



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

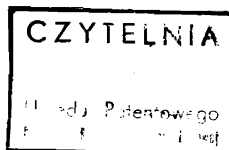
Zgłoszono: 25.03.75 (P. 179048)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.76

Opis patentowy opublikowano: 30.03.1979

Int. Cl.² C07F 9/09



Twórcy wynalazku: Tadeusz Skwarski, Bogumił Łaskiewicz, Henryk Struszczyk, Stanisław Koch, Pelagia Siedlecka, Zdzisław Bielawski, Krzysztof Krajewski

Uprawniony z patentu: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania nowych bromoarylofosforanów lub bromoalkiloarylofosforanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych bromoarylofosforanów lub bromoalkiloarylofosforanów, stosowanych do otrzymywania trudnopalnych włókien wiskozowych, do impregnacji ogniuoodporniających oraz do otrzymywania trudnopalnych folii z celulozy regenerowanej.

Dotychczas znane jest bromowanie fosforanu alifatycznego z zastosowaniem czterochlorku węgla jako rozpuszczalnika (francuski opis patentowy nr 2073606), w którym jako produkt reakcji otrzymuje się odpowiednie bromoalkilofosforany.

Znany jest także sposób chlorowania arylofosforanów w czterochlorku węgla w obecności promieniowania ultrafioletowego (japoński opis patentowy nr 7325240). Jako produkt reakcji otrzymuje się chloroarylofosforany. Stosowanie promieniowania ultrafioletowego preferuje wprowadzenie atomów chloru przede wszystkim do podstawników bocznych pierścienia benzenowego. Niedogodnością tego sposobu jest konieczność stosowania kosztownych urządzeń, jak na przykład chloratorów z promiennikami UV.

Dotychczas bromoarylofosforany otrzymywano w reakcji kondensacji tlenochlorku fosforu z bromofenolami, przy czym atomy bromu były ściśle zlokalizowane w pierścieniu fenylowym.

Znane sposoby wytwarzania bromoarylofosforanów według opisów patentowych Wielkiej Brytanii nr 874905 i 874906 dotyczą otrzymywania i zastosowania fosforanu bromotolilowego wytwarzanego

2

w reakcji bromowania bromem fosforanu tolilowego w benzenie w obecności jodu jako katalizatora. W układzie tym oprócz reakcji bromowania fosforanu trójtolilowego zachodzi również bromowanie rozpuszczalnika. W rezultacie otrzymuje się produkt, w którym możliwa jest obecność bromobenzenów. Proces ten jest w związku z tym mało efektywny.

• Sposób wytwarzania nowych bromoarylofosforanów lub bromoalkiloarylofosforanów, według wynalazku polega na tym, że arylofosforany o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R_1 , R_2 i R_3 są jednakowe lub różne i oznaczają podstawniki aryłowe lub alkiloaryłowe, takie jak ksylo-
lilowy, fenyłowy, nonylofenyłowy, poddaje się bromowaniu w rozpuszczalniku organicznym, zwłaszcza w czterochlorku węgla lub bez rozpuszczalnika, w obecności lub bez katalizatora, takiego jak pirydyna.

W sposobie według wynalazku zastosowanie rozpuszczalnika ułatwia przebieg procesu, natomiast stosowanie katalizatorów chemicznych powoduje wprowadzenie bromu, przede wszystkim do pierścienia aromatycznego. Otrzymuje się wówczas pochodną o odpowiednich własnościach predysponujących do stosowania produktu, zwłaszcza w charakterze środka zmniejszającego palność. W reakcji bromowania bez użycia katalizatora, wprowadzanie bromu następuje głównie w łańcuchu bocznym.

Otrzymane bromoarylofosforany, w zależności od warunków syntezy, posiadają własności umożliwiające ich stosowanie jako środków zmniejszających palność dla szerokiej gamy tworzyw sztucznych i włókien chemicznych, zwłaszcza wiskozowych.

Proces bromowania fosforanów arylowych zawierających podstawniki alkilowe według wynalazku jest wynikiem dwóch konkurencyjnych reakcji: wprowadzania bromu do pierścienia fenyłowego i wprowadzania bromu do ugrupowania alkilowego związanego z ugrupowaniem aromatycznym.

W zależności od warunków prowadzenia procesu przewagę może osiągnąć jeden lub drugi typ reakcji. W przypadku stosowania katalizatorów decydujące znaczenie posiada reakcja wprowadzania bromu do pierścienia fenyłowego, zaś w jego nieobecności reakcja konkurencyjna wprowadzania bromu do ugrupowania alkilowego.

W przypadku bromowania fosforanów arylowych zawierających pierścienie fenyłowe bez podstawników bocznych wprowadzenie bromu następuje do ugrupowania aromatycznego, przy czym stosowanie katalizatorów według wynalazku powoduje zwiększenie szybkości reakcji.

Proces bromowania fosforanów arylowych w układzie według wynalazku nie zachodzi selektywnie, to znaczy z otrzymaniem na przykład podstawienia tylko w jednej pozycji w pierścieniu fenyłowym. W związku z tym otrzymuje się mieszaninę izomerów, przy czym ich skład uzależniony jest od warunków prowadzenia tego procesu a zwłaszcza stosowanego rozpuszczalnika i katalizatora. Ten dodatkowy czynnik nakłada się na omówione poprzednio zjawisko kierującego wpływu katalizatora w fosforanach alkiloarylowych.

Prowadzenie reakcji bromowania według wynalazku z udziałem lub bez katalizatorów daje możliwość otrzymywania fosforanów bromoarylowych o własnościach predysponujących je do stosowania w charakterze środków zmniejszających palność dla określonych rodzajów katalizatorów.

W sposobie według wynalazku stosowanie katalizatora lub prowadzenie procesu w jego nieobecności w rozpuszczalniku nie ulegającym bromowaniu stanowi zaletę w przypadku fosforanów arylowych. W tym przypadku mamy do czynienia z dodatkowym wpływem na przebieg procesu bromowania współdziałającego efektu indukcyjnego grupy $P=O$.

W wyniku procesu bromowania fosforanów trójarylowych według wynalazku otrzymany produkt w obecności katalizatora, posiada wysoką odporność na hydrolityczne działanie wody oraz wodnych roztworów kwasów i zasad przy jednocześnie bardzo dobrych własnościach emulgowania w wiskozie, przy czym otrzymane emulsje bromowanych fosforanów trójarylowych są trwałe w przeciwieństwie do znanego fosforanu trój(2,3-dwubromopropyloвого), występującego pod handlową nazwą Flam-mex T23P.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymywanie końcowego produktu o własnościach termicznych predysponujących je do stosowania w charakterze środków zmniejszających palność. W zna-

nych sposobach otrzymywania tylko fosforanu bromotolilowego według wynalazku Wielkiej Brytanii nr 874905 i 874906 proces bromowania prowadzony w benzenie czyli rozpuszczalniku ulegającemu bromowaniu powoduje powstanie produktu o mniejszej zawartości bromu w wyniku jego zużywania na bromowanie rozpuszczalnika. Równocześnie aktywność stosowanego w omawianym sposobie jodu jako katalizatora jest o wiele niższa niż w przypadku katalizatorów według wynalazku. Wyższa ich aktywność powoduje między innymi zwiększenie szybkości procesu i skrócenie czasu jego trwania w porównaniu do znanych sposobów.

Bromowane fosforany trójaryłowe otrzymane sposobem według wynalazku wprowadzone do włókien jako dodatki zmniejszające palność odznaczają się wysoką odpornością na wymywanie w procesie prania.

Dodatkową zaletą sposobu według wynalazku jest prosta metoda otrzymywania produktu oraz stosowanie typowej aparatury do jego syntezy.

Podane poniżej przykłady ilustrują bliżej sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do kolby czteroszyjnej zaopatrzonej w mieszało, termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną połączoną z płuczką do absorpcji wydzielającego się bromowodoru wprowadzono 100 części wagowych dwufenylo-nonylofenylofosforanu o $n_D^{20} = 1,5402$ w 160 częściach objętościowych czterochloru węgla. Przy ciągłym mieszaniu wprowadzono w temperaturze 30°C w ciągu 30 minut 35,2 części objętościowych bromu, a następnie utrzymywano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 60°C w ciągu 3 godzin. Po tym czasie oddestylowano nieprzereagowany nadmiar bromu w ciągu 1 godziny w temperaturze 75°C . Po zakończeniu reakcji przemywano mieszaninę poreakcyjną wodą do uzyskania $\text{pH} = 7$, a następnie po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnika i wysuszeniu do stałej masy pod ciśnieniem $9,8 \times 10^{-4} \text{ N/m}^2$ w temperaturze 50°C otrzymano z wydajnością 95% bromo(dwufenylo-nonylofenylo)-fosforan w postaci lepkiej cieczy koloru jasnosłomkowego o $n_D^{20} = 1,5430$ i składzie chemicznym: $C=60,6\%$, $H=5,5\%$, $P=5,6\%$.

Przykład II. Do aparatury jak w przykładzie I wprowadzono 100 części wagowych trójksylilofosforanu o $n_D^{20} = 1,5521$ w 150 częściach objętościowych czterochloru węgla. Przy ciągłym mieszaniu wprowadzono w temperaturze 30°C , w ciągu 30 minut 36,9 części objętościowych bromu, a następnie otrzymywano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 60°C w ciągu 4 godzin. Po tym czasie oddestylowano nieprzereagowany nadmiar bromu w ciągu 1 godziny w temperaturze 75°C .

Produkt wydzielono jak w przykładzie I. Otrzymano bromo(trójksylilo)fosforan w postaci lepkiej cieczy koloru ciemnosłomkowego o $n_D^{20} = 1,5885$ i składzie chemicznym $C=44,0\%$; $H=3,95\%$; $P=4,8\%$.

Przykład III. Do aparatury jak w przykładzie I wprowadzono 100 części wagowych trójksylilofosforanu o $n_D^{20} = 1,5521$ oraz 2,5 części objętościowych pirydyny jako katalizatora. Przy cią-

głym mieszanii wprowadzono w temperaturze 30°C w ciągu 30 minut 36,9 części objętościowych bromu, a następnie utrzymywano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 60°C przez 4 godziny. Po tym czasie oddestylowano nieprzereagowany nadmiar bromu w ciągu 1 godziny w temperaturze 75°C. Po zakończeniu reakcji do mieszaniny reakcyjnej dodano 300 części objętościowych czterochloru węgla. Produkt wydzielono następnie jak w przykładzie I.

Otrzymano z wydajnością 79% bromo(trójksylilo)fosforan w postaci lepkiej cieczy koloru ciemnosłomkowego o $n_D^{20} = 1,5951$ i składzie chemicznym: C = 38,5%; H = 3,44%; P = 4,60%.

Przykład IV. Do aparatury jak w przykładzie I wprowadzono 100 części wagowych trójksylilofosforanu o $n_D^{20} = 1,5521$. Przy ciągłym mieszanii wprowadzono w temperaturze 30°C w ciągu 30 minut 36,9 części objętościowych bromu, a następnie utrzymywano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 60°C przez 4 godziny. Po tym czasie odde-

stylowano nieprzereagowany nadmiar bromu w ciągu 1 godziny w temperaturze 75°C. Po zakończeniu reakcji do mieszaniny reakcyjnej dodano 200 części objętościowych czterochloru węgla.

Produkt wydzielono następnie jak w przykładzie I. Otrzymano z wydajnością 88% bromo(trójksylilo)fosforan w postaci lepkiej cieczy koloru ciemnosłomkowego o $n_D^{20} = 1,5919$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych bromoarylofosforanów lub bromoalkiloarylofosforanów, **znamienny** tym, że arylofosforany o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R_1 , R_2 i R_3 oznaczają podstawniki aryłowe lub alkiloaryłowe, jednako- lub różne takie jak ksylilowy, fenyłowy, nonylofenylowy poddaje się bromowaniu za pomocą bromu, ewentualnie w obecności rozpuszczalnika takiego jak czterochlorek węgla i ewentualnie w obecności katalizatora takiego, jak pirydyna.

