

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 92874

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.04.75 (P. 179306)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.02.76

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1979

MKP C07F 9/02

Int. Cl.² C07F 9/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Republiki Ludowej

Twórcy wynalazku: Tadeusz Skwarski, Bogumił Łaskiewicz, Jacek Dutkiewicz,
Zbigniew Wojtaszek

Uprawniony z patentu : Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania aryloksyfosfazenów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aryloksyfosfazenów o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza grupę aryloksylową, zwłaszcza fenoksyłową, p-metylofenoksyłową, m-metylofenoksyłową, o-metylofenoksyłową, 2-naftoksyłową, B oznacza chlor lub grupę aryloksylową, zwłaszcza fenoksyłową, p-metylofenoksyłową, m-metylofenoksyłową, o-metylofenoksyłową i 2-naftoksyłową, zaś $n \geq 3$.

Znany z czasopisma „Journal of Chemical Society”, 1735 (1964) sposób otrzymywania aryloksyfosfazenów polega na działaniu chlorofosfazenów na fenole w obecności czynnika wiążącego produkt uboczny. Natomiast opisany w „Kogyo Kagaku Isshi”, 74(1), 22(1971) sposób otrzymywania aryloksyfosfazenów polega na bezpośrednim działaniu fenolami na chlorofosfazeny. Reakcje te prowadzi się bez udziału czynnika wiążącego, przy czym stosuje się podwyższoną temperaturę oraz długi czas reakcji, rzędu kilkudziesięciu godzin i otrzymuje w efekcie aryloksyfosfazeny z niską wydajnością.

Inny znany sposób opisany w „Journal of Polymer Science”, 5(4), 465(1950) polega na reakcji sześciochlorocyklotrójfosfazenu lub ośmiochlorocykloczterofosfazenu w środowisku rozpuszczalnika z aryloksylanami. W wyniku tej reakcji otrzymuje się aryloksyfosfazeny i chlorek sodowy jako produkt uboczny.

Znane sposoby wymagają stosowania drogich lub toksycznych rozpuszczalników jak, tetrahydrofuran czy dioksan oraz stosowania niskich temperatur około -78°C lub temperatur podwyższonych do około 200°C , przy czym długi jest czas reakcji dochodzący do kilkudziesięciu godzin, natomiast niska jest wydajność otrzymywanego produktu 60–70% wydajności teoretycznej. Nadto w znanych sposobach zachodzi konieczność stosowania skomplikowanego i długotrwałego wydzielania i oczyszczania produktu.

Znany jest także sposób wytwarzania bromoaryloksyfosfazenów, który polega na działaniu krystalicznych chlorofosfazenów na wydzielone bromowane fenole w obecności czynnika wiążącego produkt uboczny. Reakcję prowadzi się w środowisku acetonu w temperaturze $0-60^{\circ}\text{C}$ z udziałem sześciochlorocyklotrójfosfazenu lub mieszaniny chlorofosfazenów krystalicznych.

Sposób wytwarzania według wynalazku aryloksyfosfazenów o wzorze ogólnym 1 w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, polega na tym, że arylole o wzorze ogólnym 2, w którym A ma wyżej

podane znaczenie, rozpuszcza się w acetonie, po czym do tak otrzymanego roztworu wprowadza się metal alkaliczny, zwłaszcza sód w ilości 1,05–1,3 mola na 1 mol arylołu w temperaturze 0–60°C. Metal alkaliczny wprowadza się w celu otrzymania soli arylołu, które dalej reagują z chlorofosfazenem. Następnie w tej samej temperaturze wprowadza się do środowiska reakcji krystaliczne lub ciekłe chlorofosfazeny w rozpuszczalniku, takim jak aceton lub bez rozpuszczalnika, w stosunku molowym 1 : 1–1 : 3 chlorofosfazenu do arylołu w przeliczeniu na mól chlorofosfazenu. Po wprowadzeniu chlorofosfazenów mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w ciągu 0,5–4 godzin w temperaturze 0–20°C, po czym podnosi się temperaturę mieszaniny reakcyjnej do temperatury wrzenia acetonu i prowadzi reakcję w tej temperaturze w ciągu 3–24 godzin. Następnie wydziela się produkt ze środowiska reakcji, przy czym aryloksyfosfazeny rozpuszczalne w środowisku reakcji wydziela się przez wytrącenie wodą, odfiltrowanie, przemycie na przemian wodą i rozpuszczalnikiem rozpuszczającym tylko substraty, na przykład etanolem oraz wysuszenie. Aryloksyfosfazeny ciekłe wydziela się ze środowiska reakcji przez odparowanie rozpuszczalnika, 2–5-krotnie przemycie na przemian wodą i rozpuszczalnikiem oraz wysuszenie. Natomiast aryloksyfosfazeny nierozpuszczalne w środowisku reakcji wydziela się przez odfiltrowanie, przemycie na przemian wodą o-etanolem lub acetonem oraz wysuszenie.

Sposób według wynalazku pozwolił na zwiększenie wydajności reakcji do ponad 90% wydajności teoretycznej, przy jednoczesnym złagodzeniu warunków reakcji, zwłaszcza temperatury, skrócenie czasu reakcji, oraz na łatwe wydzielanie i oczyszczanie produktów.

Aryloksyfosfazeny wytworzone sposobem według wynalazku są związkami o dużej odporności chemicznej i termicznej i stosuje się je głównie jako środki zmniejszające palność tworzyw sztucznych i włókien chemicznych.

Niżej podane przykłady ilustrują bliżej sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu. Użyte w poniższych przykładach części wagowe oznaczają gramy, a części objętościowe oznaczają mililitry.

Przykład I. Do 20,7 części wagowych fenolu w 150 częściach objętościowych acetonu wprowadzono przy ciągłym mieszaniu, stopniowo, 1 część wagową sodu w temperaturze 20°C. Po przereagowaniu całkowitej ilości sodu, wkroplono roztwór 11,6 części wagowych chlorofosfazenów krystalicznych w 200 częściach objętościowych acetonu w temperaturze 20°C w ciągu 0,5 godziny. Po wkropleniu całkowitej ilości acetonowego roztworu chlorofosfazenów krystalicznych zawartość reaktora mieszano w ciągu 1 godziny w temperaturze 20°C. Następnie podniesiono temperaturę mieszaniny reakcyjnej do wrzenia i utrzymywano ją w ciągu 6 godzin. Powstały fenoksyfosfazen wytrącono ze środowiska reakcji acetonu wodą, otrzymany osad odfiltrowano, a następnie przemyto czterokrotnie na przemian wodą i etanolem. Oczyszczony fenoksyfosfazen wysuszono w temperaturze 60°C pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 5 godzin w obecności chlorku wapniowego. Wydajność reakcji wynosiła 68% wydajności teoretycznej. Skład otrzymanego fenoksyfosfazenu był następujący: C = 61,5%, H = 4,1%, P = 13,3%, N = 6,3%, a resztę stanowił tlen, natomiast n wynosiło w przeważającej części 3 i 4. Temperatura topnienia fenoksyfosfazenu wynosiła 100–105°C.

Przykład II. Do 20,7 części wagowych fenolu w 150 częściach objętościowych acetonu wprowadzono przy ciągłym mieszaniu, stopniowo, 1 część wagową sodu w temperaturze 5°C. Po przereagowaniu całkowitej ilości sodu, wkroplono roztwór 1,6 części wagowych chlorofosfazenów krystalicznych w 200 częściach objętościowych acetonu w temperaturze 60°C w ciągu 0,5 godziny. W trakcie wprowadzania chlorofosfazenów do mieszaniny reakcyjnej umieszczone były one w dozowniku, przez który zawracany był aceton do środowiska reakcji. Następnie temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymywano w 60°C w ciągu 6 godzin. Powstały fenoksyfosfazen wytrącono ze środowiska reakcji wodą, otrzymany osad odfiltrowano, a następnie przemyto czterokrotnie na przemian wodą i etanolem. Oczyszczony fenoksyfosfazen wysuszono w temperaturze 60°C pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 5 godzin w obecności chlorku wapnia. Wydajność reakcji wynosiła 95% wydajności teoretycznej. Skład otrzymanego fenoksyfosfazenu był następujący: C = 61,3%, H = 4,2%, P = 13,5%, N = 6,3%, a resztę stanowił tlen, natomiast n wynosiło w przeważającej części 3 i 4. Temperatura topnienia fenoksyfosfazenu wynosiła 103–106°C.

Przykład III. Do 20,7 części wagowych fenolu rozpuszczonego w 200 częściach objętościowych acetonu wprowadzono przy ciągłym mieszaniu, stopniowo, 1 część wagową sodu w temperaturze 20°C. Po przereagowaniu całkowitej ilości sodu, wkroplono 11,6 części wagowych chlorofosfazenów ciekłych w temperaturze 20°C w ciągu 0,5 godziny. Dalej postępowano jak w przykładzie I, przy czym produkt który był rozpuszczalny w acetonie, wydzielono ze środowiska reakcji przez odparowanie acetonu, a następnie przemycie dwukrotnie na przemian wodą i etanolem. Oczyszczony produkt wysuszono w temperaturze 60°C przez 5 godzin pod zmniejszonym ciśnieniem w obecności chlorku wapniowego. Wydajność reakcji wynosiła 71% wydajności teoretycznej. Skład otrzymanego produktu był następujący: C = 61,8%, H = 4,3%, P = 13,1%, N = 6,2%, resztę stanowił tlen, natomiast n zawierało się w przeważającej części w przedziale 10–20.

Przykład IV. Do 23,8 części wagowych p-krezolu rozpuszczonego w 180 częściach wagowych acetonu wprowadzono przy ciągłym mieszaniu, stopniowo 1 część wagową sodu w temperaturze 20°C. Po przereagowaniu całkowitej ilości sodu, wkroplono roztwór 11,6 części wagowych chlorofosfazenów krystalicznych w 200 częściach objętościowych acetonu w temperaturze 20°C w ciągu 0,5 godziny. Dalej postępowano jak w przykładzie I. Wydajność reakcji wynosiła 65% wydajności teoretycznej. Skład otrzymanego p-metylofenoksyfosfazenu był następujący: C = 68,0%, H = 5,5%, P = 12,7%, N = 6,0%, a resztę stanowił tlen, natomiast n wynosiło w przeważającej części 3 i 4. Temperatura topnienia p-metylofenoksyfosfazenu wynosiła 95–100°C.

Przykład V. Do 23,8 części wagowych o-krezolu rozpuszczonego w 150 częściach wagowych acetonu wprowadzono przysciągłym mieszaniu, stopniowo 1 część wagową sodu w temperaturze 20°C. Po przereagowaniu całkowitej ilości sodu, wkroplono roztwór 11,6 części wagowych chlorofosfazenów krystalicznych w 200 częściach objętościowych acetonu w temperaturze 20°C w ciągu 0,5 godziny. Dalej postępowano jak w przykładzie III. Wydajność otrzymanego o-metylofenoksyfosfazenu wynosiła 61% wydajności teoretycznej. Skład chemiczny produktu był następujący: C = 68,2%, H = 5,7%, P = 12,5%, N = 5,9%, a resztę stanowił tlen, natomiast n wynosiło w przeważającej części 3 i 4.

Przykład VI. Do 23,8 części wagowych o-krezolu rozpuszczonego w 150 częściach wagowych acetonu wprowadzono przy ciągłym mieszaniu, stopniowo, 2 części wagowe potasu w temperaturze 10°C. Po przereagowaniu całkowitej ilości potasu, wkroplono roztwór 11,6 części wagowych chlorofosfazenów krystalicznych w 200 częściach objętościowych acetonu w temperaturze 60°C w ciągu 0,5 godziny. W trakcie wprowadzania chlorofosfazenów do mieszaniny reakcyjnej umieszczone one były w dozowniku, przez który zawracany był do środowiska reakcji aceton. Następnie reakcję prowadzono przez 12 godzin w temperaturze 60°C. Produkt wydzielono i oczyszczono jak w przykładzie III. Wydajność otrzymanego o-metylofenoksyfosfazenu wynosiła 77% wydajności teoretycznej. Skład chemiczny produktu był następujący: C = 68,3%, H = 5,8%, P = 12,6%, N = 5,9%, a resztę stanowił tlen, natomiast n wynosiło w przeważającej części 3 i 4.

Przykład VII. Do 23,8 części wagowych m-krezolu rozpuszczonego w 100 częściach objętościowych acetonu wprowadzono przy ciągłym mieszaniu, stopniowo, 1 część wagową sodu w temperaturze 20°C. Po przereagowaniu całkowitej ilości sodu wkroplono roztwór 11,6 części wagowych chlorofosfazenów krystalicznych w 200 częściach objętościowych acetonu w temperaturze 20°C w ciągu 0,5 godziny. Dalej postępowano jak w przykładzie III. Wydajność reakcji wynosiła 61% wydajności teoretycznej. Skład otrzymanego m-metylofenoksyfosfazenu był następujący: C = 68,3%, H = 5,6%, P = 12,1%, N = 6,0%, a resztę stanowił tlen, natomiast n wynosiło w przeważającej części 3 i 4.

Przykład VIII. Do 31,7 części wagowych 2-naftolu rozpuszczonego w 150 częściach objętościowych acetonu wprowadzono przy ciągłym mieszaniu, stopniowo, 1 część wagową sodu w temperaturze 20°C. Po przereagowaniu całkowitej ilości sodu, wkroplono roztwór 11,6 części wagowych chlorofosfazenów krystalicznych w 200 częściach objętościowych acetonu w temperaturze 20°C w ciągu 0,5 godziny. Dalej postępowano jak w przykładzie I, przy czym produkt reakcji, który był nierozpuszczalny w acetonie, wydzielono przez odfiltrowanie, pięciokrotne przemycie na przemian etanolem i wodą. Otrzymano oczyszczony 2-naftoksyfosfazen, który wysuszono w temperaturze 80°C pod zmniejszonym ciśnieniem w obecności chlorku wapnia w ciągu 6 godzin. Wydajność reakcji wynosiła 90% wydajności teoretycznej. Skład otrzymanego 2-naftoksyfosfazenu był następujący: C = 69,7%, H = 4,1%, P = 9,2%, N = 4,3% a resztę stanowił tlen, natomiast n wynosiło w przeważającej części 3 i 4. Temperatura topnienia 2-naftoksyfosfazenu wynosiła 167–169°C.

Przykład IX. Do 20,7 części wagowych fenolu w 300 częściach objętościowych acetonu wprowadzono przy ciągłym mieszaniu, stopniowo 1 część wagową sodu w temperaturze 10°C. Po przereagowaniu całkowitej ilości sodu, wprowadzono stopniowo 11,6 części wagowych chlorofosfazenów krystalicznych w temperaturze 20°C w ciągu 0,5 godziny. Po wprowadzeniu całkowitej ilości chlorofosfazenów krystalicznych zawartość reaktora mieszano w ciągu 1 godziny w temperaturze 20°C. Następnie podniesiono temperaturę mieszaniny reakcyjnej do wrzenia i utrzymywano ją w ciągu 18 godzin. Powstały fenoksyfosfazen wytrącono ze środowiska reakcji wodą, otrzymany osad odfiltrowano, a następnie przemyto czterokrotnie na przemian wodą i etanolem. Oczyszczony fenoksyfosfazen wysuszono w temperaturze 60°C pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 5 godzin w obecności chlorku wapniowego. Wydajność reakcji wynosiła 95% wydajności teoretycznej. Skład otrzymanego fenoksyfosfazenu był następujący: C = 62,1%, H = 4,2%, P = 13,2%, N = 6,5% a resztę stanowił tlen, natomiast n wynosiło w przeważającej ilości 3 i 4. Temperatura topnienia otrzymanego fenoksyfosfazenu wynosiła 100–104°C.

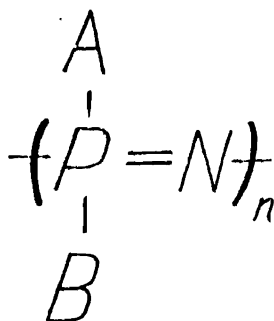
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania aryloksyfosfazenów o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza grupę aryloksylową, zwłaszcza fenoksyłową, p-metylofenoksyłową, m-metylofenoksyłową, o-metylofenoksyłową, 2-naftoksyłową, B, oznacza chlor lub grupę aryloksylową, zwłaszcza fenoksyłową, p-metylofenoksyłową, m-metylofenoksyłową, o-metylofenoksyłową i 2-naftoksyłową a $n \geq 3$ w reakcji arylianów metali alkalicznych z chlorofosfazenami i ewentualnie w środowisku rozpuszczalnika, z n a m i e n n y t y m, że arylole o wzorze ogólnym 2, w którym A ma wyżej podane znaczenie rozpuszcza się w acetonie, po czym do tak otrzymanego roztworu wprowadza się metal alkaliczny, zwłaszcza sód w ilości 1,05–1,3 molana mol arylołu w temperaturze 0–60°C, a następnie wprowadza się krystaliczne lub ciekłe chlorofosfazeny, ewentualnie w rozpuszczalniku, takim jak aceton, w ilości 1 : 1 – 1 : 3 w stosunku do arylołu w przeliczeniu na mer fosfazenu oraz utrzymuje się otrzymaną mieszaninę reakcyjną w temperaturze 0–20°C w czasie 0,5–4 godzin, po czym podnosi się temperaturę mieszaniny do temperatury wrzenia acetonu i prowadzi się reakcję w tej temperaturze w ciągu 3–24 godzin, a następnie wydziela się aryloksyfosfazeny ze środowiska reakcyjnego, oczyszcza i suszy w temperaturze 60–120°C.

2. Sposób, według zastrz. 1; z n a m i e n n y t y m, że aryloksyfosfazeny rozpuszczalne w środowisku reakcji wydziela się przez wytrącenie wodą, odfiltrowanie, przemycie na przemian wodą i etanolem oraz wysuszenie.

3. Sposób, według zastrz. 1; z n a m i e n n y t y m, że aryloksyfosfazeny ciekłe wydziela się ze środowiska reakcji przez odparowanie rozpuszczalnika, przemycie na przemian wodą i etanolem i wysuszenie.

4. Sposób, według zastrz. 1; z n a m i e n n y t y m, że aryloksyfosfazeny nierozpuszczalne w środowisku reakcji wydziela się przez odfiltrowanie, przemycie na przemian wodą i etanolem oraz wysuszenie.



wzór 1



wzór 2