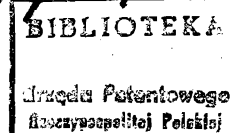


Warszawa, dnia 15 stycznia 1952 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34566

Kl. 12 q, 21

Główny Instytut Chemii Przemysłowej

(Warszawa, Polska),

Aleksander Pilc

(Warszawa, Polska)

i Irena Zaborowska

(Warszawa, Polska)

Sposób oczyszczania surowego fosforanu trójfenylu, trójkrezylu lub ich mieszaniny

Udzielono z mocą od dnia 21 grudnia 1948 r.

Przez ogrzewanie fenolu, krezolu lub ich mieszaniny z tlenochlorkiem fosforu, otrzymuje się, jako produkt główny, odpowiednie estry potrójne, których najpoważniejszymi zanieczyszczeniami poza fenolem lub krezolem są częściowo podstawione estry, zawierające jeszcze atomy Cl przy fosforze, jako produkty nie całkowitej estryfikacji.

Dotychczasowe sposoby usuwania tych zanieczyszczeń polegały na wielokrotnym przemycaniu surowego produktu reakcji w podwyższonej temperaturze rozcieńczonymi wodnymi roztworami wodorotlenku sodu. Inny sposób

usuwania tych zanieczyszczeń polegał na destylowaniu surowego estru z dodatkiem wapna gaszonego oraz na wielokrotnym przemycaniu głównej frakcji estru potrójnego rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodu.

Te znane sposoby wymagają szeregu czynności i wielokrotnego przemycania surowego produktu reakcji, gdyż rozcieńczone roztwory wodorotlenku sodu hydrolizują powoli atomy Cl w częściowo podstawionych estrach i, choć w mniejszym stopniu, również grupy fenylowe lub krezylowe estrów trójpodstawionych.

Roztwory wodorotlenku sodu i woda rozpuszczają sole sodowe jedno- i dwupodstawionych estrów, tworzące się jako produkty uboczne wskutek hydrolizy jedno-, dwu- i trójpodstawionych estrów wodorotlenkiem sodu, a więc są złym czynnikiem wyługowującym.

Hydroliza atomów Cl w częściowo podstawionych estrach i usuwanie ich z estru potrójnego przez destylację surowego produktu z wapnem gazowym nie prowadzi do całkowitego ich usunięcia, a po wielokrotnym przemycaniu destylatu roztworami wodorotlenku sodu i przy stosowaniu tego sposobu, osiąga się tylko nieznaczne zmniejszenie ilości zanieczyszczeń.

Sposób oczyszczania fosforanu trójfenyłu lub trójkrezylu według wynalazku polega na hydrolizie atomów Cl w częściowo podstawionych estrach za pomocą roztworów sody (sody krystalicznej o dowolnym stopniu uwodnienia lub dwuwęglanu sodu) i na wyługowywaniu wytworzonych soli sodowych roztworem sody. Przekonano się bowiem, że roztwór sody (soda lub dwuwęglan sodu) hydrolizuje atomy Cl w częściowo podstawionych estrach, nie naruszając praktycznie grup estrowych.

Do wyługowywania z estru potrójnego zanieczyszczeń w postaci soli kwaśnych estrów najkorzystniej stosuje się wodne roztwory sody o stężeniu niższym od 18%, gdyż rozpuszczają one te sole znacznie lepiej niż woda i roztwory wodorotlenku sodu.

Przy podniesieniu, w cieczy płuczącej stężenia sody powyżej 18% sole sodowe kwaśnych estrów ulegają wysoleniu, tworząc górną ciekłą warstwę łatwą do oddzielenia.

Hydroliza atomów Cl w częściowo podstawionych estrach przebiega powoli już w temperaturze pokojowej, prędkość tego procesu wzrasta jednak wraz z podniesieniem temperatury.

Przykład I. 470 g surowego fosforanu o-trójkrezylu, otrzymanego przez estyfikację tlenochloru fosforu za pomocą o-krezolu, zadano 23%-owym roztworem sody w stosunku 1:1 i mieszano w temperaturze 50°C w ciągu dwóch godzin.

Po zatrzymaniu mieszaniny wytworzyły się 3 warstwy, z których górna stanowiła ester trójpodstawiony, zanieczyszczony krezolem, środkowa — sole sodowe częściowo podstawionych estrów z domieszką estru trójpodstawionego i dolna — stężony roztwór sody.

Górną warstwę przemyto 13%-owym roztworem sody i poddano dalszemu oczyszczaniu znanymi sposobami. Warstwę środkową w ilości 40 g rozpuszczono w 13%-owym roztworze sody. Sole sodowe częściowo podstawionych estrów przeszły do roztworu, a pozostałość w ilości 15 g estru potrójnego dołączono do warstwy górnej.

Z roztworu sody, użytego do przepłukania warstwy górnej, wytrącono kwasem solnym 18 g wolnych estrów jedno- i dwupodstawionych.

Przykład II. 500 g surowego fosforanu o-trójkrezylu mieszano w ciągu 2 godzin z 500 cm³ 13%-owego roztworu sody w temperaturze 50°C. Po zatrzymaniu mieszaniny wytworzyły się 2 warstwy, z których górna stanowiła fosforan o-trójkrezylu zanieczyszczony krezolem i dolna — roztwór soli sodowych kwaśnych jedno- i dwupodstawionych estrów i sody. Górną warstwę poddano dalszemu oczyszczaniu według znanych sposobów, a dolną stężono pod próżnią aż do 23%-owej zawartości sody. Po ostygnięciu roztworu do temperatury około 40°C wytworzyły się dwie warstwy, z których oddzielono górną warstwę soli sodowych jedno- i dwupodstawionych estrów w ilości 25 g. Dolnej warstwy roztworu sody użyto ponownie do oczyszczania surowego fosforanu trójkrezylu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania surowego fosforanu trójfenyłu, trójkrezylu lub ich mieszaniny otrzymywanych przez estyfikację fenolu lub krezolu za pomocą tlenochloru fosforu, znamienny tym, że wymienione surowe fosforany traktuje się wodnym roztworem sody lub kwaśnego węglanu sodu, korzystnie w temperaturze podwyższonej.
2. Sposób według zastr. 1, znamienny tym, że w celu usunięcia produktów hydrolizy jedno- i dwupodstawionych estrów używa się 18%-owych roztworów sody lub o stężeniu niższym.

Główny Instytut Chemii
Przemysłowej

Aleksander Piłc

Irena Zaborowska

Zastępca: Inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy