oder einen Rest  
der Formel

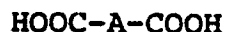
5



mit  $\text{Z}_2 = \text{H}, \text{CH}_3$  und  
 $n = 50$ , bevorzugt 10,

steht

und/oder Epoxide und gegebenenfalls Carbonsäuren der Formel



- 10 ihre Anhydride, Säurehalogenide oder Ester, worin A für Alkylen mit 1 bis 10 C-Atomen, Alkenylen mit 2 bis 10 C-Atomen, einen der isomeren Phenylen- oder Cyclohexylen-Reste, wobei die Alkylenreste durch eine Sulfonsäuregruppe substituiert sein können, steht,
- 15 und Phosphorsäure, ihre Anhydride, Halogenide oder Oxyhalogenide zur Umsetzung bringt.

- 8) Verwendung von Phosphorsäureestern gemäß Anspruch 1, als Dispergiermittel, Verflüssigungsmittel, Egalisierungsmittel, Emulgatoren, Builder in Waschmitteln.



0000125

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 2)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>FR - A - 1 076 808 (METALLGESELLSCHAFT)</u> * Seiten 1,2; Beispiel 3 *	1-6	C 07 F 9/09 B 01 F 17/04
	---		
	<u>DE - C - 971 212 (FARBWERKE HOECHST)</u> * Seiten 2,3; Beispiel 3 *	1-6	
	---		
	<u>FR - A - 1 401 507 (LUBRIZOL)</u> * Seite 1; Ansprüche *	1-6	
	---		
	<u>DE - B - 1 061 763 (UNION CARBIDE)</u> * Spalte 1 bis 4; Spalte 8 *	1-6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 2)
	---		
	<u>FR - A - 2 139 816 (PPG INDUSTRIES)</u> * Seiten 1 bis 5 *	1-6	C 07 F 9/09 C 07 F 9/08
	----		
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
K	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 15-09-1978	Prüfer MARANDON