



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.06.76 (P. 190474)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.78

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1981

Int. Cl.²
C07F 9/12

Twórcy wynalazku: Krzysztof Rudnicki, Zofia Kubica, Sylwester Chybowski, Włodzimierz Podstawa, Krystyna Walczyk, Edward Skotnicki, Andrzej Siłowiecki, Stanisław Malina, Jerzy Zamarlik

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

Sposób otrzymywania trójarylofosforanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania trójarylofosforanów stosowanych w przemyśle tworzyw sztucznych jako plastyfikatory, jako płyny hydrauliczne, lub jako dodatki do płynów hydraulicznych, smarów i paliw.

Znany z opisu patentowego PRL nr 93844 sposób otrzymywania trójarylofosforanów przez estryfikację tlenohalogenków fosforu odpowiednimi związkami fenolowymi w obecności katalizatora polega na dodawaniu porcjami sproszkowanych metali II lub III lub VIII grupy układu okresowego w ilości 1—2% wag. w stosunku do związku fenolowego do uprzednio sporządzonej mieszaniny, tlenohalogenku fosforu, korzystnie tlenochloru fosforu z pojedynczą frakcją fenolową lub ich mieszanin w szczególności z frakcją ksylenoli, fenoli lub alkilofenoli zawierających od 1—12 atomów węgla w stosunku molowym 3—4 moli związku fenolowego na 1 mol tlenohalogenku fosforu. Proces prowadzi się w temperaturze 20—140°C w obecności suchego gazu inertyjnego pod zmniejszonym ciśnieniem 100—500 mm Hg w czasie 6—8 godzin.

Otrzymany surowy trójarylofosforan oczyszcza się przez mycie wodne w temperaturze 30—40°C oraz alkaliczne przy użyciu 25% wody amoniakalnej w temperaturze 20—30°C, a nieprzereagowaną pozostałość związków fenolowych usuwa się przez destylację próżniową przy próżni 10—200

2

mm Hg z przegrzaną parą wodną o temperaturze 100—130°C.

Sposób według opisu patentowego PRL nr 93844 polegający na dozowaniu katalizatora do uprzednio sporządzonej mieszaniny związku fenolowego i tlenohalogenku fosforu, pozwala na względne kontrolowanie szybkości reakcji, pozwala uzyskać produkt końcowy o sprecyzowanym składzie. Otrzymane trójarylofosforany są w 90% związkami o określonym składzie chemicznym przy wydajności reakcji estryfikacji 92—94%. Nieprzereagowana pozostałość posiada stały skład chemiczny, równowagowe ilości nieprzereagowanych fenoli i kwaśnych dwuarylofosforanów w ilości 6—8%. Usunięcie ich, które jest konieczne, powoduje obniżenie ogólnej wydajności procesu.

Powstające w produkcji dwuarylofosforany mają wpływ na obniżenie własności użytkowych produktu (obniżenie lepkości, wzrost liczby kwasowej). W publikacji „Fosforoorganiczne środki pomocnicze stosowane w przetwórstwie tworzyw sztucznych” wydanej jako Prace Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej nr 17, 1975 r., s. 3—22, zawarte są ogólne wiadomości dotyczące otrzymywania trójarylofosforanów. W wymienionej publikacji scharakteryzowano reakcję między fenolami i tlenohalogenkiem fosforu w obecności katalizatora metalicznego sposobem przez dozowanie ka-

talizatora do mieszaniny fenolu z tlenohalogenkiem fosforu.

Analiza zamieszczonej w tej publikacji części doświadczalnej s. 9 pkt 32 jest potwierdzeniem rozwiązania chronionego patentem nr 93844, a mianowicie prowadzenia syntezy przez działanie na mieszaniny fenoli i POX_3 katalizatorem, przy czym katalizator do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się porcjami. Takie postępowanie jak również zastosowanie niższego ciśnienia, tj. 50–80 mm Hg niż w opisie patentowym PRL nr 93844 (100–500 mm Hg) oraz surowców o czystości czda pozwoliło na zwiększenie ilości trójarylofosforanu w produkcie końcowym do 93–95% (według opisu patentowego PRL nr 93844 — 92–94%). Proces prowadzony jest do temperatury końcowej 140–150°C w skróconym czasie 4–6 godz. (według opisu patentowego PRL nr 93844 — 6–8 godz.) przy ilości katalizatora 0,5% w stosunku do fenolu i stałym stosunku molowym POCl_3 do fenolu równym 1:3,1. Widać, że przedstawione wyniki badań stanowią optymalizację procesu otrzymywania trójarylofosforanów sposobem znanym z rozwiązania chronionego patentem PRL nr 93844 — dla surowców fenolowych będących indywiduami chemicznymi oraz o czystości czda.

Natomiast z przedstawionych na s. 16 w/w publikacji warunków estryfikacji POCl_3 fenolami o czystości technicznej takimi jak krezole, ksylenole itp. wynika, że zastosowanie tych surowców wydłuża czas reakcji do 7 godz., analogicznie jak według opisu patentowego PRL nr 93844 (6–8 godz.) oraz wymaga zwiększenia temperatury do 220°C (według opisu patentowego PRL nr 93844 — 140°C).

Znany z opisu patentowego RFN nr 2 162 286 sposób, który dotyczy otrzymywania cieczy hydraulicznych i środków smarnych z zastosowaniem trójarylofosforanów polega na reakcji fenoli z POX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) w temperaturze 120–220°C w obecności katalizatorów takich jak Mg, Al, lub MgCl_2 , AlCl_3 , przy czym fenol lub mieszaninę fenoli dozuje się do POCl_3 .

Podobnie według opisu patentowego PRL nr 76822 otrzymuje się trójalkiloarylofosforany przez działanie na POCl_3 fenolami w temperaturze do 135°C pod ciśnieniem 40–100 mm Hg w obecności 2 części wagowych magnezu jako katalizatora.

Prowadzenie procesu estryfikacji sposobem przedstawionym w opisie patentowym RFN nr 2 162 286 i PRL nr 76 822 przez dozowanie fenoli do POX_3 prowadzi do powstania mieszaniny estrów prostych i mieszanych o bardzo różnorodnej budowie, a tym samym o niepowtarzalnych właściwościach co zostało wyraźnie podkreślone w opisie patentowym RFN nr 2 162 286. Niedogodnością tego sposobu jest konieczność dozowania związków fenolowych do tlenohalogenku fosforu, co w wielu przypadkach jest bardzo utrudnione ze względu na stan skupienia związków fenolowych.

Według opisu patentowego USA nr 3.549.730 trójarylofosforany otrzymuje się przez działanie na fenole tlenohalogenkiem fosforu w obecności katalizatora typu aktywnych ziem mineralnych

stosowanych w ilości 5–15% wagowych w stosunku do tlenohalogenku fosforu, przy czym tlenohalogenek dozuje się w temperaturze 60°C w czasie od 1–4 godz. temperatura końcowa reakcji wynosi 220°C w czasie do 28 godz.

Przedstawiony w opisie patentowym USA nr 3 549 730 sposób wymaga długiego czasu prowadzenia syntezy, (sumarycznie do 32 godz.) stosowania bardzo wysokich temperatur reakcji (do 220°C) co świadczy o tym, że użyty w ilości 5–15% wagowych katalizator nie spełnia swojej roli, ponieważ w temp. 220°C reakcja zaczyna już biec bezkatalitycznie.

Wyodrębnienie czystego produktu przez destylację frakcjonowaną, która wymaga stosowania, wysokich temperatur i próżni ma wpływ na obniżenie wydajności procesu. Prowadzenie procesu wymaga również stosowania surowców o zawartości H_2O poniżej 0,1% wag. Wydajność procesu wynosi 88%.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania trójarylofosforanów o wysokiej zawartości czystego fosforanu o określonym składzie 94–97% czyli o wysokim stopniu przereagowania substratów, a tym samym z wysoką wydajnością rzędu 94–97% dzięki czemu produkt łatwo można oczyścić.

Istotą wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania trójarylofosforanów o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza wodór lub rodnik alkilowy zawierający 1–16 atomów węgla lub izoalkilowy zawierający 3–16 atomów węgla, M oznacza liczbę całkowitą zawartą pomiędzy od 0–3 przez estryfikację tlenohalogenków fosforu w szczególności POCl_3 lub POBr_3 związkami fenolowymi, korzystnie w postaci frakcji ksylenolowej, fenoli, krezoli i alkilofenoli zawierających od 11–16 atomów węgla w stosunku molowym 1 mol tlenohalogenku fosforu na 3–4 moli związku fenolowego w obecności katalizatora metali II, III i VIII grupy układu okresowego pierwiastków korzystnie magnezu lub żelaza w obecności suchego gazu inertnego lub powietrza, w temperaturze od 15–140°C pod zmniejszonym ciśnieniem od 100–500 mm Hg, którą to estryfikację prowadzi się w ten sposób, że sporządzoną w temperaturze od 15–40°C mieszaninę 3–4 moli związku fenolowego z 1 molem tlenohalogenku fosforu oraz sproszkowanego magnezu lub żelaza jako katalizatora w ilości 0,05 do 2% wagowych w stosunku do związku fenolowego ogrzewa się w temperaturze stopniowo wzrastającej w miarę postępu procesu estryfikacji od temperatury początkowej 15–40°C do temperatury końcowej 140°C, przy czym wzrost temperatury wynosi 20–30°C na 1 godzinę w obecności suchego gazu inertnego lub powietrza i wygrzewa się do łącznego czasu syntezy 4–6 godzin a następnie produkt oczyszcza się w znany sposób.

Proces można również prowadzić w takich sposób, że do sporządzonej mieszaniny 3–4 moli związku fenolowego i katalizatora w postaci sproszkowanego metalu z II, lub III, lub VIII grupy układu okresowego w ilości 0,05 do 2% wagowych w stosunku do związku fenolowego dozuje się 1

mol tlenohalogenku fosforu w temperaturze 70—130°C pod zmniejszonym ciśnieniem, tak, by łączny czas dozowania wynosił 0,5 do 2 godzin i wygrzewa się do łącznego czasu syntezy 4—6 godzin a następnie produkt oczyszcza się za pomocą mycia wodno amoniakalnego, a nieprzereagowaną pozostałość związków fenolowych usuwa się przez destylację przegrzaną parą wodną o temperaturze 100—140°C pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu 10—250 mmHg i/lub przez destylację z ogrzanym gazem inertnym lub powietrzem pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu 10—300 mmHg w temperaturze 100—160°C.

Wydzielający się w czasie procesu syntezy HCl kierowany jest przez chłodnicę zwrotną do absorpcji na stężony kwas solny.

Prowadzenie procesu otrzymywania trójarylofosforanów sposobem według wynalazku zapewniającym kontrolowany wzrost temperatury w porównaniu z metodami znanymi z opisów patentowych PRL nr 76 822 i nr 93 844, z opisu patentowego RFN nr 2 162 284 oraz publikacji „Fosforoorganiczne środki pomocnicze” stosowane w przetwórstwie tworzyw sztucznych”, według których proces prowadzony jest przy niekontrolowanym wzroście temperatury pozwala na: — zwiększenie wydajności procesu do minimum 94—97% i otrzymanie trójarylofosforanów o wysokiej zawartości czystego fosforanu o określonym składzie minimum 94—97% według opisu patentowego PRL nr 93844 wydajność wynosi 92—94% przy zawartości fosforanu o określonym składzie minimum 90% natomiast według publikacji „Fosforoorganiczne środki pomocnicze”, otrzymuje się trójarylofosforany z wydajnością 93—95% i zawartości trójarylofosforanu do 93% lecz osiągnięto to głównie przez zastosowanie surowców będących indywidualnymi chemicznymi o czystości czda i niższego ciśnienia 50—80 mmHg. Natomiast według wynalazku stosuje się ciśnienie 100—500 mmHg i surowce będące mieszaninami izomerów o czystości technicznej takie jakie są dostępne w skali przemysłowej. Wzrost wydajności z 92—94% do 94—97% jest bardzo znaczny jeżeli chodzi o przemysłową skalę produkcji. Prowadzenie procesu według opisu patentowego RFN nr 2 162 284 i PRL nr 76 822 przez działanie (dozowanie) fenoli do POCl_3 i katalizatora prowadzi do powstania mieszaniny estrów prostych i mieszaniny o niepowtarzalnych właściwościach.

— Skrócenie sumarycznego czasu prowadzenia syntezy do 4—6 godzin (czas minimalny prowadzenia syntezy 4 godz, maksymalny 6 godzin, suma wszystkich etapów prowadzenia procesu nie przekracza zakresu 4—6 godzin). Natomiast według opisu patentowego PRL nr 93844 czas syntezy mieści się w zakresie od 6—8 godzin (minimum wynosi 6 godzin natomiast 8 godzin stanowi maksimum według wynalazku), zgodnie z publikacją, dla surowców fenolowych czas syntezy wynosi 7 godzin przy temperaturze 220°C.

— Obniżenie ilości katalizatora według wynalazku. Proces można prowadzić już przy ilości katalizatora 0,05% wagowych w stosunku do związku fenolowego. Zgodnie z opisem patentu PRL

nr 93844 stosowana ilość katalizatora 1—2% wagowych według opisu patentowego PRL nr 76822 ilość katalizatora wynosi 2% wagowe, zgodnie z publikacją ilość katalizatora wynosi 0,05% wagowych.

Prowadzenie procesu otrzymywania trójarylofosforanów przez dozowanie tlenohalogenku fosforu w temperaturze 70—130°C pod zmniejszonym ciśnieniem do uprzednio sporządzonej mieszaniny związku fenolowego i katalizatora tak, aby czas dozowania wynosił 0,5 do 2 godzin i wygrzewanie do łącznego czasu syntezy 4—6 godzin pozwoliło uzyskać również produkt z wydajnością 94—97%. Otrzymany surowy produkt zawiera mniejszą ilość produktów ubocznych, które są nieprzereagowanymi fenolami, co w końcowym efekcie znacznie ułatwia proces oczyszczania i poprawia wydajność procesu.

Prowadząc proces według opisu patentowego nr 93844 otrzymuje się trójarylofosforan o zawartości 90% związku o określonym składzie chemicznym, przy stopniu przereagowania 92—94%. Nieprzereagowana pozostałość posiada stały skład chemiczny, równowagową ilość nieprzereagowanych fenoli i kwaśnych dwuarylofosforanów wynosi 6—8%. Usunięcie ich jest konieczne, powodują obniżenie ogólnej wydajności. Pozostające w produkcie dwuarylofosforany mają wpływ na obniżenie własności użytkowych produktu, to jest obniżenie lepkości, wzrost liczby kwasowej.

Natomiast prowadzenie procesu zgodnie z wynalazkiem, pozwala otrzymać surowy arylofosforan, który nie zawiera dwuarylofosforanów (zostało to potwierdzone analizą chromatografii gazowej) a jedynie nieprzereagowane związki fenolowe w ilości 3—5%, które stosunkowo łatwo można usunąć.

Czysty produkt nie jest zanieczyszczony pochodnymi dwuarylofosforanów co ma wpływ na wzrost lepkości i obniżenie liczby kwasowej.

Według opisu patentowego USA nr 3 549 730 trójarylofosforany otrzymuje się przez dozowanie POCl_3 do fenoli w obecności katalizatora typu alkilowych ziem mineralnych stosowanych w ilości 5—15% wagowych, przy czym POCl_3 dozuje się w temperaturze 60°C w czasie 1—4 godzin (według wynalazku 70—130°C pod obniżonym ciśnieniem w czasie od 0,5—2 godzin) przy końcowej temperaturze 220°C (według wynalazku 140°C) i czasie do 28 godzin (według wynalazku od 4—5,5 godz.). Przeprowadzenie procesu wymaga zastosowania surowców o zawartości H_2O poniżej 0,1% wagowych aby uzyskać wydajność 88%, natomiast według wynalazku można stosować surowce o dopuszczalnej zawartości H_2O 0,6% a więc techniczne i uzyskuje się wydajność 94%.

Proces otrzymywania trójarylofosforanów polega na reakcji estryfikacji POCl_3 odpowiednimi związkami fenolowymi. Reakcja estryfikacji jest reakcją odwracalną, przesunięcie równowagi reakcji w pożądanym kierunku, to jest powstawania fosforanów trójarylowych sprzyja usuwaniu wydzielającego się HCl, im niższe jest stężenie HCl mieszaniny reakcyjnej tym proces biegnie

z większą wydajnością. Szybkość usuwania HCl uzależniona jest od sposobu prowadzenia procesu. Obecność HCl ma wpływ na przebieg reakcji odwrrotnych, to jest powstawania produktów niepełnej estryfikacji (powstają dwuarylofosforany).

Przedstawione znane sposoby nie eliminowały tej niedogodności, w przeciwieństwie do sposobu według wynalazku, to jest prowadzenia procesu przy kontrolowanym wzroście temperatury lub kontrolowanym dozowaniu POCl_3 w określonym czasie, co pozwala na obniżenie stężenia HCl w mieszaniu reakcyjnej do takiej wartości, że nie zachodzą już reakcje odwrotne i otrzymany surowy produkt nie zawiera dwuarylofosforanów.

Ponadto sposób według wynalazku przy prowadzeniu procesu w kaskadowym systemie reaktorów (kaskada temperatur) pozwala uciąglić proces co w warunkach przemysłowej realizacji posiada doniosłe znaczenie, a jednostkowe wydzielanie się HCl pozwala na właściwe prowadzenie absorpcji gazowego HCl do kwasu solnego.

Przykład I. Do pierwszego reaktora emaliowanego o pojemności $V=2000$ l zaopatrzonego w płaszczy grzewczochłodzący, chłodnicę zwrotną, mieszkadło, termometr, doprowadzenie azotu lub powietrza oraz połączonego z miernikami związków fenolowych i POCl_3 wprowadza się 26,25 części wagowych frakcji ksilenolowej, 40,49 części wagowych fenolu płynnego o temperaturze 41°C , 0,24 części wagowych (0,4%) metalicznego magnezu i do tak utworzonej mieszanki w temperaturze $100-130^\circ\text{C}$ wprowadza się w czasie 1–2 godzin 33,05 części wagowych POCl_3 . Następnie prowadzi się proces estryfikacji 2–3 godzin, w temperaturze 110°C stosując przepływ osuszonego azotu lub powietrza poprzez mieszaninę reakcyjną. Wydzielający się HCl poprzez chłodnicę zwrotną kierowany jest do absorpcji.

Mieszanina reakcyjna o temperaturze około 110°C spływa grawitacyjnie do drugiego reaktora emaliowanego o pojemności $V=1800$ l pracującego pod obniżonym ciśnieniem, gdzie prowadzi się dalszy proces estryfikacji w temperaturze około 140°C w czasie 2–3 godzin obniżając ciśnienie z 500 do 100 mm Hg.

Otrzymany dwufenyloksylenylofosforan oczyszcza się w znany sposób otrzymując czysty produkt w ilości 72,6 części wagowych (95% wydajności) o następujących własnościach:

gęstość $d_{25^\circ\text{C}} = 1.190$ (g/cm³)
lepkość $25^\circ\text{C} = 50$ (cP)

Przykład II. Do reaktora opisanego w przykładzie I wprowadza się w temperaturze 20°C mieszaninę składającą się z 49,29 części wagowych frakcji ksilenolowej, 19,01 części wagowych fenolu, 0,73 części wagowych sproszkowanego żelaza (1,5) i 30,97 części wagowych POCl_3 i ogrzewa w temperaturze $15-140^\circ\text{C}$ przy wzroście temperatury $20-30^\circ\text{C}$ na 1 godzinę w czasie 4–5 godzin stosując przepływ gazu inertnego lub powietrza, a następnie przy temperaturze 140°C obniża się ciśnienie do 100–500 mm Hg w czasie 1–2 godzin.

Wydzielający się HCl absorbowany jest w H_2O

na stężony kwas solny. Surowy dwuksylenylofenylofosforan oczyszcza się znanymi metodami np. przez mycie wodno-amoniakalne otrzymując 70,1 części wagowych produktu o następujących własnościach:

gęstość $d_{25^\circ\text{C}} = 1.163$ (g/cm³)
lepkość $25^\circ\text{C} = 82$ (cP)

Przykład III. Do reaktora szklanego o pojemności 2 l i budowie jak podano w przykładzie I wprowadza się w temperaturze 15°C — 69,5 części wagowych frakcji ksilenolowej, 1,39 części wagowych (2%) sproszkowanego metalicznego magnezu i 29,11 części wagowych POCl_3 , mieszaninę ogrzewa się do temperatury 140°C w czasie 4–6 godzin z szybkością $20-30^\circ\text{C}/\text{godz.}$ stosując początkowo barbotaż powietrza, a następnie obniżając ciśnienie do 100 mm Hg.

Otrzymany surowy trójksylenylofosforan oczyszcza się znanymi metodami i otrzymuje 72 części wagowych produktu o własnościach:

gęstość $d_{25^\circ\text{C}} = 1.131$ (g/cm³)
lepkość $25^\circ\text{C} = 160$ (cP)

Przykład IV. Do reaktora o pojemności 2 l i budowie jak podano w przykładzie I wprowadza się w temperaturze 20°C mieszaninę dwukrezolu w ilości 67–42 części wagowe i 0,68 części wagowych (1%) metalicznego wapnia i wprowadza się POCl_3 w temperaturze $70-130^\circ\text{C}$ w czasie 0,5–2 godzin.

Następnie prowadzi się proces estryfikacji w temperaturze około 110°C w czasie 2–3 godzin stosując barbotaż gazu inertnego lub powietrze, a następnie podnosi się temperaturę do 140°C obniżając ciśnienie do 100 mm Hg w czasie 2–3 godzin. Otrzymany produkt oczyszcza się znanymi metodami otrzymując 73,3 części wagowe trójkrezylofosforanu o własnościach:

gęstość $d_{25^\circ\text{C}} = 1.158$ (g/cm³)
lepkość $25^\circ\text{C} = 65$ (cP)

Przykład V. Do reaktora o pojemności $V=2$ l i budowie jak w przykładzie I wprowadza się w temperaturze 20°C mieszaninę składającą się z 39,20 części wagowych nonylofenolu, 33,47 części wagowych fenolu, 0,07 części wagowych metalicznego glinu (0,05%) i 26,63 części wagowych POCl_3 i podnosi temperaturę do 140°C w czasie 4–6 godzin stosując początkowo barbotaż gazu inertnego, a następnie obniżając ciśnienie do poziomu 500–100 mm Hg.

Produkt oczyszcza się znanymi metodami otrzymując 72,48 części wagowych dwufenyloksylenylofosforanu o własnościach:

gęstość $d_{25^\circ\text{C}} = 1.097$ (g/cm³)
lepkość $25^\circ\text{C} = 280$ (cP)

Przykład VI. Do reaktora o pojemności $V=2$ l i budowie jak w przykładzie I wprowadza się w temperaturze 20°C , 23,78 części wagowych heksylofenolu, 37,64 części wagowe fenolu i 0,35 części wagowych metalicznego żelaza (0,6%) w temperaturze $70-130^\circ\text{C}$ w czasie 1–2 godzin wprowadza się 38,23 części wagowych POBr_3 .

Następnie prowadzi się proces estryfikacji w 110°C stosując barbotaż gazu inertnego w czasie 2—3 godzin podnosi temperaturę do 140°C obniżając ciśnienie do poziomu 500—100 mm Hg w czasie 2—3 godzin. Produkt oczyszcza się otrzymując 49,58 części wagowych (90% wydajności teoretycznej) dwufenyloheksylofosforanu o własnościach:

gęstość $d_{25^{\circ}\text{C}} = 1.135 \text{ (g/cm}^3\text{)}$

lepkość $25^{\circ}\text{C} = 130 \text{ (cP)}$

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania trójarylofosforanów o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza wodór lub rodnik alkilowy lub izoalkilowy zawierający 1—16 atomów węgla, n oznacza liczbę całkowitą określającą ilość rodników zawartą pomiędzy 0 a 3 przez estryfikację tlenohalogenków fosforu w szczególności POCl_3 lub POBr_3 związkami fenolowymi, korzystnie w postaci frakcji ksylenolowej, fenoli, krezoli i alkilofenoli zawierających od 1—16 atomów węgla w stosunku molowym 1 mol tlenohalogenku fosforu na 3—4 moli związku fenolowego w obecności katalizatora metali II, III i VIII grupy układu okresowego pierwiastków korzystnie magnezu lub żelaza w obecności suchego gazu inertnego lub powietrza w temperaturze 15—140°C pod zmniejszonym ciśnieniem 100—500 mm Hg, **znamienny tym**, że sporządzoną w temperaturze 15—40°C mieszaninę 3—4 moli związku fenolowego z 1 molem tlenohalogenku fosforu oraz sproszkowanego magnezu lub żelaza jako ka-

talizatora w ilości 0,05—2% wagowych w stosunku do związku fenolowego ogrzewa się w temperaturze stopniowo wzrastającej w miarę postępu procesu estryfikacji od temperatury początkowej 15—40°C do temperatury końcowej 140°C, przy czym wzrost temperatury wynosi 20—30°C na 1 godzinę w obecności suchego gazu inertnego lub powietrza i wygrzewa do łącznego czasu syntezy 4—6 godzin, a następnie produkt oczyszcza się w znany sposób.

2. Sposób otrzymywania trójarylofosforanów o ogólnym wzorze 1 w którym R oznacza wodór lub rodnik alkilowy lub izoalkilowy zawierający 1—16 atomów węgla n oznacza liczbę całkowitą określającą ilość rodników zawartą pomiędzy 0 a 3 przez estryfikację tlenohalogenów fosforu w szczególności POCl_3 lub POBr_3 związkami fenolowymi korzystnie w postaci frakcji ksylenolowej, fenoli, krezoli i alkilofenoli zawierających od 1—16 atomów węgla w stosunku molowym 1 mol tlenohalogenku fosforu na 3—4 moli związku fenolowego w obecności katalizatora metali II, III i VIII grupy układu okresowego pierwiastków, korzystnie magnezu lub żelaza w obecności suchego gazu inertnego lub powietrza w temperaturze 15—140°C pod zmniejszonym ciśnieniem, **znamienny tym**, że do mieszaniny 3—4 moli związku fenolowego i katalizatora metalicznego w ilości 0,05—2% wagowych w stosunku do związku fenolowego dozuje się w temperaturze 70—130°C 1 mol tlenohalogenku fosforu tak, by łączny czas dozowania wynosił 0,5—2 godzin i wygrzewa do łącznego czasu syntezy 4—6 godzin, a następnie produkt oczyszcza się w znany sposób.

