



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.11.73 (P. 166901)

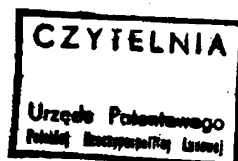
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1977

MKP C07d 49/02

Int. Cl.²
C07D 231/06



Twórcy wynalazku: Krzysztof Rudnicki, Zofia Kubica, Edward Grzywa,
Jerzy Wojciechowski, Edward Chromniak,
Krystyna Ertel

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

Sposób otrzymywania związków fosfoniowych

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania związków fosfoniowych stosowanych jako dodatki zmniejszające palność tworzyw poliuretanowych.

Znane dotychczas sposoby otrzymywania związków fosfoniowych, a w szczególności alkilofosforanów polegają na addycji tlenków alkenowych i/lub epichlorohydryny do PCl_3 , po czym otrzymane chlorki dwualkilofosforawe hydrolizuje się do dwualkilofosforynów i kondensuje ze związkami zawierającymi grupę karbonylową oraz aminami.

Opisany w patencie USA nr 3 294 710 sposób otrzymywania związków fosfonowych o ogólnym wzorze 1 w którym R i R' oznaczają jednakowe lub różne rodniki alkilowe lub haloalkilowe R^2 i R^3 jednakowe lub różne rodniki alkilenowe a R^4 rodnik alkilowy, polega na kondensacji dwuetylofosforynów z mieszaniną dwuetanoloaminy i 37%-owego roztworu formaliny sporządzoną przez 5 zmieszanie tych składników w temperaturze 20—30°C. Kondensację prowadzi się przez 40 minut w temperaturze 20—35°C, po oziębieniu mieszaninę ekstrahuje się eterem, a otrzymaną fazę wodną zagęszcza się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany produkt w postaci dwuetylo-15 -N,N-dwuetanoloaminometylofosfoniowy o zawartości 4,9% azotu i 12,3% fosforu i liczbie hydroksylowej 442 dodawano do polieteru na bazie sacharozy o liczbie hydroksylowej 473 i po wymie-

2 szaniu z katalizatorem i czynnikiem spieniającym otrzymano piankę samogasnącą według ASTM D 1692-59 T o zawartości 2,16% fosforu.

Proces otrzymywania dwuetylo-N,N-dwuetanoloaminometylofosfonianu wymaga stosowania trudnej operacji jaką jest proces ekstrakcji. Otrzymany związek można używać tylko do polieterów zawierających w swej budowie chemicznej pierścienie cykliczne, wykazuje niewielką skuteczność zmniejszania palności pianek poliuretanowych otrzymanych w oparciu o polieter liniowy.

Celem wynalazku jest otrzymanie związków fosforoorganicznych typu fosfoniowego w wyniku kondensacji kwaśnych alkilofosforynów z hydroksyalkilodwuaminą oraz związkiem zawierającym rodnik heterocykliczny według reakcji przedstawionej na rysunku, które stosowane do pianek poliuretanowych wpływają na zmniejszenie palności tych pianek.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się związek o ogólnym wzorze 2, w którym R i R' oznaczają rodniki CH_3- , $-\text{CH}_2\text{Cl}$ w wyniku kondensacji alkilofosforynów z hydroksyalkilodwuaminą oraz związkiem zawierającym rodnik heterocykliczny według schematu przedstawionego na rysunku.

Sposób według wynalazku polega na kondensacji 1 mola dwuetanoloaminy z 1 molem 30%-owego wodnego roztworu 1-fenilo-2,3-dwumetylopirazolonem-5, w temperaturze 20—30°C i wprowadzeniu 30

przy ciągłym mieszaniu i utrzymaniu temperatury 20–35°C 1 mola dwu-(2,3-dwuchloropropylofosforyn lub dwu (-2 chloropropylo)fosforynu. Mieszaninę reakcyjną miesza się aż do zaniku reakcji egzotermicznej, a następnie ogrzewa do temperatury 50°C utrzymując tą temperaturę przez okres 10 minut. Po oziębieniu usuwa się wodę przez destylację próżniową w temperaturze około 70°C przy ciśnieniu 10 mm Hg.

Otrzymany sposobem według wynalazku związek fosfoniowy stosowano jako dodatek do pianek poliuretanowych, w wyniku czego pianki poliuretanowe wykazywały własności samogasnące według systemu ASTM D 1969-59T. Obecność pierścienia pirazolowego w związku otrzymanym sposobem według wynalazku wpływa na wzrost skuteczności działania tego typu związków jako opóźniaczy płomienia w tworzywach poliuretanowych głównie ze względu na wysoką zawartość azotu, obecności pierścienia cyklicznego i aromatycznego. Otrzymany związek fosfoniowy można stosować jako opóźniacz palenia się pianek poliuretanowych otrzymanych w oparciu zarówno o polietery łańcuchowe jak i polietery rozgałęzione. Dodatkową zaletą sposobu według wynalazku jest całkowite wyeliminowanie ekstrakcji, co wpływa na skrócenie czasu procesu otrzymywania związków fosfoniowych.

Przykład I. Do kółby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr, zawierającej 34,3 g PCl_3 wprowadza się 46,3 g epichlorohydryny. Temperatura mieszaniny podnosi się do około 50°C, w której to mieszaninę wygrzewa się przez okres 2 godzin po czym oddestylowuje się nieprzereagowaną epichlorohydrynę. Do tak otrzymanego dwualkilochlorofosforynu wprowadza się przy ciągłym przedmuchu azotu, 4,5 g H_2O . Wydzielający się HCl absorbuje się w płuczce z wodą. Otrzymano dwu (2,3 dwuchloropropylofosforyn). Do 26,5 g dwuetanoloaminy dodaje się 147,1 g 30%-owego wodnego roztworu 1-fenylo-2,3 dwumetylopirazolonu-5 i miesza w temperaturze 20–30°C. Następnie przy ciągłym mieszaniu i utrzymaniu temperatury w granicach 20–35°C wprowadza się kroplami 76 g dwu-(2,3 dwuchloropropylo)-fosforyn. Mieszaninę poreakcyjną miesza się w przeciągu 1 godziny aż do zaniku reakcji egzotermicznej, po czym ogrzewa się do temperatury 50°C, w której to ogrzewa się przez 10 minut. Po oziębieniu usuwa się wodę, poprzez destylację próżniową w temperaturze około 70°C przy ciśnieniu 10 mm Hg. Otrzymuje się 142 g produktu o własnościach:

$$\begin{aligned} D^{20} &= 1,5354 \\ \% \text{ P} &= 5,2 \\ \% \text{ Cl} &= 24,5 \\ \% \text{ N} &= 7,1 \end{aligned}$$

Otrzymany związek fosfoniowy stosowano w procesie otrzymywania pianki poliuretanowej według następującej receptury: 60 g polieteru na bazie polioksypropylenowanego pentaerytrytu o liczbie hydroksylowej 472 miesza się z 40 g związku fosfoniowego, otrzymanego sposobem według wynalazku, o liczbie hydroksylowej 210, 0,8 g Silikonu L-520, 30 g Freonu 11, 1 g Desmorapidu pp. Po dokładnym wymieszaniu — około 1 minuty —

otrzymuje się mieszaninę o konsystencji kremu. Zawartość wlewa się do formy w której następuje spienienie i stabilizacja pianki. Otrzymuje się piankę o gęstości 30 kg/m^3 samogasnącą według ASTM D 1692-59 T.

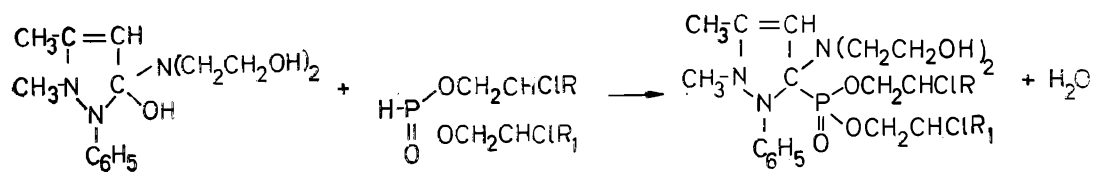
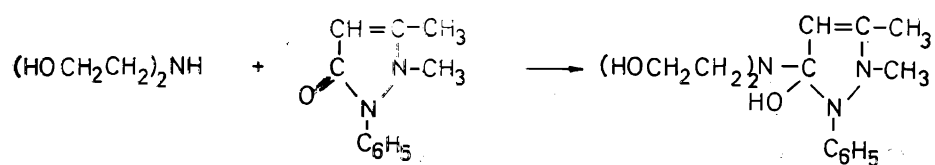
Przykład II. Do kolby jak w przykładzie I zawierającej 34,3 g PCl_3 wprowadza się w temperaturze 40–80°C 29,1 g tlenu propylenu. Temperatura mieszaniny podnosi się do około 60°C, w której to mieszaninę wygrzewa się przez okres 2 godzin. Otrzymany dwu (2-chloropropylo)chlorofosforan poddaje się hydrolizie przy użyciu 4,5 g wody. Wydzielający się HCl absorbuje się w płuczce z wodą. Otrzymuje się 59 g dwu (2-chloropropylo) fosforynu. Do 26,5 g dwuetanoloaminy dodaje się 147,1 g 30%-owego wodnego roztworu 1-fenylo-2,3 dwumetylopirazolonu-5 i miesza w temperaturze 20–30°C. Następnie przy ciągłym mieszaniu i utrzymaniu temperatury w granicach 20–35°C wprowadza się kroplami 59,0 g dwu-(2-chloropropylo)fosforyn. Mieszaninę poreakcyjną miesza się w przeciągu 1 godziny aż do zaniku reakcji egzotermicznej po czym ogrzewa się do temperatury 50°C w której to ogrzewa się przez 10 minut. Po oziębieniu usuwa się wodę poprzez destylację próżniową w temperaturze 70°C pod ciśnieniem 10 mm Hg. Otrzymuje się 120 g produktu o własnościach:

$$\begin{aligned} D^{20} &= 1,5358 \\ \% \text{ P} &= 6,1 \\ \% \text{ Cl} &= 14 \\ \% \text{ N} &= 8,2 \end{aligned}$$

Otrzymany związek fosfoniowy stosowano w procesie otrzymywania pianki poliuretanowej według następującej receptury: 65 g polieteru na bazie polioksypropylenowanego pentaerytrytu o liczbie hydroksylowej 472 miesza się z 35 g związku fosfoniowego otrzymanego sposobem według wynalazku o liczbie hydroksylowej 230, 1 g Silikonu L 520, 30 g Freonu 11, 0,8 g Desmorapidu pp. Po dokładnym wymieszaniu otrzymuje się konsystencję kremu. Zawartość wlewa się do formy w której następuje spienienie i stabilizacja pianki. Otrzymuje się piankę o gęstości 30 kg/cm^3 samogasnącą według ASTM D 1692-59 T.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania związków fosfoniowych o wzorze 2, w którym R i R_1 oznaczają grupy CH_3 i/lub CH_2Cl w szczególności do tworzyw poliuretanowych przez kondensację alkilofosforynów z hydroksyalkilaminą oraz związkiem zawierającym rodnik heterocykliczny, **znamienny tym**, że poddaje się kondensacji dwuetanoloaminę z 30% wodnym roztworem 1-fenylo-2,3-dwumetylopirazolonu-5 w temperaturze 20–30°C oraz dwualkilofosforynem, w szczególności dwu-(2,3 dwuchloropropylofosforynem) lub dwu-(2-chloropropylo)fosforynem przy czym stosunek molowy dwuetanoloaminy do 1-fenylo-2,3 dwumetylopirazolonu-5 i dwualkilofosforynu wynosi 1:1:1, po czym miesza się przez okres 1 godziny, następnie ogrzewa do temperatury 50°C i pod próżnią 10 mm Hg w temperaturze 70°C oddestylowuje się wodę.



Schemat