



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.12.75 (P. 186228)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 15.08.77

Opis patentowy opublikowano: 20.11.1981

Int. Cl.² C07F 9/12

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Krzysztof Rudnicki, Zofia Kubica, Sylwester Chybowski, Jadwiga Weber, Grzegorz Herzog, Norbert Trusz, Renata Parusel

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-chownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania fosforanów (alkilo) arylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania fosforanów (alkilo)arylowych stosowanych jako dodatki do benzyn i paliw, plastyfikatory i związki zmniejszające palność w przetwórstwie tworzyw sztucznych oraz jako niepalne płyny hydrauliczne, lub też jako dodatki do płynów hydraulicznych i smarów oraz do apretur w przemyśle włókienniczym.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania fosforanów (alkilo)arylowych, np. dwufenylofenylofosforanu, polegały na reakcji dwuarylochlorofosforanu z alkoholem. Proces prowadzi się w mieszaninie inertnych rozpuszczalników alifatyczno-aromatycznych głównie mieszanin węglowodorów alifatycznych zawierających 5–10 atomów węgla i węglowodorów aromatycznych takich jak benzen, toluen, ksylen lub ich mieszanin, w temperaturze refluksu rozpuszczalnika co pozwala na odbiór wydzielającego się w czasie reakcji chlorowodoru. Po oddestylowaniu azeotropu rozpuszczalnik — nadmiar alkoholu i HCl produkt myje się rozpuszczalnikiem, np. benzenem, wodą i roztworem węgla sodu, po czym destyluje przy próżni rzędu (1,05–1,3) · 10 N/m² w temperaturze 324–373°K.

Podany w opisie patentowym Francji nr 2.020.403 sposób otrzymywania fosforanów (alkilo)arylowych polega na mieszanii dwuarylochlorofosforanu z alkoholem, np. toluenem w rozpuszczalniku inertnym w temperaturze 263–333°K, przy czym wskazane

2

jest użycie nadmiaru alkoholu rzędu 100–200% i utrzymanie temperatur 273°K.

Według opisu patentowego Francji nr 2.020.404 proces otrzymywania fosforanów (alkilo)arylowych 5 polega również na reakcji roztworu dwuarylochlorofosforanu w inertnym rozpuszczalniku, do którego w temperaturze refluksu dodaje się porcjami alkohol w nadmiarze do 20%. Powstający jako produkt uboczny HCl jest odprowadzany, a produkt myje się alkaliami (Na, NaHCO₃, Na₂CO₃, CaO) 10 w rozpuszczalniku i destyluje pod wysoką próżnią.

Niedogodnością opisanych sposobów otrzymywania fosforanów (alkilo)arylowych jest bardzo długi 15 czas syntezy rzędu 12–13 h, stosowanie dużych ilości rozpuszczalników co zmusza do ich regeneracji, przez zubożenie i redestylację i pociąga za sobą straty, a tym samym podnosi koszty produkcji i stwarza duże zagrożenie pożarowe. Również odbiór wydzielającego się HCl przy pomocy 20 parującego rozpuszczalnika bardzo obniża jakość otrzymanego ewentualnie kwasu solnego.

Według opisu patentowego PRL nr 76821 proces otrzymywania fosforanów arylo(alkilowych) polega 25 na estryfikacji chloroarylofosforanów alkoholem alifatycznym zawierającym 6–12 atomów węgla pod zmniejszonym ciśnieniem wynoszącym (2,66–13,3 · 10³ N/m² w temperaturze 313–393°K w czasie 1–10 h w obecności 0,08–2,0 części wagowych me- 30 talicznego magnezu.

Po zakończeniu reakcji regeneruje się nieprereagowany alkohol alifatyczny z mieszaniny reakcyjnej na drodze destylacji próżniowej z przegrzaną parą wodną pod ciśnieniem (2,66—7,98) · 10³ N/m². W publikacji „Fosforoorganiczne środki pomocnicze stosowane w przetwórstwie tworzyw sztucznych”, Wrocław 1975 wydanej jako prace naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych nr 17 str. 23—26, opisano sposób otrzymywania fosforanów (alkilo) fenylo-
wych przez estryfikację fenylochlorofosforanów alkoholami alifatycznymi, jak również przedstawiono badania dotyczące otrzymywania fenylochlorofosforanów.

Fenylochlorofosforany otrzymuje się przez działanie na POCl₃ fenolem przy stosunku molowym 1:0,9—1,8 w obecności 0,2—0,5% metalicznego magnezu jako katalizatora w czasie 4 h w zakresie temperatur 343—463°K wkraplając fenol do POCl₃ w czasie 1 h. W wyniku tej reakcji otrzymuje się mieszaninę zawierającą w zależności od ilości użytego fenolu od 80—82% fenyłodwuchlorofosforanu lub 78—80% dwufenylochlorofosforanu, które wyodrębnia się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem 0,7 · 10³ N/m² w zakresie temperatur 373—383°K odbierając frakcję fenyłodwuchlorofosforanu. Natomiast w zakresie temperatur 428—433°K wyodrębnia się frakcję dwufenylochlorofosforanu. Jest to pierwszy wyraźnie wyodrębniony etap syntezy.

Tak otrzymane fenylochlorofosforany poddaje się działaniu alkoholu alifatycznego zawierającego 6—16 atomów węgla w temperaturze 353—363°K w obecności katalizatora w ilości 0,2—0,5% wagowych w stosunku do półproduktu fosforanowego. Stosuje się alkohol alifatyczny w 5% nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznej w czasie 2 h—7 h przy ciśnieniu obniżonym do 13,3 · 10³ N/m².

W wyniku tak prowadzonego II etapu procesu estryfikacji otrzymuje się (alkilo)fenylofosforan z wydajnością 94—98%, co przy wydajności I etapu syntezy, tj. otrzymywania fenylochlorofosforanu z wydajnością 78—82% daje sumaryczną wydajność procesu 73—80% bez uwzględnienia strat powstałych w procesie oczyszczania produktu.

Z przedstawionego stanu techniki wynika, że proces otrzymywania fosforanów (alkilo)fenylo-
wych jest wieloetapowy tzn. synteza fenylochlorofosforanów, wyodrębnianie półproduktu przez destylację frakcjonowaną, a następnie synteza (alkilo) fenylofosforanu w wyniku reakcji estryfikacji arylochlorofosforanu z alkoholem alifatycznym. Widać stąd, że właściwym czynnikiem fosforyzującym są arylochlorofosforany, związki bardzo reaktywne i nietrwałe, stosowanie których prowadzi do powstawania produktów ubocznych z zasadniczym procesie otrzymywania fosforanów(alkilo)arylowych.

Istotą wynalazku jest sposób jednoetapowego otrzymywania fosforanów (alkilo)arylowych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, gdzie R oznacza wodór, rodnik alkilowy zawierający 1—16 atomów węgla lub izoalkilowy zawierający od 3—16 atomów węgla, R₁ oznacza rodnik alkilowy zawierający od 1—16 atomów węgla lub izoalkilowy zawierający 3—16 atomów węgla, n jest

liczbą całkowitą wynoszącą 0—3, y — oznacza liczbę całkowitą równą 1 lub 2, przez bezpośrednią estryfikację tlenohalogenków fosforu związkami fenolowymi oraz alkoholami w obecności katalizatora.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że prowadzenie procesu otrzymywania (alkilo)arylofosforanów w jednym etapie, to znaczy bez wyodrębniania arylochlorofosforanu, związku bardzo nietrwałego i reaktywnego, jedynie wstrzymując jego rozkład przez obniżenie temperatury, czyli przy użyciu jako czynnika fosforyzującego POX₃, pozwala znacznie zmniejszyć produkty uboczne, dzięki czemu zwiększono wydajność procesu do 85—90% (według znanych metod 73—80%), a więc istotą przedmiotowego wynalazku jest sposób jednoetapowego otrzymywania (alkilo)arylofosforanów przez bezpośrednią estryfikację tlenohalogenków fosforu związkami fenolowymi i alkoholami alifatycznymi.

Stosowany katalizator w postaci metalu sproszkowanego grupy II lub III lub VIII układu okresowego pierwiastków lub ich mieszanin korzystnie magnezu, wapnia, glinu lub żelaza wprowadza się w temperaturze 293—413°K w ilości 0,05—2% wagowych w stosunku do związku fenolowego, do mieszaniny tlenohalogenków fosforu takich jak POCl₃, POBr₃, POJ₃ ze związkami fenolowymi takimi jak fenol, frakcja ksylenowa i alkilofenole użyte pojedynczo lub w mieszaninie. Związek fenolowy stosuje się w ilości od 1 do 2 moli na 1 mol tlenohalogenku. Kończącą estryfikację bez wyodrębniania powstałych arylochlorofosforanów prowadzi się działając alkoholem alifatycznym, zawierającym od 1—16 atomów węgla korzystnie zawierającym od 1—12 atomów węgla lub izoalkilowym o zawartości 3—16 atomów węgla stosując 1—2,1 mola alkoholu na 1 mol tlenohalogenku w temperaturze 273—433°K.

Proces estryfikacji przebiega w obecności suchego gazu inertnego lub powietrza pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu (1,33—66,5) · 10³ N/m². Otrzymany (alkilo)arylofosforan myje się mieszaniną wody z amoniakiem i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Proces otrzymywania fosforanów (alkilo)arylowych można również prowadzić przez wprowadzenie tlenohalogenków fosforu do mieszaniny związku fenolowego ze sproszkowanymi metalami II lub III lub VIII grupy układu okresowego pierwiastków korzystnie magnezem, wapniem, glinem lub żelazem. Takie prowadzenie procesu ma ogromne znaczenie w przemysłowym sposobie otrzymywania (alkilo)arylofosforanów gdyż znacznie poprawia warunki bhp. Dozowanie POCl₃ do mieszaniny reakcyjnej nie stwarza niebezpieczeństwa zbyt gwałtownego przebiegu procesu przy określonej szybkości dozowania. Poza tym uzyskuje się równomierne wydzielanie się gazowego HCl w czasie co pozwala na prowadzenie procesu absorpcji HCl do kwasu solnego bez zakłóceń.

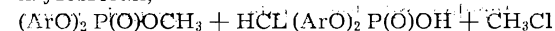
Okazało się także, że dobre rezultaty uzyskuje się regulując szybkość reakcji estryfikacji mieszaniny tlenohalogenków fosforu, związku fenolowego i katalizatora, powolnym wzrostem temperatury w określonym czasie prowadząc proces tak by tem-

temperatura początkowa była nie wyższa niż 293°K, a temperatura końcowa nie wyższa niż 413°K.

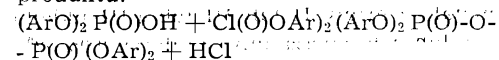
Sposób według wynalazku w stosunku do znanych procesów które są procesami wieloetapowymi jest procesem jednoetapowym, nie wyodrębnia się produktu pośredniego to jest arylochlorofosforanów, czyli jest procesem polegającym na bezpośredniej estryfikacji POX₃ związkami fenolowymi i alkoholami alifatycznymi w odróżnieniu stosowania według znanych procesów jako czynnika fosforyzującego arylochlorofosforanów, półproduktów wyodrębnionych w I etapie znanego procesu wieloetapowego.

Wyeliminowanie wieloetapowości procesu, czyli wydzielenie półproduktów typu arylochlorofosforanów na drodze bardzo uciążliwej destylacji frakcyjowanej związku bardzo nietrwałego i reaktywnego i wstrzymanie jego rozkładu oraz reakcji ubocznych przez obniżenie temperatury przed końcową estryfikacją alkoholami alifatycznymi do zakresu 273—443°K, pozwoliło na zwiększenie wydajności procesu do 85—90% (według znanych metod 346—353°K).

Powstające w procesie produkty to jest dwuaryloalkilofosforany, szczególnie niskich alkoholi, na przykład dwufenylometrylofosforan, bardzo łatwo reagują z resztkami HCl, tworząc dwuarylohydroksyfosforan,



Dwuarylohydroksyfosforany wchodzi w reakcję z powstającym jako produkt pośredni dwuarylochlorofosforanem dając związki o wiązaniach P—O—P, których praktycznie nie można usunąć, co ma wpływ na obniżenie wydajności i jakości produktu:



Reakcja pomiędzy powstającym produktem a HCl jest bardzo trudna do kontrolowania, zachodzi nawet w niskich temperaturach rzędu 273°K i jedynym zabezpieczeniem jest prawie całkowity odbiór HCl, obniżenie temperatury i natychmiastowa końcowa estryfikacja alkoholem alifatycznym, na co pozwala prowadzenie procesu sposobem według wynalazku. Natomiast wieloetapowość procesu, na co składają się procesy syntezy i wyodrębnienie półproduktów typu arylochlorofosforanów przy wysokich temperaturach i próżni według znanych metod, powodują że powyższe reakcje zachodzą, co ma wpływ na obniżenie wydajności i jakości produkcji.

Również w stosunku do znanych metod zmienne zostały zakresy stosowania takich parametrów jak:

- temperatura 0—170°C (według znanych metod 20—190°C)
- ciśnienie 10—500 mmHg (według znanych metod 20—100 mmHg)
- stężenie katalizatora 0,05—2% wag. (według znanych metod 0,08—2% wag.).

Przykład I. Do reaktora szklanego o pojemności 2 · 10⁻³ m³ zaopatrzonego w płaszczy grzewczo-chłodzący, chłodnicę zwrotną, mieszanio, termometr, dozownik, rurę wężową z doprowadzeniem

gazu inertnego, manometr oraz połączonego z układem próżniowym poprzez chłodnicę zwrotną i absorber HCl wprowadza się mieszaninę składającą się z 48,3 części wagowych fenolu (8 moli), 39,4 części wagowych POCl₃ (4 mole) i 0,15 części wagowych (0,3%) sproszkowanego metalicznego magnezu i podnosi temperaturę do 273—413°K stosując przepływ przez mieszaninę reakcyjną osuszonego N₂ i obniżając ciśnienie do 13,3 · 10³ N/m² w ciągu 4 h. Wydzielający się HCl absorbowany jest w szklanym absorberze dając kwas solny. Następnie obniża się temperaturę do 273°K i wprowadza w ciągu 1 h 12,15 części wagowych (4,1) mola alkoholu etylowego i podnosi temperaturę do 303°K stosując barbotaż N₂ i obniżając ciśnienie do 13,3 · 10³ N/m² w czasie 3 h—4 h². Otrzymuje się (dwufenylo)etylofosforan, który oczyszcza się przez mycie wodą i 25% wodą amoniakalną i odwadnia pod obniżonym ciśnieniem otrzymując 60,23 części wagowych produktu (86% wydajności) o własnościach:

$$\text{gęstość } d_{25^\circ\text{C}} = 1,201 \cdot 10^{-3} \text{ kg/cm}^3$$

$$\text{lepkość } \eta_{25^\circ\text{C}} = 0,015 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Przykład II. Do reaktora o budowie jak w przykładzie I wprowadza się mieszaninę składającą się z 44,9 części wagowej fenolu (2 mole) i 0,2 części wagowe (0,5%) metalicznego glinu i wprowadza w temperaturze 313—363°K 36,5 części wagowe (1 mol) POCl₃ w ciągu 1 h podnosząc temperaturę do 413°K, stosując przepływ N₂ i obniżając ciśnienie do 10,6 · 10³ N/m² w ciągu 3 h. Obniża się temperaturę do 278—308°K wprowadza 18,4 części wagowe (1,05 mola) n-butanolu w ciągu 40 min stosując przepływ azotu i obniża ciśnienie do 13,3 · 10³ N/m² w ciągu 4 h.

Produkt myje się wodą i 25% wodą amoniakalną w temperaturze pokojowej i odwadnia pod obniżonym ciśnieniem otrzymując 60,7 części wagowe dwufenylo(butylofosforanu) 85% wydajności o własnościach:

$$\text{gęstość } d_{25^\circ\text{C}} = (1,156—1,158) \cdot 10^{-3} \text{ Kg/cm}^3$$

$$\text{lepkość } \eta_{25^\circ\text{C}} = (14,6—15,2) \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Przykład III. Do reaktora o budowie jak w przykładzie I, wprowadza się mieszaninę składającą się z 44,3 części wagowych fenolu (8 moli) i 36,1 części wagowe POCl₃ (4 mole) i produkt podnosi temperaturę (293—413°K w ciągu 4 h, wprowadza się 0,8 części wagowe (2%) sproszkowanego żelaza stosując obniżone ciśnienie rzędu 26,6 · 10³ N/m² i barbotaż N₂. Obniża się temperaturę do 278—313°K i wprowadza zawartość reaktora do następnego reaktora zawierającego 18,8 części wagowych butanolu (4,35 mola) w ciągu 35 min utrzymując temperaturę do 283°K a następnie w ciągu 4 h podnosi się temperaturę do 298°K stosując przepływ azotu i obniżone ciśnienie rzędu 10,6 · 10³ N/m². Produkt myje się wodą i wodą amoniakalną 25%. Odwadnia pod obniżonym ciśnieniem otrzymując 62,5 części wagowe (dwufenylo)butylofosforanu (85% wydajności) o własnościach:

$$\text{gęstość } d_{25^\circ\text{C}} = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ kg/cm}^3$$

$$\text{lepkość } \eta_{25^\circ\text{C}} = 14,85 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Przykład IV. Do reaktora o budowie jak w przykładzie I wprowadza się mieszaninę składającą się z 39,7 części wagowe fenolu (8 moli) 32,4 części wagowe (4 mole) POCl₃, 0,02 części wa-

gowe (0,05%) metalicznego wapnia i w ciągu 4 h, podnosi temperaturę 293—413°K stosując barbotaż azotu i obniżone ciśnienie $13,3 \cdot 10^3$ N/m² następnie obniża się temperaturę do 353°K i wprowadza 27,88 części wagowe n-oktanolu w czasie 30 min. Proces prowadzi się w temperaturze 353—368°K stosując barbotaż azotu i obniżone ciśnienie $1,3 \cdot 10^3$ N/m² w czasie 4 h. Produkt myje się wodą i 25% wodą amoniakalną i destyluje do temperatury 373°K przy ciśnieniu $1,6 \cdot 10^3$ N/m². Otrzymuje się 69,2 części wagowe (dwufenylo)oktylofosforanu (90% wydajności) o własnościach:

$$d_{25^\circ\text{C}} = 1,084 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^3$$

$$\eta_{25^\circ\text{C}} = 17,5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Przykład V. Do reaktora o budowie jak w przykładzie I wprowadza się 14,4 części wagowe fenolu (1 mol), 43,86 części wagowych POBr₃ (1 mol) i 0,04 części wagowe (0,3 l) metalicznego magnezu, miesza i w ciągu 3 h—4 h podnosi się temperaturę do 333—393°K stosując barbotaż azotu i obniża ciśnienie rzędu $13,3—66,5 \cdot 10^3$ N/m², następnie obniża się temperaturę do 343°K i wprowadza się mieszaninę alkoholu n-oktylowego i 2-etyloheksylowego w stosunku 1:1, w ilości 47,7 części wagowych w czasie 0,5 h—1 h. Proces prowadzi się w temperaturze 343—365°K stosując barbotaż azotu i obniżone ciśnienie $1,33—6,65 \cdot 10^3$ N/m² w czasie 4 h. Produkt myje się wodą roztworem Na₂CO₃ i NaOH do odczynu obojętnego i destyluje do 373°K przy ciśnieniu $1,6 \cdot 10^3$ N/m². Otrzymuje się 56,6 części wagowe (fenylo)oktyloizooktylofosforanu (90%) o własnościach:

$$\text{gęstość } d_{25^\circ\text{C}} = (1,000—1,010) \cdot 10^{-3} \text{ kg/cm}^3$$

$$\text{lepkość } \eta_{25^\circ\text{C}} = (13—15) \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Przykład VI. Do reaktora o budowie jak w przykładzie I wprowadza się w temperaturze 293°K mieszaninę składającą się z 16,9 części wagowych fenolu (1 mol) i 21,9 części mieszaniny alkilofenoli zawierających 1—3 atomów węgla w łańcuchu alkilowym, 27,3 części wagowych POCl₃ i 0,2 części wagowe (0,5%) metalicznego magnezu w ciągu 4 h podnosi temperaturę od 293—413°K stosując barbotaż suchego powietrza i obniżone ciśnienie rzędu $13,3 \cdot 10^3$ N/m². Następnie obniża się temperaturę do 373°K i wprowadza w ciągu 0,5 h—1 h, 33,5 części wagowe alkoholu dodecyloвого i prowadzi dalej proces do temperatury 443°K stosując przepływ inertnego gazu — N₂ i obniżone ciśnienie rzędu $13,3 \cdot 10^3$ N/m². Produkt myje się wodą i 25% wodą amoniakalną do odczynu obojętnego i destyluje pod próżnią $1,6 \cdot 10^3$ N/m² do temperatury 413°K otrzymując 72,0 części wagowe (fenylo)ksyleno/dodecylofosforanu (90%) wydajności) o własnościach:

$$\text{gęstość } d_{25^\circ\text{C}} = 1,100—1,110 \cdot 10^{-3} \text{ kg/cm}^3$$

$$\text{lepkość } \eta_{25^\circ\text{C}} = 25—27 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Przykład VII. Do reaktora o budowie jak w przykładzie I wprowadza się w temperaturze 293°K mieszaninę składającą się z 60,3 części wagowych (2 mole) nonylefenolu, 21,0 (1 mol) części wagowych POCl₃ i 0,15 części wagowe (0,25%) metalicznego magnezu i w ciągu 9 h podnosi się temperaturę od 293—413°K stosując barbotaż azotu i obniżone ciśnienie rzędu $13,3 \cdot 10^3$ N/m². Następnie obniża się temperaturę do 353°K i dodaje w ciągu

0,5 h 18,55 części wagowych (1,05 mola) oktanolu. Proces prowadzi się w temperaturze do 373°K stosując obniżone ciśnienie $1,33—13,33 \cdot 10^3$ N/m² i barbotaż azotu w czasie 4 h. Produkt myje się wodą destylowaną i wodą amoniakalną, destyluje do temperatury 373°K przy ciśnieniu $1,6 \cdot 10^3$ N/m². Otrzymuje się 76,5 części wagowych (90% wydajności) dwu(nonylofenylo)oktylofosforanu o własnościach:

$$\text{gęstość } d_{25^\circ\text{C}} = (1,048—1,050) \cdot 10^{-3} \text{ kg/cm}^3$$

$$\text{lepkość } \eta_{25^\circ\text{C}} = 70—80 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Zastrzeżenia patentowe

1 Sposób otrzymywania fosforanów (alkilo)arylowych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza wodór, rodnik alkilowy zawierający 1—16 atomów węgla lub izoalkilowy zawierający od 3—16 atomów węgla, R₁ oznacza rodnik alkilowy zawierający od 1—16 atomów węgla lub izoalkilowy zawierający 3—16 atomów węgla, n jest liczbą całkowitą wynoszącą 0—3, Y oznacza liczbę całkowitą równą 1 lub 2, przez estryfikację tlenohalogenków fosforu związkami fenolowymi oraz alkoholami alifatycznymi w obecności katalizatora metalicznego, pod zmniejszonym ciśnieniem, w obecności gazu inertnego w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że do związku fenolowego lub jego mieszaniny z innymi związkami fenolowymi korzystnie w postaci fenolu, frakcji ksylenowej, ksylenoli i alkilofenoli zawierających 1—16 atomów węgla oraz tlenohalogenków fosforu takich jak POCl₃, POBr, POJ₃ w szczególności POCl₃ w stosunku molowym 1—2 moli związku fenolowego na mol tlenohalogenku fosforu wprowadza się w temperaturze 293—413°K sproszkowane metale z grupy II lub III lub VIII układu okresowego lub ich mieszaniny w ilości 0,05—2% wagowych w stosunku do związków fenolowych, w obecności suchego gazu inertnego lub powietrza, pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu $(1,33—66,5) \cdot 10^3$ N/m² po czym po obniżeniu temperatury poddaje się działaniu alkoholem alifatycznym zawierającym od 1—16 atomów węgla lub izoalifatycznym zawierającym od 3—16 atomów węgla korzystnie zawierającym od 1—12 atomów węgla lub ich mieszaninami stosując 1—2,1 mola alkoholu na 1 mol tlenohalogenku fosforu w temperaturze 273—443°K w obecności suchego gazu inertnego pod zmniejszonym ciśnieniem $(1,33—66,5) \cdot 10^3$ N/m² po czym otrzymany (alkilo)arylofosforan myje się mieszaniną wody z amoniakiem i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem.

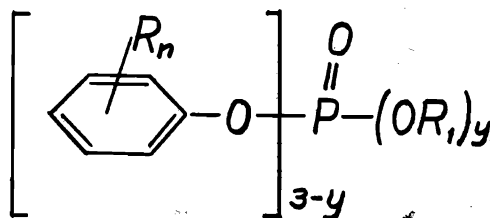
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metale II, III i VIII grupy układu okresowego stosuje się magnez, wapń, glin i żelazo.

3. Sposób otrzymywania fosforanów (alkilo)arylowych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza wodór, rodnik alkilowy zawierający 1—16 atomów węgla lub izoalkilowy zawierający od 3—16 atomów węgla, R₁ oznacza rodnik alkilowy zawierający od 1—16 atomów węgla lub izoalkilowy zawierający 3—16 atomów węgla, n jest liczbą całkowitą wynoszącą 0—3, Y oznacza liczbę całkowitą równą 1 lub 2, przez estryfikację tlenohalogenków fosforu związkami

fenolowymi oraz alkoholami alifatycznymi w obecności katalizatora metalicznego, pod zmniejszonym ciśnieniem, w obecności gazu inertnego w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że do związku fenolowego lub jego mieszaniny z innymi związkami fenolowymi korzystnie w postaci fenolu, frakcji ksylenolowej, ksylenoli i alkilofenoli zawierających od 1—16 atomów węgla oraz zawierającego sproszkowane metale II lub III lub VIII grupy układu okresowego pierwiastków lub ich mieszaniny w ilości 0,05—2% wagowych w stosunku do związku fenolowego wprowadza się tlenohalogenek fosforu szczególnie POCl_3 w stosunku molowym 1 mol tlenohalogenku na 1—2 moli związku fenolowego utrzymując temperaturę pomiędzy 293 do 413°K w obecności suchego gazu

inertnego lub powietrza pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu $(1,33—66,5) \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$ po czym po obniżeniu temperatury estryfikuje się alkoholem alifatycznym zawierającym 1—16 atomów węgla lub izoalifatycznym zawierającym 3—16 atomów węgla korzystnie 1—12 atomów węgla lub ich mieszaninami stosując 1—2,1 mola alkoholu na 1 mol tlenohalogenku fosforu w temperaturze 273—443°K w obecności suchego gazu inertnego lub powietrza pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu $(1,33—66,5) \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$, po czym otrzymany (alkilo)arylofosforan myje się mieszaniną wody z amoniakiem i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako metale II, III i VIII grupy układu okresowego stosuje się magnez, wapń, glin i żelazo.



WZÓR 1