

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

75951

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.12.1972 (P. 159440)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1973

Opis patentowy opublikowano: 17.04.1975

Kl. 39b⁵,33/16

MKP C08g 33/16

Twórcy wynalazku: Władysław Walczyk, Zbigniew Jedliński, Krystyna Brandt, Barbara Haszczyk

Uprawniony z patentu tymczasowego: Polska Akademia Nauk Centrum Badań Naukowych Zakład Polimerów Zabrze (Polska)

Sposób otrzymywania wielohydroksylowych polimerów fosfazenowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wielohydroksylowych polimerów fosfazenowych w reakcji polikondensacji związków chlorofosfazenowych z wielohydroksylowymi związkami alifatycznymi i aromatycznymi w obecności czynników alkalicznych.

Znane sposoby otrzymywania polimerów fosfazenowych polegają na działaniu cyklicznymi i liniowymi związkami chlorofosfazenowymi, $[N = PCl_2]_n$, $n \geq 3$, na wielohydroksylowe związki alifatyczne i aromatyczne w obecności czynników alkalicznych wiążących chlorowodor wydzielający się w reakcji polikondensacji, przykładowo w obecności metali alkalicznych i ich związków oraz w obecności amin organicznych (Pat. ZSRR 168 829 (1965); pat. jap. 8880 (1966); pat. holn. 6 408 119 (1965); pat. franc. 1 270 800 (1962); pat. jap. 7122,224 (1971); Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, t. 14 cz. II, str. 982, Stuttgart 1963; Encyclopedia of Polymer Science and Technology, t. 10, str. 10, str. 140 N. York 1969).

Reakcję polikondensacji związków chlorofosfazenowych z wielohydroksylowymi związkami alifatycznymi i aromatycznymi prowadzi się najczęściej przy użyciu pirydyny, węglanu sodu i wodorotlenku sodu, jako czynników usuwających chlorowodor ze środowiska reakcji.

Sposoby te charakteryzują się wieloma niżej wymienionymi niedogodnościami. Chlorowodorek pirydyny i chlorowodorki innych amin alicyklicznych,

2

alifatycznych i aromatycznych, zarówno rozpuszczalne, częściowo rozpuszczalne względnie całkowicie nierozpuszczalne w środowisku reakcji polikondensacji związków chlorofosfazenowych z wielohydroksylowymi związkami alifatycznymi lub aromatycznymi, są trudno usuwalne ze środowiska reakcji polikondensacji ze względu na postać krystaliczną chlorowodorków amin w osadach wytrącających się w środowisku reakcji polikondensacji lub ze względu na niekorzystne współczynniki podziału chlorowodorków amin między ciekłą fazą poreakcyjną a ciekłą fazą rozpuszczalnika, przykładowo wodą, przy pomocy której ekstrahuje się chlorowodorki amin z mieszaniny poreakcyjnej. Ponadto sposób stosowania amin organicznych jako akceptorów chlorowodoru w reakcji polikondensacji związków chlorofosfazenowych ze związkami wielohydroksylowymi wiąże się z koniecznością żmudnych operacji regeneracji toksycznych amin z ich chlorowodorków w przypadkach stosowania tego sposobu w skali produkcyjnej. Reakcja polikondensacji związków chlorofosfazenowych ze związkami wielohydroksylowymi w obecności metali alkalicznych i ich związków przebiega w środowisku niejednorodnym, w układach dyfuzyjnych, gdyż te akceptory chlorowodoru i ich roztwory wodne są na ogół nierozpuszczalne w organicznych środowiskach reakcji polikondensacji. Z tego względu czas reakcji polikondensacji znacznie się wydłuża, zwiększają się także możliwości zachodze-

nia skomplikowanych reakcji ubocznych. Reakcje uboczne zachodzą zwłaszcza w przypadkach stosowania wodnych roztworów związków metali alkalicznych względnie w przypadkach wydzielania się wody reakcyjnej w reakcji chlorowodoru ze związkami metali alkalicznych, gdyż zwiększa się wtedy możliwość hydrolizy chlorowego podstawnika w związkach chlorofosfazenowych. Z powodu częstotowego zachodzenia reakcji ubocznych, mieszaniny poreakcyjne często są w formie mniej lub bardziej trwałych emulsji, zaś po żmudnym oddzieleniu chlorków metali alkalicznych i nadmiaru związków metali alkalicznych, wody oraz rozpuszczalników organicznych, otrzymuje się zwykle produkty polikondensacji o liczbie kwasowej powyżej 20, wymagające przeprowadzenia dodatkowych operacji mających na celu obniżenie liczby kwasowej produktów.

Celem wynalazku jest usunięcie tych wielu niedogodności w prowadzeniu procesu polikondensacji i zmniejszenie możliwości zachodzenia niepożądanych reakcji ubocznych w takim stopniu, żeby produkty polikondensacji nadawały się do wielu celów technicznych bez konieczności stosowania dodatkowych operacji modyfikujących te produkty.

Stwierdzono, że cel ten uzyskuje się, jeżeli proces polikondensacji związków chlorofosfazenowych ze związkami wielohydroksylowymi prowadzi się w obecności amoniaku jako akceptora chlorowodoru w środowisku niewodnym, zapewniającym tworzenie się jednofazowego roztworu substratów reakcji polikondensacji. Reakcja polikondensacji związków chlorofosfazenowych z wielohydroksylowymi związkami aromatycznymi i alifatycznymi prowadzona sposobem według wynalazku przebiega szybko i z dużą wydajnością ponad 90%, przy czym jest to nieoczekiwane, gdyż należałoby się spodziewać, że w przypadku stosowania amoniaku jako akceptora chlorowodoru raczej powinna dominować reakcja związków chlorofosfazenowych z amoniakiem prowadząca do tworzenia się fosamidów i aminofosfazenów. Okazało się jednak, że szybkość tej reakcji jest znacznie mniejsza od reakcji głównej.

Korzystniejszy przebieg procesu polikondensacji z zastosowaniem amoniaku jako akceptora chlorowodoru wynika stąd, że amoniak jest rozpuszczalny w środowisku procesu i wraz z substratami reakcji polikondensacji tworzy układ jednofazowy, wskutek czego reakcja amoniaku z chlorowodorem wydzielającym się w reakcji polikondensacji przebiega szybko wobec braku oporów dyfuzji, co wpływa korzystnie na szybkość przebiegu reakcji polikondensacji jako reakcji głównej. Nieobecność wody w układzie reakcyjnym oraz zwiększona szybkość reakcji związków chlorofosfazenowych ze związkami wielohydroksylowymi wskutek usuwania chlorowodoru in statu nascendi sprawiają, że szybkość reakcji niepożądanych reakcji ubocznych jest znacznie mniejsza niż szybkość reakcji polikondensacji. Tym samym w środowisku procesu powstają z dużą wydajnością produkty polikondensacji, które po wyodrębnieniu nadają się wprost jako półprodukty do wielu celów przetwórczych. Powstający chlorek amonu wytrąca się w środo-

wisku reakcji, zwłaszcza w środowisku zawierającym rozpuszczalnik organiczny i może być łatwo oddzielany od środowiska poreakcyjnego znanymi sposobami, przykładowo przez ekstrakcję wodą wskutek korzystnych współczynników podziału chlorku amonu między wodą a ciekłą fazą poreakcyjną w środowisku polikondensacji. Wynikłe korzyści z prowadzenia procesu polikondensacji według wynalazku sprawiają, że proces ten można łatwo i w prosty sposób przeprowadzać w zwiększonej skali, przykładowo w skali produkcyjnej. Powstały w reakcji polikondensacji chlorek amonu można zawracać jako substrat do reakcji syntezy związków chlorofosfazenowych przeprowadzonej znanymi metodami.

Według wynalazku do roztworu wielohydroksylowego związku alifatycznego lub aromatycznego w rozpuszczalniku organicznym wprowadza się w temperaturach nie wyższych niż 80°C roztwór związków chlorofosfazenowych $[N = PCl_2]_n$, $n \geq 3$, cyklicznych lub liniowych, względnie mieszaninę cyklicznych i liniowych związków chlorofosfazenowych w rozpuszczalniku organicznym. Równocześnie z wprowadzeniem roztworu związków chlorofosfazenowych do niewodnego środowiska reakcji w zakresie pH 2—7 wprowadza się gazowy amoniak; w środowisku reakcji wytrąca się chlorek amonu. Szybkość wprowadzania substratów ograniczona jest jedynie względami aparaturowymi. Po zakończeniu dozowania roztworu związków chlorofosfazenowych, podnosi się z wolna pH mieszaniny reakcyjnej do powyżej 7 przez doprowadzanie niewielkich ilości gazowego amoniaku do mieszaniny reakcyjnej. Okres utrzymywania pH mieszaniny reakcyjnej powyżej 7, lecz nie wyżej niż 9, jest dłuższy w przypadku wprowadzenia cyklicznych związków chlorofosfazenowych do mieszaniny reakcyjnej i może sięgać 4 godzin przy temperaturze 30°C; okres ten jest krótszy w przypadku stosowania liniowych związków chlorofosfazenowych i może wynosić 3 godziny przy temperaturze 20°C środowiska reakcyjnego. Po przeprowadzeniu reakcji polikondensacji oddziela się krystaliczny osad chlorku amonu od środowiska poreakcyjnego znanymi sposobami, ze środowiska poreakcyjnego oddestylowuje się rozpuszczalniki organiczne i substancje lotne, korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się z wydajnością powyżej 92% wielohydroksylowe polimery fosfazenowe o liczbie kwasowej poniżej 5, zawierające fosfor, azot a także chlor w przypadku stosowania jako substratów alifatycznych i/lub aromatycznych związków wielohydroksylowych zawierających chlor. Wielohydroksylowe oligomery fosfazenowe otrzymane według wynalazku można stosować jako półprodukt do wytwarzania poliuretanowych samogasnących i natychmiast samogasnących pianek sztywnych i półsztywnych, samogasnących i niepalnych, elastomerów poliuretanowych, elastycznych, chemoodpornych i samogasnących folii i powłok poliuretanowych oraz żywic poliestrowych do samogasnących i niepalnych tworzyw poliestrowych.

Przykład I. 100 g niskocząsteczkowej żywicy fenolowo-formaldehidowej modyfikowanej tlenkiem etylenu, o średnim ciężarze cząsteczkowym 675,

o liczbie hydroksylowej 250 i o lepkości 5740 cP w 25°C, rozpuszcza się w 400 ml chlorku metylenu i podczas mieszania do roztworu żywicy wprowadza się równocześnie gazowy amoniak oraz 56,6 g (47 ml) roztworu mieszaniny chlorofosfazenów liniowych (85%) i cyklicznych (15%), $[N = PCl_2]_n$, $n \geq 3$, w chlorobenzenie, przy czym roztwór ten zawiera 4,6% wagowych fosforu. Szybkości dodawania roztworu tak się reguluje aby utrzymać pH środowiska reakcji w zakresie 4—7 oraz temperatura nie przekraczała 20°C. Po wprowadzeniu roztworu związków chlorofosfagenowych mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze przez 3 godziny w temperaturze otoczenia i wprowadza się niewielką ilość gazowego NH_3 celem powolnego, stopniowego podniesienia pH mieszaniny reakcyjnej powyżej 7. Z mieszaniny poreakcyjnej usuwa się chlorek amonu przez przemycie 400 ml wody. Wodny roztwór chlorku amonu z przemycia mieszaniny poreakcyjnej, w ilości 396 g zawiera 0,2 g fosforu. Po przemyciu mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje się z niej rozpuszczalniki oraz substancje lotne, początkowo pod ciśnieniem atmosferycznym, w końcu pod ciśnieniem 1,5 mm słupa Hg, w łaźni wodnej, w wyparce obrotowej. Otrzymuje się 100,5 g mieszaniny wielohydroksylowych polimerów aryloalkoksyfosfazenowych o liczbie hydroksylowej 168, o liczbie kwasowej 1,1 i o lepkości 14 100 cP w 25°C, zawierającej 2,23% P, 1,05% N.

Przykład II. 100 g trójhdroksylowego polieteru będącego produktem poliaddycji gliceryny z epichlorohydryną, o średnim ciężarze cząsteczkowym 300, o liczbie hydroksylowej 560 i o lepkości 4300 cP w 25°C, rozpuszcza się w 500 ml chlorku metylenu. Do tego roztworu polieteru podczas mieszania wprowadza się równocześnie gazowy NH_3 oraz 112,3 g (93 ml) roztworu mieszaniny chlorofosfazenów liniowych (85%) i cyklicznych (15%), $[N = PCl_2]_n$, $n \geq 3$, w chlorobenzenie, zawierającego 4,6% wagowych fosforu, z szybkością pozwalającą na utrzymanie pH środowiska reakcji w zakresie 3—6 oraz temperatury nie przekraczającej 20°C. Po wprowadzeniu roztworu związków chlorofosfazenowych mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze przez 3 godziny w temperaturze otoczenia i wprowadza się niewielką ilość gazowego NH_3 celem powolnego, stopniowego podniesienia pH mieszaniny reakcyjnej powyżej 7. Z mieszaniny poreakcyjnej usuwa się chlorek amonu przez odsączenie w komorze zamkniętej. Osad chlorku amonu przemywa się 50 ml chlorku metylenu oraz, trzykrotnie porcjami po 50 ml acetonu. Przesącz z przemycia osadu dołącza się do głównego przesączu. Z przesączu oddestylowuje się rozpuszczalniki i substancje lotne, początkowo pod ciśnieniem atmosferycznym, a następnie pod ciśnieniem 1 mm słupa Hg, z łaźni wodnej w wyparce obrotowej. Otrzymuje się 98,5 g mieszaniny wielohydroksylowych polimerów alkoksifosfazenowych o liczbie hydroksylowej 330, o liczbie kwasowej 1,9 i o lepkości 8200 cP w 25°C, zawierającej 4,9% P, 2,1% N, 22,2% Cl.

Przykład III. 100 g niskocząsteczkowej żywicy fenolowo-formaldehidowej modyfikowanej tlenkiem etylenu, o średnim ciężarze cząsteczkowym 765, o liczbie hydroksylowej 220 i o lepkości

8000 cP w 25°C, rozpuszcza się w 600 ml chlorku metylenu. Podczas mieszania do roztworu żywicy wprowadza się równocześnie gazowy NH_3 oraz 84,6 g (70 ml) roztworu mieszaniny chlorofosfazenów liniowych (90%) i cyklicznych (10%), $[N = PCl_2]_n$, $n \geq 3$, w chlorobenzenie, zawierającego 4,8% wagowych fosforu, z szybkością pozwalającą na utrzymanie pH środowiska reakcji w zakresie 4—7 oraz temperatury nie przekraczającej 10°C. Po wprowadzeniu roztworu związków chlorofosfazenowych mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze w ciągu 3 godzin w temperaturze otoczenia i wprowadza się niewielką ilość gazowego NH_3 celem powolnego stopniowego podniesienia pH mieszaniny reakcyjnej powyżej 7. Z mieszaniny reakcyjnej usuwa się chlorek amonu przez przemycie 400 ml wody. Wodny roztwór chlorku amonu z przemycia mieszaniny poreakcyjnej w ilości 398 g zawiera 0,3 g P. Po przemyciu mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje się z niej rozpuszczalniki oraz substancje lotne pod ciśnieniem mniejszym od ciśnienia atmosferycznego, a następnie pod ciśnieniem 0,2 mm słupa Hg, z łaźni wodnej o temperaturze nie przekraczającej 65°C, w wyparce obrotowej. Otrzymuje się 100,7 g mieszaniny wielohydroksylowych polimerów aryloalkoksyfosfazenowych o liczbie hydroksylowej 102, o liczbie kwasowej 1,2 i o lepkości 98 000 cP w 25°C, zawierającej 3,8% P, 1,8% N.

Przykład IV. 100 g polieteru będącego produktem poliaddycji gliceryny z tlenkiem propylenu, o średnim ciężarze cząsteczkowym 430, o liczbie hydroksylowej 390 i o lepkości 490 cP w 25°C rozpuszcza się w 600 ml chlorobenzenu. Podczas mieszania do roztworu żywicy wprowadza się równocześnie gazowy NH_3 oraz 66,4 g roztworu liniowych związków chlorofosfazenowych $[N = PCl_2]_n$, $n \geq 10$, w chlorobenzenie, zawierającego 11% wagowych fosforu, z szybkością pozwalającą na utrzymanie pH środowiska reakcji w zakresie 4—7 oraz temperatury nie przekraczającej 15°C. Po wprowadzeniu roztworu liniowych związków chlorofosfazenowych mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze w ciągu 1 godziny w temperaturze otoczenia i wprowadza się niewielką ilość gazowego NH_3 celem powolnego, stopniowego podniesienia pH mieszaniny reakcyjnej powyżej 7. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się przez 2 godziny w temperaturze nie przekraczającej 80°C, po ochłodzeniu jej wprowadza się w razie potrzeby niewielką ilość gazowego NH_3 celem podniesienia pH mieszaniny reakcyjnej do 7,5. Z mieszaniny reakcyjnej usuwa się chlorek amonu przez odsączenie roztworu pod zmniejszonym ciśnieniem, osad NH_4Cl przemywa się dwukrotnie porcjami po 50 ml chlorobenzenu. Przesącz z przemycia osadu dołącza się do głównego przesączu. Z przesączu oddestylowuje się rozpuszczalniki i substancje lotne, początkowo pod ciśnieniem atmosferycznym, w końcu pod ciśnieniem 1 mm słupa Hg, z łaźni wodnej w wyparce obrotowej. Otrzymuje się 105 g wielohydroksylowych polimerów alkoksifosfazenowych o liczbie hydroksylowej 125, o liczbie kwasowej 1,9 i o lepkości 6950 cP w 25°C, zawierających 6,5% P, 3% N.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania wielohydroksylowych polimerów fosfazenowych w reakcji polikondensacji związków chlorofosfazenowych z wielohydroksylowymi związkami alifatycznymi i aromatycznymi w obecności alkalicznego akceptora chloro-

wodoru, **znamienny tym**, że reakcję polikondensacji prowadzi się w obecności amoniaku w środowisku niewodnym zapewniającym utworzenie się jednofazowego roztworu reakcyjnego.

5 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję polikondensacji prowadzi się korzystnie w środowisku reakcji o pH nie wyższym niż 9 i w temperaturze poniżej 80°C.