



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

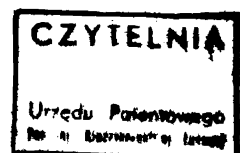
Int. Cl.⁴ C07F 9/02

Zgłoszono: 84 12 14 (P. 250949)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 85 12 03

Opis patentowy opublikowano: 1987 08 31



Twórcy wynalazku: Bogumił Łaskiewicz, Henryk Struszczyk, Jacek Dutkiewicz,
Rajka Anastasowa Łazarowa, Ilia Gieorgiewicz Koew, Iwanka Petkowa
Aleksandrowa

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka,
Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania bromoaryloksyfosfazenów i aryloksyfosfazenów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bromoaryloksyfosfazenów i aryloksyfosfazenów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym A oznacza grupę bromoaryloksylową, jak 2,4,6-trójbromofenoksyłową czy p-bromofenoksyłową, grupę aryloksylową, jak fenoksyłową czy 2-naftoksyłową, B oznacza chlor, grupę bromoaryloksylową, jak 2,4,6-trójbromofenoksyłową czy p-bromofenoksyłową, grupę aryloksylową, jak fenoksyłową czy 2-naftoksyłową, zaś $n \geq 3$.

Znany jest z czasopisma „Journal of Chemical Society”, 1735 (1964) sposób otrzymywania aryloksyfosfazenów w drodze reakcji chlorofosfazenów z fenolami w obecności czynnika wiążącego produkt uboczny w postaci trzeciorzędnych amin, jak pirydyna. Natomiast opisany w „Kogyo Kagaku Zasshi”, 74 (1), 22 (1971), sposób otrzymywania aryloksyfosfazenów polega na bezpośrednim działaniu fenolami na chlorofosfazeny. Reakcje te prowadzi się bez udziału czynnika wiążącego, przy czym stosuje się podwyższoną temperaturę oraz długi czas reakcji, rzędu kilkudziesięciu godzin i otrzymuje w efekcie aryloksyfosfazeny z niską wydajnością.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 86996 sposób reakcji chlorofosfazenów z bromofenolami i środowisku acetonu w temperaturze 0–60°C z etapem wydzielania produktów pośrednich, jakimi są bromofenolany.

Znany jest także z polskiego opisu patentowego nr 92874 sposób otrzymywania aryloksyfosfazenów w drodze reakcji chlorofosfazenów z fenolami prowadzonej w środowisku acetonu, w temperaturze 0–60°C.

Znane sposoby wymagają stosowania drogich i toksycznych rozpuszczalników, jak czterowodorofuran, dioksan czy aceton, przy długim czasie reakcji dochodzącym do kilkudziesięciu godzin i średniej wydajności produktu rzędu 10–70%. Nadto w znanych sposobach wymagane jest wielostadiowe prowadzenie procesu przy równoczesnym skomplikowanym i długotrwałym wydzielaniu i oczyszczaniu produktu.

Sposób wytwarzania bromoaryloksyfosfazenów i aryloksyfosfazenów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, według

wynalazku polega na tym, że bromoarylole, jak 2,4,6-trójbromofenol, p-bromofenol, fenol czy 2-naftol poddaje się reakcji z wodorotlenkami metali alkalicznych, zwłaszcza z wodorotlenkiem potasowym, w postaci stałej lub wodnego roztworu, w rozpuszczalnikach organicznych, jak toluen czy chlorobenzen, z azeotropowym oddzieleniem wody, w czasie 0,5–4 godzin, po czym do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się chlorofosfazen o stopniu polimeryzacji $n \geq 3$, zwłaszcza w postaci oligomerów cyklicznych i prowadzi się reakcję w temperaturze wrzenia w czasie 1–20 godziny, korzystnie w czasie 6–15 godzin. Następnie wyodrębnia się produkt w postaci frakcji nierozpuszczalnej i rozpuszczalnej w środowisku reakcji, przy czym frakcję nierozpuszczalną przemywa się wodnym roztworem wodorotlenku potasowego lub sodowego oraz wodą, zaś frakcję rozpuszczalną przemywa się wodnym roztworem wodorotlenku sodowego lub potasowego oraz wodą, po czym wydziela się ją w drodze krystalizacji. Następnie łączy się obydwie frakcje produktu i oczyszcza się w drodze rekrytalizacji, korzystnie z czterochlorku węgla.

W sposobie wytwarzania bromoaryloksy- i aryloksyfosfazenów według wynalazku, otrzymuje się produkt w postaci mieszaniny oligomerów fosfazenowych o jednakowym składzie chemicznym, jednakże różniących się własnościami fizyko-chemicznymi, jak temperaturą topnienia czy rozpuszczalnością. W związku z tym, w procesie wydzielania, część produktu występuje w postaci frakcji krystalicznej nierozpuszczalnej w środowisku reakcji, zaś pozostała część jest w nim rozpuszczalna.

Zaletą sposobu według wynalazku jest jednostopniowy proces wytwarzania bromoaryloksy- i aryloksyfosfazenów zezwalający na zmniejszenie czasu trwania reakcji przy użyciu prostych, nie wybuchowych rozpuszczalników, przy równoczesnym zapewnieniu wysokiej wydajności produktu, wynoszącej 75–95%.

Zastosowanie w sposobie według wynalazku bromofenoli jak również fenoli, zezwala na otrzymanie produktów, zawierających takie pierwiastki jak fosfor, azot czy brom, a także niewielką ilość nieprzereagowanego chloru. Otrzymane produkty charakteryzują się dużą odpornością chemiczną oraz termiczną i są stosowane w postaci środków zmniejszających palność tworzyw sztucznych i włókien chemicznych.

Niżej podane przykłady ilustrują bliżej sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 38,9 części wagowych p-bromofenolu, 100 części objętościowych toluenu, 2,25 części objętościowych wody oraz 12,6 części wagowych wodorotlenku potasowego, po czym prowadzono proces wytwarzania bromofenolanów w warunkach destylacji azeotropowej w temperaturze 110°C w ciągu 2 godzin do całkowitego usunięcia wody z mieszaniny reakcyjnej. Następnie po ochłodzeniu zawartości reaktora do temperatury 50°C wprowadzono do niego 16 części wagowych mieszaniny cyklicznych oligomerów chlorofosfazenu o temperaturze topnienia 88–89°C, $n = 3, 4$ i 5 , po czym proces prowadzono we wrzeniu przez dalszych 12 godzin.

Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej frakcję produktu w postaci nierozpuszczalnej w środowisku reakcji odfiltrowano i przemywano 2% roztworem wodnym wodorotlenku sodowego oraz wodą do uzyskania obojętnego odczynu filtratu. Filtrację produktu rozpuszczalną w środowisku reakcji, uzyskaną po oddzieleniu frakcji stałej przemywano 5% wodnym roztworem wodorotlenku sodowego i wodą do uzyskania obojętnego odczynu odcieku, po czym roztwór suszono za pomocą siarczanu sodowego i zatężono przez oddestylowanie nadmiaru rozpuszczalnika, po czym w drodze krystalizacji otrzymano frakcję w postaci stałej. Obydwie frakcje produktu poddano powtórnej krystalizacji z czterochlorku węgla.

Otrzymano produkt o białej barwie z wydajnością 90%, o temperaturze topnienia 156–164°C, ze stabilnością termiczną do temperatury 315°C, który zawierał 37,0%C, 1,97%H, 7,93%P, 3,62%N.

Przykład II. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 25,9 części wagowych p-bromofenolu i 100 części objętościowych chlorobenzenu, po czym w temperaturze 50°C dodano 8,4 części wagowych wodorotlenku potasowego w postaci 50% wodnego roztworu. Następnie prowadzono proces otrzymywania bromofenolanu w warunkach destylacji azeotropowej w temperaturze 132°C w ciągu 2 godzin, po czym po wprowadzeniu 5,8 części wagowych mieszaniny cyklicznych oligomerów chlorofosfazenu o temperaturze topnienia 84–89°C, $n = 3–8$, rozpuszczonych w 50 częściach wagowych chlorobenzenu, proces kontynuowano we wrzeniu mieszaniny

reakcyjnej w ciągu 12 godzin. Produkty otrzymane w reakcji wydzielano i oczyszczano jak w przykładzie I. Otrzymano produkt o barwie białej z wydajnością 95%, o temperaturze topnienia 156–170°C, ze stabilnością termiczną do 315°C, który zawierał 37,05%C, 1,98%H, 8,0%P, 3,54%N.

Przykład III. Do reaktora zaopatrzonego w mieszaninę wprowadzono 20,7 części wagowych fenolu rozpuszczonego w 100 częściach objętościowych chlorobenzenu oraz 6,5 części wagowych wodorotlenku potasowego w postaci 50% roztworu wodnego, po czym prowadzono proces otrzymywania fenolanu w warunkach destylacji azeotropowej w ciągu 2 godzin w temperaturze 132°C do całkowitego usunięcia wody. Następnie wprowadzono 6 części wagowych mieszaniny cyklicznych oligomerów chlorofosfazenu o $n = 3, 4$ i 5 , o temperaturze topnienia 80–100°C i reakcję kontynuowano we wrzeniu przez dalszych 8 godzin. Otrzymany produkt wydzielano i oczyszczano jak w przykładzie I. Otrzymano produkt o barwie białej z wydajnością 80%, o temperaturze topnienia 103–107°C, który zawierał 61,4%C, 4,0%H, 13,4%P, 6,4%N.

Przykład IV. Do reaktora zaopatrzonego w mieszaninę wprowadzono 31,7 części wagowych 2-naftolu rozpuszczonego w 150 częściach objętościowych chlorobenzenu oraz 10 części wagowych wodorotlenku potasowego w postaci 50% wodnego roztworu. Następnie prowadzono proces w warunkach destylacji azeotropowej w ciągu 4 godzin do całkowitego usunięcia wody, po czym wprowadzono 10,2 części wagowych mieszaniny cyklicznych oligomerów chlorofosfazenu o $n = 3, 4$ i 5 o temperaturze topnienia 84–88°C i reakcję kontynuowano we wrzeniu przez dalsze 20 godzin. Otrzymany produkt wydzielano i oczyszczano jak w przykładzie I.

Otrzymano produkt o barwie białej z wydajnością 75%, o temperaturze topnienia 166–169°C, który zawierał 69,9%C, 4,0%H, 9,0%P, 4,1%N i 1,9%Cl.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania bromoaryloksyfosfazenów i aryloksyfosfazenów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, na którym A oznacza grupę bromoaryloksylową, jak 2,4,6-trójbromofenoksylową czy p-bromofenoksylową, grupę aryloksylową, jak fenoksylową czy 2-naftoksylową, B oznacza chlor, grupę bromoaryloksylową, jak 2,4,6-trójbromofenoksylową czy p-bromofenoksylową, grupę aryloksylową jak fenoksylową czy 2-naftoksylową, zaś $n \geq 3$, **znamienny tym**, że bromoarylole lub arylole, jak 2,4,6-trójbromofenol, p-bromofenol, fenol czy 2-naftol poddaje się reakcji z wodorotlenkami metali ziem alkalicznych, zwłaszcza z wodorotlenkiem potasowym, w postaci stałej lub wodnego roztworu, w rozpuszczalnikach organicznych, jak toluen lub chlorobenzen, z azeotropowym oddzielaniem wody, w czasie 0,5–4 godzin, po czym do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się chlorofosfazeny o stopniu polimeryzacji $n \geq 3$, zwłaszcza w postaci oligomerów cyklicznych i prowadzi się reakcję w temperaturze wrzenia w czasie 1–20 godzin, korzystnie w czasie 6–15 godzin, a następnie wyodrębnia się produkt w postaci nierozpuszczalnej i rozpuszczalnej w środowisku reakcji, przy czym frakcję nierozpuszczalną przemywa się wodnym roztworem wodorotlenku potasowego lub sodowego oraz wodą, zaś frakcję rozpuszczalną przemywa się wodnym roztworem wodorotlenku sodowego lub potasowego oraz wodą, po czym wydziela się ją w drodze krystalizacji, a następnie łączy się obydwie frakcje produktu i oczyszcza w drodze rekrytalizacji, korzystnie z czterochlorku węgla.

$$\left[\begin{array}{c} A \\ - \\ P \\ - \\ B \end{array} = N \right]_n$$