



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

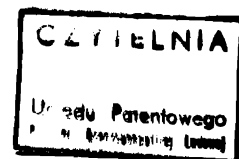
Int. Cl.² C07F 9/09
Int. Cl.³ C07F 9/09

Zgłoszono: 15.04.78 (P. 206150)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 09.04.79

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1984



Twórcy wynalazku: Marian Dul, Aleksy Pasternak, Jerzy Arct,
Jerzy Mróz, Stanisław Cichomski

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania mieszaniny nowych fosforanów alkilofenylo-2,3-dwuchlorowcoalkilenowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mieszaniny nowych fosforanów alkilofenylo-2,3-dwuchlorowcoalkilenowych o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1 i R_2 oznaczają proste lub rozgałęzione rodniki alkilenowe o 1–12 atomach węgla, R_3 — wodór względnie prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilenowy o 1–4 atomach węgla, X — chlorowec, zaś m — liczbę całkowitą lub ułamkową zawartą w granicach 0,1–2,9. Fosforany alkilofenylo-2,3-dwuchlorowcoalkilenowe posiadają zdolność zmiękczenia tworzyw sztucznych i gumy oraz zmniejszania zdolności do palenia tych tworzyw.

Dotychczas nie jest znany sposób otrzymywania mieszaniny alkilofenylo-2,3-dwuchlorowcoalkilenowych.

Znany jest natomiast z opisu patentowego RFN nr 2 346 428 sposób otrzymywania mieszaniny fosforanów fenylo-2,3-dwuchlorowcoalkilenowych. Pierwszy etap reakcji tego sposobu polega na reakcji tlenochorku fosforu z epichlorohydryną propylenową, a następnie na otrzymaną mieszaninę 1,3-dwuchloropropylo-chlorofosforanów w rozpuszczalniku organicznym działa się wodnym roztworem fenolanu sodu w niskich temperaturach (278–298 K). Po zakończeniu reakcji warstwę organiczną oddziela się, zobojętnia się wodnym roztworem węgla sodu, przemywa wodą, suszy, odparowuje rozpuszczalnik, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę odpowiednich 1,3-dwuchloropropylo-fenylofosforanów z wydajnością 75–85% w przeliczeniu na użytą ilość tlenochorku fosforu.

Zasadniczą niedogodnością tego sposobu otrzymywania jest konieczność prowadzenia drugiego etapu reakcji w układzie dwufazowym stosując jako surowiec wodny roztwór fenolanu sodu. Użycie wodnego roztworu w reakcji estryfikacji chlorofosforanów prowadzi do hydrolizy wiązania chlor-fosfor z utworzeniem kwaśnych fosforanów, które w obecności NaOH przechodzą w rozpuszczalne w wodzie sole sodowe. Efektem tego jest stosunkowo niska wydajność produktów końcowych. Oprócz tego, aby otrzymać czysty produkt końcowy należy przeprowadzić szereg operacji dodatkowych: zobojętniania, przemywania, suszenia, co powoduje powstawanie dodatkowych strat operacyjnych, prowadzi do otrzymywania znacznych ilości ścieków zawierających

fenole oraz sole sodowe odpowiednich fosforanów organicznych. Kolejną niedogodnością jest konieczność prowadzenia reakcji w rozpuszczalniku co dodatkowo utrudnia proces i wymaga jego regeneracji.

Znane są również sposoby otrzymywania fosforanów trójalkilofenylowych i fosforanów trój-2,3-dwuchlorowcoalkilenowych.

Sposób otrzymywania fosforanów trójalkilofenylowych według opisów patentowych St. Zjedn. Ameryki nr 2071017, 1425393, 1958210, RFN-owskiego nr 367954, W. Brytanii nr 734765 oraz polskiego nr 57075 polega na reakcji tlenohalogenku fosforu z 3,1–4 molami odpowiedniego fenolu lub mieszaniny fenoli wobec katalizatora najczęściej w postaci metali chlorków II i III grupy układu okresowego w podwyższonej do 523 K temperaturze. W rezultacie prowadzonej w tych warunkach reakcji otrzymuje się odpowiednie estry z wydajnością 85–95% wydajności teoretycznej w czasie 43,2–54,0 ks. Surowy produkt reakcji estryfikacji neutralizuje się czynnikiem alkalicznym, a następnie ze zubożonego produktu wydziela się nadmiar nieprzereagowanych fenoli. Modyfikacja procesów estryfikacji polega na prowadzeniu reakcji pod zmniejszonym ciśnieniem 53,3–133,3 hPa, co obniża końcową temperaturę reakcji do 408 K oraz skraca czas potrzebny do jej zakończenia do 14,4–18 ks, a ponadto uzyskuje się stopień przereagowania powyżej 95% w przeliczeniu na tlenochlorek fosforu.

Zasadniczą niedogodnością tych sposobów otrzymywania fosforanów trójalkilofenylowych jest konieczność zubożania surowego produktu reakcji czynnikiem alkalicznym. Pomimo wysokiego stopnia przereagowania w surowym produkcie występuje nieprzereagowany chlorowec, którego obecność wpływa niekorzystnie na własności przetwórcze i użytkowe tych fosforanów stosowanych jako zmiękczacze tworzyw sztucznych i gumy. W czasie przemysłu roztworem alkalicznym rozpuszczają się w tym roztworze znaczne ilości alkilofenoli, które zanieczyszczają ścieki. Ponadto stosowanie nadmiaru wysokowrzących alkilofenoli powoduje konieczność ich oddestylowania, do czego należy zastosować bardzo drastyczne warunki destylacji co niekorzystnie wpływa na własności końcowego produktu.

Sposoby otrzymywania fosforanów trój-2,3-dwuchlorowcoalkilenowych według opisów patentowych St. Zjedn. Ameryki nr 2610978, 2716657 i 3100220 oraz RFN-owskiego nr 1921504 polegają na reagowaniu tlenohalogenku fosforu i tlenkiem alkilenowym w temperaturze 293–373 K wobec katalizatora najczęściej roztworu halogenku tytanu lub cyrkonu w kwasie solnym lub trójchlorku fosforu. W reakcji tej otrzymuje się fosforany trój-2,3-dwuchlorowcoalkilenowe z wydajnością około 99% wydajności teoretycznej w przeliczeniu tlenohalogenek fosforu.

Zasadniczą niedogodnością tych sposobów otrzymywania fosforanów trój-2,3-dwuchlorowcoalkilenowych jest to, że reakcja pomiędzy tlenohalogenkiem fosforu a epichlorohydryną alkilenową przebiega z dużą szybkością i dużym efektem cieplnym, co stwarza niebezpieczeństwo wybuchu, szczególnie w przypadku prowadzenia reakcji w dużej skali. Tego typu fosforany obniżają wprawdzie znacznie podatność odpowiednich plastyfikatów na palenie, jednakże ich własności zmiękczone ze względu na długość łańcucha alkilowego są niewielkie, a ponadto obniżają one odporność termiczną plastyfikatów, szczególnie polichlorku winylu na skutek stosunkowo łatwego odszczepiania chlorowcowodoru.

Istota wynalazku przedstawiona na schemacie reakcji polega na tym, że i mol tlenohalogenku fosforu estryfikuje się 0,1–2,9 molami alkilofenolu względnie mieszaniny alkilofenoli wobec 0,2–2% wagowych metali II lub III grupy układu okresowego jako katalizatora, najkorzystniej magnezu, w temperaturze 313–523 K, najkorzystniej 333–408 K, przy ciśnieniu 6,67–1013,2 hPa, najkorzystniej 53,3–133,3 hPa, aż do całkowitego przereagowania substratów i usunięcia ze środowiska reakcji chlorowcowodoru, a następnie otrzymany produkt pośredni w postaci mieszaniny alkilofenylchlorowcofosforanów wraz z zawieszonym chlorkiem metalu katalizującym pierwszy etap reakcji estryfikuje się 0,2–3 molami epichlorohydryny alkilenowej w temperaturze powyżej 333 K, najkorzystniej 333–403 K, aż do całkowitego przereagowania substratów, po czym pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się nadmiar epichlorohydryny alkilenowej, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę fosforanów alkilofenyl-2,3-dwuchlorowcoalkilenowe o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1 i R_2 oznaczają proste lub rozgałęzione rodniki alkilenowe o 1–12 atomach węgla, R_3 — wodór względnie prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilenowych

o 1–4 atomach węgla, X — chlorowiec, zaś m — liczbę całkowitą lub ułamkową zawartą w granicach 0,1–2,9.

Zasadniczą korzyścią wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku jest otrzymywanie fosforanów alkilofenylo-2,3-dwuchlorowcoalkilenowych, które posiadają zdolność zmękczenia tworzyw sztucznych i gumy, przy czym nie obniżają stabilności termicznej plastifikatorów. Ponadto obecność w cząsteczce tych fosforanów atomów chlorowca w znacznym stopniu zwiększa ich odporność na palenie. Ponadto okazało się nieoczekiwanie, że obecność w mieszaninie reakcyjnej po pierwszym etapie estryfikacji chlorku metalu zastosowanego jako katalizator powoduje dużą szybkość i selektywność reakcji estryfikacji alkilofenylochlorowcofosforanów z epichlorohydryną alkilenową i stopień przereagowania przewyższa 99% wydajności teoretycznej. W minimalnym stopniu biegą reakcje uboczne epichlorohydryny propylenowej o czym świadczy czystość otrzymywanych fosforanów określona w oparciu o zawartość fosforu i chlorowca przedstawioną w przykładach. Nie zachodzi więc konieczność zubożniania produktu po estryfikacji czynnikiem alkalicznym, co eliminuje dodatkową operację technologiczną oraz powstawanie uciążliwych ścieków o dużej zawartości alkilofenoli. Stosowany w reakcji estryfikacji nadmiar epichlorohydryny alkilenowej jest łatwy do usunięcia na drodze prostej destylacji. Ponadto reakcja pomiędzy alkilofenylochlorowcofosforanami i epichlorohydryną alkilenową nie ma tak gwałtownego charakteru jak reakcja pomiędzy tlenohalogenkiem fosforu i epichlorohydryną alkilenową.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. W ogrzewanej elektrycznie kolbie okrągłodennej o pojemności 750 cm³, zaopatrzonej w mieszaninę, chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz i barbotkę, umieszcza się 153 g (1 mol) tlenochlorku fosforu i 0,3 g metalicznego magnezu, zaś we wkraplaczu umieszcza się 26,2 g (0,1 mola) p-dodecylofenolu. Następnie włącza się mieszaninę i ogrzewanie, a po podgrzaniu zawartości kolby do temperatury 333 K rozpoczyna się wkraplanie p-dodecylofenolu, które prowadzi się przez około 1,8 ks przy równoczesnym barbotowaniu mieszaniny reakcyjnej azotem. Po zakończeniu wkraplania p-dodecylofenolu reakcję estryfikacji prowadzi się jeszcze przez 3,6 ks podnosząc stopniowo temperaturę reakcji do 383 K, po czym oznacza się liczbę kwasową mieszaniny poreakcyjnej, która wynosi 1 710 wobec teoretycznej wynoszącej 1 721, co świadczy o usunięciu ze środowiska reakcji chlorowodoru. Następnie mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury 373 K a w tym czasie do wkraplacza wprowadza się 361 g (3,9 mola) epichlorohydryny propylenowej, którą wkrapla się przez około 7,2 ks po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną ogrzewa się przez 3,6 ks podnosząc stopniowo temperaturę do 413 K, po czym pobiera się próbkę mieszaniny reakcyjnej i oznacza liczbę kwasową. Gdy liczba kwasowa osiągnie wartość poniżej 0,6 reakcję uważa się za zakończoną. Nadmiar epichlorohydryny propylenowej oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem 26,6 hPa w temperaturze do 413 K. Otrzymany produkt końcowy mieszanina fosforanów dodecylofenylo-2,3-dwuchloropropylenowych ma następującą charakterystykę, a mianowicie liczbę kwasową 0,6, zawartość fosforu 6,9% wobec teoretycznej 6,97%, zawartość chloru 46,5% wobec teoretycznej 46,35%, gęstość d^{20}_4 — 1,505, współczynnik załamania światła n^{20}_D — 1,4920.

Przykład II. W kolbie jak w przykładzie I z tą różnicą, że mieszaninę wyposażone jest w uszczelnienie hydrauliczne, umieszcza się 153 g (1 mol) tlenochlorku fosforu i 3 g metalicznego magnezu, zaś we wkraplaczu umieszcza się 313,6 g (2,9 mola) stopionego p-krezolu. Następnie włącza się mieszaninę i ogrzewanie, a po podgrzaniu zawartości kolby do temperatury 323 K rozpoczyna się wkraplanie fenolu, które prowadzi się przez 7,2 ks podnosząc stopniowo temperaturę do 383 K. Po zakończeniu wkraplania fenolu reakcję estryfikacji prowadzi się jeszcze przez 3,6 ks w temperaturze do 408 K, a następnie przez dalsze 7,2 ks pod zmniejszonym ciśnieniem 53,3 hPa. Po tym czasie pobiera się próbkę mieszaniny reakcyjnej i oznacza liczbę kwasową, której wartość wynosi 34,5 wobec teoretycznej wynoszącej 35. Następnie likwiduje się próżnię i ochładza mieszaninę reakcyjną do temperatury 333 K, w której rozpoczyna się wkraplanie 18,5 g (0,2 mola) epichlorohydryny propylenowej w ciągu 1,8 ks, po czym zawartość kolby ogrzewa się jeszcze przez 3,6 ks podnosząc stopniowo temperaturę do 413 K. Po zakończeniu reakcji pobiera się próbkę mieszaniny reakcyjnej i oznacza liczbę kwasową która wynosi 0,25. Następnie postępuje się jak w przykładzie I. Otrzymany produkt końcowy mieszanina fosforanów p-krezylo-2,3-dwuchloropropylenowych ma następującą charakterystykę, a mianowicie liczbę kwasową 0,26, zawartość fosforu

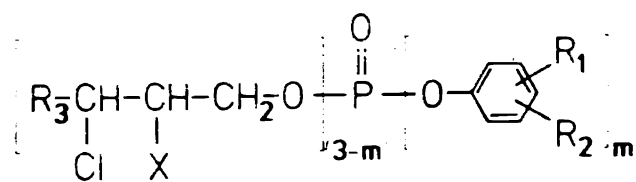
8% wobec teoretycznej 8,36%, zawartość chloru 2% wobec teoretycznej 1,91%, temperaturę topnienia 313,8 K, gęstość d^{20}_4 — 1,113.

Przykład III. W kolbie jak w przykładzie I umieszcza się 153 g (1 mol) tlenochlorku fosforu i 0,75 g metalicznego glinu, zaś we wkraplaczu umieszcza się 136 g (1 mol) frakcji izopropylofenoli. Następnie włącza się mieszadło i ogrzewanie, a po osiągnięciu temperatury 333 K rozpoczyna się wkraplanie izopropylofenoli, które prowadzi się przez 3,6 ks podnosząc stopniowo temperaturę do 383 K. Po zakończeniu wkraplania izopropylofenoli mieszaninę reakcyjną ogrzewa się dalej przez 5,4 ks w temperaturze 408 K. Następnie obniża się ciśnienie do 266,6 hPa i ogrzewa mieszaninę reakcyjną jeszcze przez 7,2 ks. Po tym czasie pobiera się próbkę i oznacza jej liczbę kwasową, która wynosi 885 wobec teoretycznej 887,8. Następnie likwiduje się próżnię oraz ochładza zawartość kolby do temperatury 373 K i w tej temperaturze wkrapla się 194 g (2,1 mola) epichlorohydryny propylenowej w ciągu 3,6 ks, utrzymując za pomocą łaźni wodnej temperaturę 373 K. Po zakończeniu wkraplania ogrzewa się mieszaninę reakcyjną dalej przez 3,6 ks podnosząc stopniowo temperaturę do 413 K, a następnie pobiera się próbkę mieszaniny reakcyjnej i oznacza liczbę kwasową, której wartość 0,6. Z kolei całą instalację podłącza się ponownie do układu próżniowego i przy ciśnieniu 26,6 hPa oddestylowuje się w temperaturze 413 K nadmiar epichlorohydryny propylenowej. Otrzymana mieszanina fosforanów izopropylofenylo-2,3-dwuchloropropylenowych ma następującą charakterystykę, a mianowicie liczbę kwasową 0,6, zawartość fosforu 7% wobec teoretycznej 7,07%, zawartość chloru 31,9% wobec teoretycznej 32,43%, gęstość d^{20}_4 — 1,752, współczynnik załamania światła n^{20}_D — 1,4253.

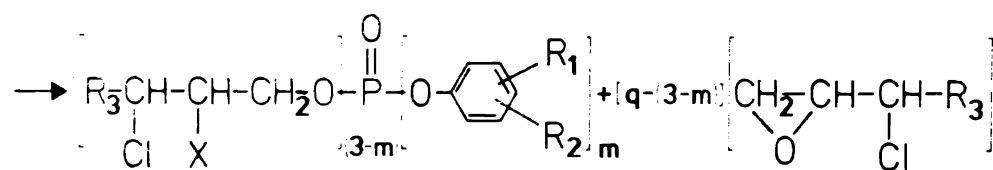
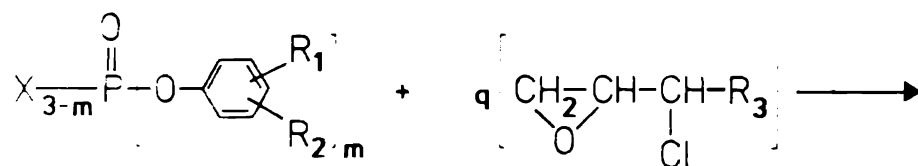
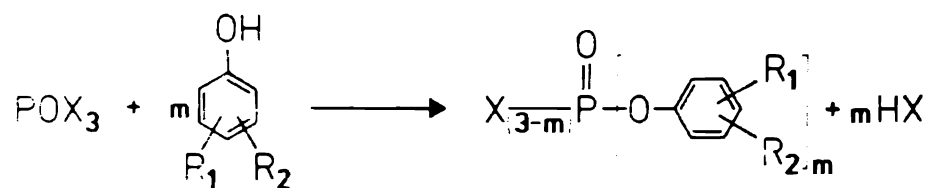
Przykład IV. W kolbie jak w przykładzie II umieszcza się 287 g (1 mol) tlenobromku fosforu i 1,9 g metalicznego magnezu, zaś we wkraplaczu umieszcza się 195 g (1,6 mola) frakcji ksilenoli. Następnie włącza się mieszadło i ogrzewanie, a po osiągnięciu temperatury 363 K rozpoczyna się wkraplanie frakcji ksilenolowej, które prowadzi się przez 3,6 ks podnosząc stopniowo temperaturę 403 K, po czym przy ciśnieniu 133,3 hPa prowadzi się reakcję przez dalsze 7,2 ks. Następnie redukuje się próżnię oraz ochładza zawartość kolby do 393 K i w tej temperaturze wkrapla 140 g (1,5 mola) epichlorohydryny propylenowej z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 413 K. Po zakończeniu wkraplania zawartość kolby ogrzewa się w tej temperaturze przez 3,6 ks, po czym pobiera się próbkę i oznacza liczbę kwasową, która wynosi 0,6. Następnie kolbę podłącza się do próżni i przy ciśnieniu 26,6 hPa oddestylowuje nadmiar epichlorohydryny propylenowej. Otrzymana mieszanina fosforanów ksylenylo-2-bromo-3-chloropropylenowych ma następującą charakterystykę a mianowicie liczbę kwasową 0,6, zawartość fosforu 6,3% wobec teoretycznej 5,7%, zawartość chloru 10,3% wobec teoretycznej 23,7%, zawartość bromu 23,1%, gęstość d^{20}_4 — 1,752, współczynnik załamania światła n^{20}_D — 1,4253.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania mieszaniny nowych fosforanów alkilofenylo-2,3-dwuchlorowcoalkilenowych o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1 i R_2 oznaczają proste lub rozgałęzione rodniki alkilenowe o 1–12 atomach węgla, R_3 — wodór względnie prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilenowy o 1–4 atomach węgla, X — chlorowiec, m — liczbę całkowitą lub ułamkową zawartą w granicach 0,1 do 2,9, **znamienny tym**, że 1 mol tlenohalogenku fosforu estryfikuje się 0,1–2,9 molami alkilofenolu względnie mieszaniny alkilofenoli wobec 0,2–2% wagowych metali II i III grupy układu okresowego jako katalizatora, najkorzystniej magnezu, w temperaturze 313–523 K, najkorzystniej 333–408 K, przy ciśnieniu 6,67–1013,2 hPa, najkorzystniej 53,3–133,3 hPa, aż do całkowitego przereagowania substratów i usunięcia ze środowiska reakcji chlorowcowodoru, a następnie otrzymany produkt pośredni w postaci mieszaniny alkilofenylochlorowcofosforanów wraz z zawieszonym chlorkiem metalu katalizującym pierwszy etap reakcji estryfikuje się 0,2–3 molami epichlorohydryny alkilenowej w temperaturze powyżej 333 K, najkorzystniej 333–403 K, aż do całkowitego przereagowania substratów, po czym pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się nadmiar epichlorohydryny alkilenowej.



WZÓR



SCHEMAT