



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

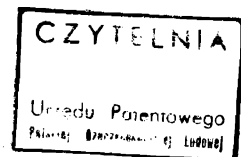
Int. Cl.<sup>3</sup> C07F 9/09

Zgłoszono: 80 01 24 (P. 221556)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 81 08 07

Opis patentowy opublikowano: 1985.10.31



**Twórcy wynalazku:** Witold Kuran, Barbara Pogorzelska-Marciniak, Jerzy Pawlicki

**Uprawniony z patentu:** Politechnika Warszawska,  
Warszawa (Polska)

## **Sposób wytwarzania nowych polioli fosforoorganicznych**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych polioli fosforoorganicznych o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza atom chloru lub bromu, A — oznacza grupę  $\beta$ -hydroksyalkilową lub  $\beta$ -hydroksy- $\gamma$ -halogenoalkilową. Poliole te znajdują szerokie zastosowanie jako reaktywne związki zmniejszające palność tworzyw poliuretanowych i poliestrowych.

Znane są ogólnie sposoby wytwarzania polioli fosforoorganicznych przy użyciu pięciotlenku fosforu. I tak w opisie patentowym RFN nr 2031 946 przedstawiono sposób wytwarzania polioli z dwiema grupami funkcyjnymi — nienasyconą i hydroksylową, polegający na fosforylowaniu 2-hydroksyetylenoakrylanów za pomocą  $P_2O_5$ . Z opisu patentowego japońskiego nr 48-197 15 (1975) znany jest sposób wytwarzania polioli fosforoorganicznych zawierających grupy hydroksylowe przez reakcję glikolu neopentylowego z pięciotlenkiem fosforu i związkami epoksydowymi lub halogenoepoksydowymi.

Sposób według wynalazku polega na reakcji dihalogenohydryny pentaerytrytu o wzorze ogólnym 2, w którym X ma wyżej podane znaczenie z pięciotlenkiem fosforu, przy stosunku molowym 1 : 0,5 w temperaturze 30–130°C w czasie 1–3 godzin, a następnie ze związkiem epoksydowym lub halogenoepoksydowym o wzorze ogólnym 3, w którym Y oznacza atom wodoru, chlorku lub bromu, przy stosunku molowym 4 : 1–10 : 1 związku epoksydowego do dihalogenohydryny pentaerytrytu, w temperaturze 25–120°C w czasie 1–5 godzin, korzystnie w rozpuszczalniku organicznym takim jak chlorobenzen. Przykładowy proces według wynalazku przedstawiony jest na schemacie. Otrzymane poliole fosforoorganiczne o wzorze ogólnym 1 mają postać gęstego syropu o lepkości 8–10 Pas/m<sup>2</sup> w temperaturze 25°C i zawartości grup hydroksylowych 180–300 mg KOH/g. Poliole fosforoorganiczne otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się wysoką zawartością fosforu i chlorowca i odznaczają się wysokim stopniem czystości, a sposób według wynalazku jest prosty do przeprowadzania.

Pianki poliuretanowe i żywice poliestrowe modyfikowane poliolami fosforoorganicznymi są niepalne i posiadają bardzo dobre własności fizykochemiczne. Efekt zmniejszenia palności uzyskuje się przez zastąpienie 5–15% wagowych podstawowego składnika polioli lub żywicy poliestrowej reaktywnymi związkami — poliolami fosforoorganicznymi, które reagują w trakcie syntezy modyfikowanego tworzywa.

Związki otrzymywane sposobem według wynalazku charakteryzują się znacznie większą zawartością chloru i bromu niż związki podane w znanym stanie techniki, co wydatnie wpływa na ich efektywność jako reaktywnych związków zmniejszających palność. W związkach otrzymywanych sposobem według wynalazku wyraźnie występuje efekt synergistyczny współdziałania chlorowca z fosforem jako czynnika wpływającego na zmniejszenie palności. Związki scharakteryzowane w opisie w znanym stanie techniki nie zawierają chlorowca lub jego ilość jest niewielka. Działanie ich jako reaktywnych związków zmniejszających palność polega więc głównie na działaniu fosforu jako czynnika zmniejszającego palność, są przez to znacznie mniej efektywne od związków otrzymanych według naszego rozwiązania.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

**Przykład I.** 261,9 g dibromohydryny pentaerytrytu rozpuszcza się w 300 ml chlorobenzenu, w temperaturze 70°C dodaje się 71 g  $P_2O_5$  — i ogrzewa się do temperatury 120°C przez 2 godziny. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury 50°C wkrapla się niewielkimi porcjami 370 g epichlorohydryny w ciągu 1,5 godziny. Reakcję prowadzi się w temperaturze 90–110°C w ciągu 2 godzin, następnie oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem chlorobenzen i nadmiar epichlorohydryny. Otrzymuje się 695 g polioliu fosforoorganicznego o liczbie hydroksylowej LOH=275 mg KOH/g, zawartość P-6%, Br-30%, Cl-12%. Otrzymany polioliol stosuje się do otrzymywania modyfikowanych pianek poliuretanowych. Zastąpienie 5–10% wag. podstawowego polioliu otrzymanym poliiolem fosforoorganicznym pozwala otrzymać pianki poliuretanowe niepalne (indeks tlenowy IO-23), przy czym własności fizykochemiczne pianki pozostają bez zmian.

**Przykład II.** 173 g dichlorohydryny pentaerytrytu rozpuszcza się w 250 ml chlorobenzenu w temperaturze 60°C, dodaje się 71 g  $P_2O_5$  i ogrzewa się do temperatury 110°C przez 2–3 godziny. Po zakończeniu reakcji oddestylowuje się chlorobenzen pod zmniejszonym ciśnieniem. W następnym etapie wkrapla się 555 g epichlorohydryny w ciągu 2 godzin i dalej prowadzi się reakcję w temperaturze 110°C–115°C w ciągu 2 godzin. Nadmiar epichlorohydryny oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 612 g polioliu fosforoorganicznego o liczbie hydroksylowej LOH-210 mg KOH/g; zawartość P-6,5%, Cl-31%. Otrzymany polioliol stosuje się do wytwarzania modyfikowanych lakierów poliestrowych. Zastąpienie 5–12% wag. składnika żywicy poliestrowej otrzymanym poliiolem fosforoorganicznym pozwala otrzymać lakiery o niezmiennych własnościach fizykochemicznych i o zmniejszonej palności.

**Przykład III.** Postępując jak w przykładzie I, stosuje się zamiast epichlorohydryny 547 g epibromohydryny. Otrzymuje się 780 g polioliu fosforoorganicznego o liczbie hydroksylowej LOH-280 mg KOH/g; zawartość P-5,1%, Br-51%.

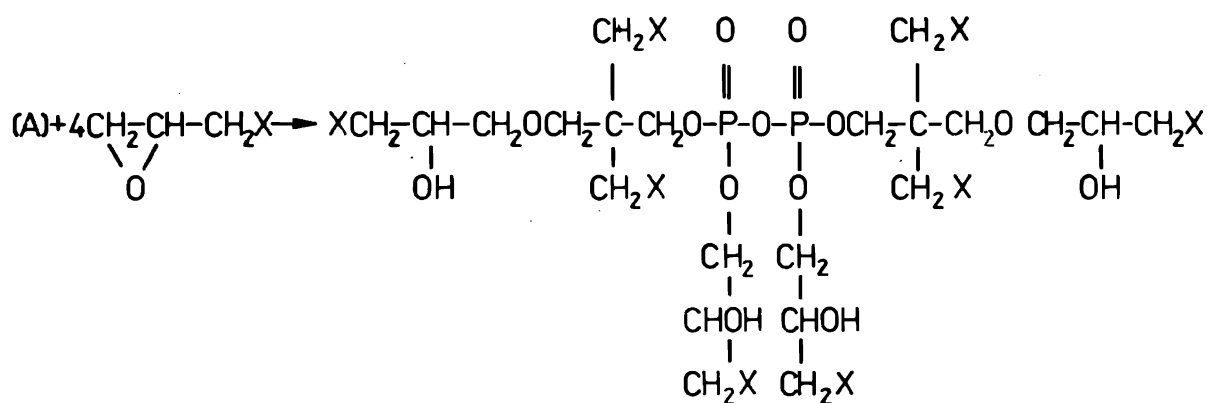
**Przykład IV.** Postępuje się jak w przykładzie II, stosując zamiast epichlorohydryny 466 g tlenku propylenu i prowadząc reakcję w temperaturze 30°C–35°C. Po oddestylowaniu nadmiaru tlenku propylenu otrzymuje się 485 g polioliu fosforoorganicznego o liczbie hydroksylowej LOH-180 mg KOH/g; zawartość P-8,6%, Cl-19,7%.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych polioli fosforoorganicznych o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza atom chloru lub bromu i A oznacza grupę  $\beta$ -hydroksyalkilową lub  $\beta$ -hydroksy- $\gamma$ -halogenoalkilową, **znamienny tym**, że dihalogenohydrynę pentaerytrytu o wzorze ogólnym 2, w którym X ma wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji z pięciotlenkiem fosforu, przy stosunku molowym 1:0,5, podczas ogrzewania w temperaturze 30–130°C, w czasie 1–3 godzin, a następnie ze związkim epoksydowym lub halogenoepoksydowym o wzorze ogólnym 3, w którym Y oznacza atom wodoru, chloru lub bromu przy stosunku molowym 4:1–10:1 związku epoksydowego do dihalogenohydryny pentaerytrytu w temperaturze 25–120°C w czasie 1–5 godzin, korzystnie w rozpuszczalniku organicznym.

$$\begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_2\text{X} & & \text{O} & & \text{O} & & \text{CH}_2\text{X} \\ & | & & || & & || & & | \\ \text{A-O-CH}_2 & -\text{C}- & \text{CH}_2\text{-O-} & \text{P-O-} & \text{P-O-} & \text{CH}_2 & -\text{C}- & \text{CH}_2\text{-O-A} \\ & | & & | & & | & & | \\ & \text{CH}_2\text{X} & & \text{O} & & \text{O} & & \text{CH}_2\text{X} \\ & & & | & & | & & \\ & & & \text{A} & & \text{A} & & \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{X} \\ | \\ \text{HOH}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{X} \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{Y} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$$
$$2\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{X})_2\text{OH} + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{X})_2\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2-\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{X})_2\text{OH}$$

(A)



## SCHEMAT