

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

91142

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.12.73 (P. 167365)

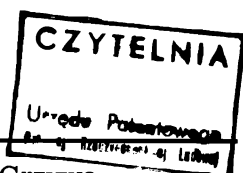
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.75

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977

MKP
C07f 9/08
C08g 51/58

Int. Cl.²
C07F 9/09
C08K 5/51



Twórcy wynalazku: Zofia Kubica, Krzysztof Rudnicki, Edward Grzywa,
Sylwester Chybowski, Włodzimierz Podstawa, Wojciech
Zagórski, Marianna Lisiak-Spadło, Andrzej Sadowiński

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

Sposób wytwarzania polihydroksyalkilofosforanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polihydroksyalkilofosforanów o dużej zawartości fosforu stosowanych jako dodatki przeciwpalne do tworzyw poliuretanowych.

Znane są sposoby otrzymywania polihydroksyalkilofosforanów zawierających chlorowec w reakcji addycji tlenków alkenowych i/lub chlorowcohydryn do kwasu fosforowego lub pirofosforowego.

Opisany na przykład w opisie patentowym francuskim nr 1 393 549 sposób otrzymywania polihydroksyalkilofosforanów polega na addycji 6 moli tlenu propylenu z 1 molem bezwodnego H_3PO_4 , przy czym tlenek propylenu dozuje się w temperaturze 80°C. Następnie pod próżnią powyżej 0,7 mm Hg w obecności barbotującego azotu w temperaturze 150–170°C zachodzi proces odszczepienia glikolu propylenowego od utworzonego uprzednio hydroksyalkilofosforanu, w wyniku czego tworzy się polihydroksyalkilofosforan.

W opisie patentowym amerykańskim nr 3 099 676 podano sposób otrzymywania polihydroksyalkilofosforanów przez reakcję wicynalnych epoksydów z kwasem polifosforowym, przy czym wicynalny epoksyd dodaje się periodycznie, w czasie od 10 minut do 10 godzin, do kwasu polifosforowego. Proces prowadzi się w temperaturze od 0–200°C bezrozpuszczalnikowo lub w obecności rozpuszczalnika, np. estrów organicznych, ketonów organicznych lub innych cieczy organicznych, jak dioksanu, tetrahydrofuranu. Prowadzenie procesu otrzymywania polihydroksyalkilofosforanów według sposobu podanego w opisie patentowym 3 099 676 nastręcza szereg trudności wynikających z własności fizycznych stosowanego kwasu polifosforowego.

2

Polihydroksyalkilofosforany otrzymywane tymi sposobami zawierają od 7–9% fosforu, wynika to ze specyfiki tego procesu, w którym otrzymane polihydroksyalkilofosforany charakteryzują się wysokim ciężarem cząsteczkowym. Wprowadzenie chlorowca wiąże się z obniżeniem udziału wagowego fosforu. Podwyższenie zawartości fosforu można uzyskać stosując kwas pirofosforowy, jednakże warunki otrzymywania tych połączeń są uciążliwe ze względu na dużą egzotermiczność reakcji i wysokie lepkości mieszaniny reakcyjnej. Poza tym w końcowym produkcie znajdują się produkty uboczne zawierające wiązania P–O–P–, które ulegając hydrolizie dezaktywują układ w procesie wytwarzania pianek poliuretanowych.

Celem niniejszego wynalazku jest sposób otrzymywania związków, zawierających fosfor i chlor, typu polihydroksyalkilofosforanów, które stosowane jako dodatki do pianek poliuretanowych wpływają na zmniejszenie ich palności.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania polihydroksyalkilofosforanów o ogólnym wzorze 3, w którym R oznacza rodniki etylenowy, 1-metyloetylenowy, 1-chlorometyloetylenowy, R₁ oznacza rodniki alkilowy, zawierający 2–3 atomów węgla chloroetylowy, 2-chloroizopropylowy, 1,3-dwuchloropropylowy, aryłowy i alkiloaryłowy, w którym rodnik alkilowy zawiera od 1–4 atomów węgla, przez kondensację hydroksyalkilofosforanów o ogólnym wzorze 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a n oznacza liczbę moli tlenu alkilenu, które przyłączyły

30

się do kwasu fosforowego i może przyjąć wartość najwyższą równą 2, z chlorofosforanami o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie.

Proces kondensacji prowadzi się w obecności rozpuszczalnika lub w środowisku bezrozpuszczalnikowym w temperaturze 40–60°C, a stosunek molarowy substratu o wzorze ogólnym 1 do substratu o wzorze ogólnym 2 wynosi 1:1. Wydzielający się w czasie reakcji chlorowodor wiąże się chemicznie za pomocą amin, tlenków alkenowych, alkaliów lub też usuwany jest przez przedmuchiwanie azotem. Hydroksyalkilofosforany stanowiące substraty o wzorze ogólnym 1 otrzymuje się w wyniku reakcji addycji tlenków alkenowych i/lub epichlorowcohydryny do kwasu fosforowego. Reakcję przeprowadza się w temperaturze 60–90°C pod ciśnieniem 1–3 atmosfer w obecności rozpuszczalnika lub w środowisku bezrozpuszczalnikowym. Natomiast chlorofosforany czyli substraty o wzorze ogólnym 2 są to produkty estryfikacji tlenochloru fosforu tlenkami alkenowymi, epichlorowcohydryną, alkoholami i fenolami otrzymane w temperaturze 20–140°C, w obecności gazu inertnego.

W sposób według wynalazku nie stosuje się wysokich próżni poniżej 1 mm Hg w przeciwieństwie do znanych metod, co jest kłopotliwe w warunkach przemysłowych.

Ponadto otrzymane produkty polihydroksyalkilofosforanowe posiadają od 10–15% fosforu i od 10–12% chloru, dzięki czemu wykazują szczególnie korzystne własności zmniejszania palności pianek poliuretanowych. W budowie swej posiadają trwałe podczas spieniania wiązania chemiczne $-P-O-R-O-P-$. Bliższe wyjaśnienie sposobu według wynalazku przedstawiają przykłady 1–4.

Przykład I.

a) Otrzymywanie trój(hydroksypropylo)fosforanu. Do reaktora ciśnieniowego o pojemności 1 litra zaopatrzonego w mieszadło, termometr i ciśnieniowy dozownik wprowadza się 80 g CCl_4 , 100 g H_3PO_4 o zawartości P_2O_5 od 74–75% w temperaturze 60–90°C pod ciśnieniem 1–3 atmosfer dozując 350 g tlenku propylenu. Po zakończeniu dozowania wygrzewa się zawartość reaktora w ciągu 1 godziny w temperaturze 70–80°C. Następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik i nadmiar nieprzereagowanego tlenku propylenu w temperaturze 70–80°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 426 g trój(hydroksypropylo)fosforanu o liczbie hydroksylowej wynoszącej 350–380 mg KOH/g polieteru

b) Otrzymywanie dwu(2-chloroizopropylo)chlorofosforanu. Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr, dozownik wprowadza się 153,3 g $POCl_3$ i 0,15 g $TiCl_4$ i w temperaturze 40–90°C dozując się 116,1 g tlenku propylenu. Po zakończeniu dozowania mieszaninę reakcyjną wygrzewa się w ciągu godziny w temperaturze około 50–70°C. Otrzymuje się 269,5 g dwu(2-chloropropylo)chlorofosforanu.

c) Otrzymywanie poli(hydroksypropylo)fosforanu. Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr, chłodnicę zwrotną i dozownik wprowadza się 426 g trój(hydroksypropylo)fosforanu i dozując się przy ciągłym przedmuchu azotu w temperaturze 60°C dwu(2-chloroizopropylo)chlorofosforan. Następnie wygrzewa się zawartość kolby w ciągu 1 godziny w temperaturze 60°C. Wydzielający się chlorowodor absorbowany jest w płuczce wodnej. Rozpuszczalnik oddestylowuje się w temperaturze 70°C pod zmniejszonym ciśnieniem, a resztki zaabsorbowanego HCl zobojętnia się 116,2 g tlenku propylenu w temperaturze 60–80°C. Następnie usuwa się nadmiar tlenku

propylenu przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze około 70°C. Otrzymano 710 g polihydroksypropylofosforanu o następujących właściwościach:

- 5 L_{OH} = 150–160 mg KOH/g polieteru
- P = 10–11 (%)
- Cl = 10–11 (%)
- d_{25} = 1,20–1,21 (g/cm³)
- η_{25}° = 1400–1600 (cP)

10 Otrzymano polihydroksypropylofosforan w ilości 20 g mieszano z 80 g oksyetylowanej żywicy fenolowo-formaldehidowej o L_{OH} 230, po czym dodano kolejno: 0,5 g Desmorapidu pp, 0,25 g Desmorapidu pV, 6,0 trójetanolaminy, 1,0 g Silikonu L-520, 2,0 g wody, 15,0 Freonu. Mieszano przez 6 sek. i dodano 94 g 4,4'-dwiuzocyjanianodwufenylometanu. Po wymieszaniu wylano do formy i otrzymano piankę poliuretanową o gęstości 30 kg/m³ samogasnącą według ASTM 1962-59 T.

20 Przykład II.

a) Otrzymywanie trój(hydroksypropylo)fosforanu – analogicznie jak w przykładzie 1a.

b) Otrzymywanie dwu(1,3-dwuchloropropylo)chlorofosforanu. Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr, dozownik wprowadza się 153,3 g tlenochloru fosforu, 100 g czterochloru węgla i 0,15 g $TiCl_4$, po czym dozując się w temperaturze 60–90°C 185 g epichlorohydryny. Następnie zawartość kolby wygrzewa się w temperaturze 80–90°C przez około 1 godziny. Otrzymuje się 338,3 g dwu(1,3-dwuchloropropylo)chlorofosforanu w roztworze CCl_4 .

c) Otrzymywanie poli(hydroksychloropropylo)fosforanu. Do kolby trójszyjnej jak w przykładzie 1c wprowadza się 425 g trój(hydroksypropylo)fosforanu i 100 g CCl_4 , po czym w temperaturze 30–50°C dozując się 338,3 g dwu(1,3-dwuchloropropylo)chlorofosforanu w 100 g CCl_4 . Wydzielający się HCl usuwa się absorbując w płuczce wodą. Następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik i ewentualnie nieprzereagowaną epichlorohydrynę i zobojętnia zawartość kolby 2 molami tlenku propylenu, po czym wygrzewa w temperaturze 70–80°C w ciągu 1 godziny otrzymując 810–820 g poli(hydroksychloropropylo)fosforanu o właściwościach:

- 45 L_{OH} = 140–150 mg KOH/g polieteru
- P = 8,5–9,0 (%)
- Cl = 18–19 (%)
- d_{25} = 1,26–1,27 g/cm³
- η_{25} = 3000–3500 cP

50 Produkt ten w ilości 30 g mieszano z 70 g polioksypropylenowego pentaerytrytu, po czym kolejno dodano: 1,0 g Desmorapidu pP, 1,0 g Desmorapidu pV, 6 g trójetanolaminy, 15,0 g Silikonu L-520, 2,0 g wody i 15,0 g Freonu. Po dokładnym wymieszaniu (8 sekund) dodano 138,0 g 4,4'-dwiuzocyjanianodwufenylometanu, mieszano i przelano do formy. Otrzymano piankę samogasnącą według ASTM 1962-59 T, której gęstość wynosiła 30 kg/m³.

Przykład III.

60 a) Otrzymywanie trój(hydroksypropylo)fosforanu jak w przykładzie 1a.

b) Otrzymywanie dwumetylochlorofosforanu. Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i dozownik wprowadza się 64,1 g metanolu i dozując w temperaturze 5–15°C 153,3 g $POCl_3$. Wydzielają-

5

cy się HCl absorbuje się w płucze z wodą. Otrzymuje się 144,5 g dwumetylochlorofosforanu.

c) Otrzymywanie poli(hydroksyalkilofosforanu). Do kolby trójszyjnej jak w IIc wprowadza się 425 g trój(hydroksypropylo)fosforanu i dozuje w temperaturze 20–30°C 144,5 g dwumetylochlorofosforanu. Wydzielający się HCl usuwa się przedmuchiując azotem i absorbuje w wodzie. Zawartość kolby miesza się przez okres 1 godziny w temperaturze 30°C, a następnie zobojętnia 116 g tlenku propylenu i wygrzewa w temperaturze 60–70°C w ciągu 1 godziny. Nadmiar tlenku propylenu oddestylowuje się w temperaturze 60°C. Otrzymuje się 580–590 g produktu o własnościach:

L_{OH} = 200–210 mg KOH/g polieteru
 P = 12,5–13,5 (%)
 Cl = 0,0 (%)
 d_{25} = 1,15–1,16
 η_{25} = 700–900 cP

20 g otrzymanego produktu miesza się z 80 g oksyetylowanej żywicy fenolo-formaldehadowej o L_{OH} = 230, po czym kolejno dodaje się: 0,5 g Desmorapidu pp, 0,5 g Desmorapidu pV, 5,0 g trójetanolaminy, 40 g Silikonu, 20 g wody i 15,0 g Fisonu. Po dokładnym wymieszaniu i dodaniu 94 g 4,4'-dwiuzocyjanianodwufenylometanu otrzymuje się piankę poliuretanową o gęstości 30 kg/cm³ samogasnącą według ASTM 1962-59 T.

Przykład IV.

a) Otrzymywanie trój(hydroksychloropropylo)fosforanu. Do reaktora ciśnieniowego opisanego w przykładzie I wprowadza się 100 g H₃PO₄ o zawartości P₂O₅ 74–75% i w temperaturze 60–90°C dozuje się 195 g epichlorohydryny, i pod ciśnieniem 1–3 atmosfer dozuje się 235 g tlenku propylenu. Po zakończeniu dozowania wygrzewa się zawartość reaktora w ciągu 1 godziny w temperaturze 70–80°C i następnie oddestylowuje się nadmiar nieprzereagowanego tlenku propylenu w temperaturze 70–80°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 493 g trójhydroksychloropropylofosforanu o liczbie hydroksylowej = 320–350 mg KOH/g polieteru

b) Otrzymywanie dwuksylenylochlorofosforanu. Do kolby trójszyjnej opisanej w przykładzie I wprowadza się

6

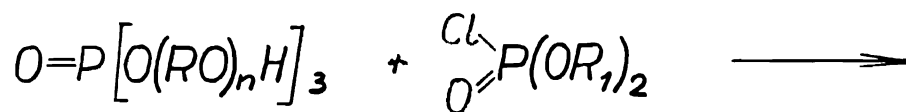
244 g frakcji ksylenylowej, dozuje się 153,3 g POCl₃ i 0,7 g metalicznego magnezu, po czym ogrzewa w temperaturze 20–140°C. Wydzielający się HCl absorbuje się w płucze z wodą. Otrzymano 325 g dwuksylenylochlorofosforanu.

c) Otrzymywanie poli(hydroksychloropropylofosforanu). Do kolby trójszyjnej wprowadza się 493 g trójhydroksychloropropylofosforanu i dozuje w temperaturze 20–50°C 325 g dwuksylenylochlorofosforanu. Następnie wygrzewa się zawartość kolby w ciągu 1 godziny w temperaturze 60°C. Wydzielający się chlorowódor usuwany jest przez przedmuchiwanie azotem przez 1 godzinę i zobojętnia 116 g tlenku propylenu w temperaturze 60–90°C. Wygrzewa 1 godz. w temperaturze 70–80°C i odpędza nadmiar nieprzereagowanego tlenku propylenu obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się 855 g poli(hydroksychloropropylofosforanu) o własnościach:

L_{OH} = 140–150 mg KOH/g polieteru
 P = 8,5 (%)
 Cl = 8,5–9 (%)
 η_{25} = 1100–1200 (cP)

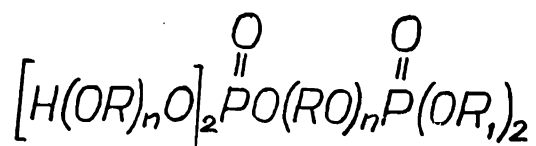
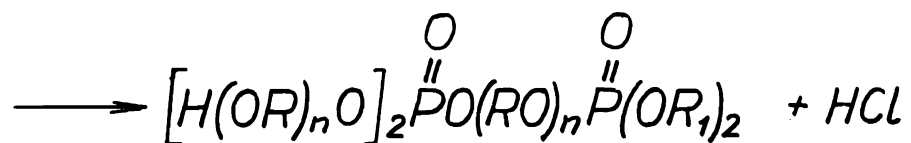
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania poli(hydroksyalkilofosforanów) o ogólnym wzorze 3, w którym R oznacza rodniki: etylenowy, 1-metyloetylenowy, 1-chlorometyloetylenowy, R₁ oznacza rodniki alkilowy, zawierający 2–3 atomów węgla, chloroetylowy, 2-chloroizopropylowy, 1,3-dwuchloropropylowy, aryłowy i alkiloaryłowy, w którym rodnik alkilowy zawiera od 1–4 atomów węgla, **znamienny tym**, że hydroksyalkilofosforany o wzorze ogólnym 1, w którym R ma znaczenie wyżej podane, a n oznacza liczbę moli tlenku alkilenu, które przyłączyły się do kwasu fosforowego, i może przyjąć wartość najwyżej równą 2, kondensuje się w obecności rozpuszczalnika lub w środowisku bezrozpuszczalnikowym w temperaturze 40–60°C z chlorofosforanami o wzorze ogólnym 2, w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie, przy czym stosunek molowy hydroksyalkilofosforanu do chlorofosforanu wynosi 1:1, a wydzielający się w czasie reakcji chlorowódor wiąże się chemicznie za pomocą amin, tlenków alkilenowych, alkaliów lub też usuwany jest przez przedmuchiwanie azotem.



WZÓR 1

WZÓR 2



WZÓR 3