



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 233 846 A5

4(51) C 07 F 9/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 07 F / 269 426 1	(22)	13.11.84	(44)	12.03.86
(31)	551,641	(32)	14.11.83	(33)	US

(71)	siehe (73)
(72)	Giolito, Silvio L.; Mirviss, Stanley B., US
(73)	Stauffer Chemical, COMP., New York, US

(54) Verfahren zur Herstellung von Triarylphosphaten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Triarylphosphaten. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Phosphorylierungsverfahrens zur Herstellung von Triarylphosphaten, das eine Reinigung in einfacher Weise und mit geringen Kosten gestattet. Erfindungsgemäß werden Triarylphosphate durch Phosphorylierung von Alkylphenolen ohne Verwendung eines Phosphorylierungskatalysators hergestellt. Zu einer verbesserten Phosphorylierungsstufe gehört das Vorwärmen eines Alkylphenol-Ausgangsproduktes auf 150°C und die Vervollständigung der Reaktion bei 215°C oder höher in Anwesenheit eines stöchiometrischen Überschusses von Alkylphenol. Die Abwesenheit des Phosphorylierungskatalysators vereinfacht die destillative Reinigung des Reaktionsproduktes, indem es vermieden wird, das gereinigte Produkt als Destillat abzuführen.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Triarylphosphaten der Formel $(RO)_3PO$, worin die R-Gruppen gleich oder verschieden sind und unter Phenyl oder Alkylphenyl ausgewählt werden, wobei Alkylphenyl einen Alkylteil von 3 oder 4 Kohlenstoffatomen hat, mit der Maßgabe, daß die Triarylphosphate ein durchschnittliches Molverhältnis von Alkylteil zu Phenylgruppe von etwa 0,1:1 bis etwa 0,75:1 aufweisen, durch Alkylieren von Phenol in einer ersten Stufe, um zu einem alkylierten Phenol-Ausgangsprodukt zu gelangen, anschließendes Phosphorylieren des Phenol-Ausgangsproduktes in einer zweiten Stufe, **gekennzeichnet durch**
 - (a) Erhitzen des alkylierten Phenol-Ausgangsproduktes aus der ersten Stufe auf wenigstens 150°C vor Berührung mit dem Phosphorylierungsmittel,
 - (b) Kombinieren des alkylierten Phenol-Ausgangsproduktes von Stufe a) mit dem Phosphorylierungsmittel in einem solchen Verhältnis, daß das Ausgangsprodukt in stöchiometrischem Überschuß vorliegt,
 - (c) Erhitzen des Gemisches aus alkyliertem Phenol-Ausgangsprodukt und Phosphorylierungsmittel auf eine Temperatur von wenigstens 215°C bis die Phosphorylierungsreaktion im wesentlichen abgeschlossen ist, und
 - (d) Durchführen der Stufen b) und c) in Abwesenheit einer wirksamen Menge an Phosphorylierungskatalysator.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Triarylphosphate aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Isopropylphenyl/Phenylphosphaten oder Tertiärbutylphenyl/Phenylphosphaten besteht.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der stöchiometrische Überschuß des alkylierten Phenol-Ausgangsproduktes in Stufe b) ein wenigstens etwa 5 Ma.-%iger Überschuß ist, bezogen auf die Masse des Ausgangsproduktes.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Gemisch aus Stufe c) auf eine Temperatur von wenigstens etwa 245°C erhitzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Triarylphosphaten. Triarylphosphate werden verwendet als funktionelle Medien wegen ihrer weichmachenden und schmierenden Eigenschaften. Insbesondere nützlich sind „synthetische“ Triarylphosphate, hergestellt aus Gemischen von Phenol und Alkylphenolen, worin die Alkylgruppe 3 oder 4 Kohlenstoffatome aufweist. Daher werden Triarylphosphate wie Isopropylphenyl/Phenylphosphate und Tertiärbutylphenyl/Phenylphosphate hergestellt, da sie gewünschte Eigenschaften wie geringe Färbung, Viskosität, Fließpunkt usw. aufweisen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Übliche Verfahren zur Herstellung von Triarylphosphaten bestehen aus zwei Stufen. In der ersten Stufe erfolgt die Alkylierung von Phenol mit einem Olefin, um ein Alkylphenol-Ausgangsprodukt zu erhalten. In der zweiten Stufe wird mittels Wärme und einem Katalysator das Ausgangsprodukt phosphoryliert, wobei ein rohes Phosphatesterprodukt anfällt. Abhängig von der beabsichtigten Verwendung des Triarylphosphats kann eine dritte Verfahrensstufe angehängt werden, in der das Rohprodukt durch Destillation gereinigt wird. Typische Synthese- und Reinigungsstufen für Triarylphosphate sind in den US-PS Re 29540 und 4 139 487 beschrieben.

Im Stand der Technik werden Triarylphosphatsynthesen ohne Phosphorylierungskatalysator beschrieben. Beispielsweise werden in den US-PS 1 425 392, 2 087 421 und 2 168 587 Kresole, tertiäre Amylphenole und Petrolphenol bei erhöhten Temperaturen phosphoryliert.

Die Verwendung von Katalysatoren wie $MgCl_2$ oder $AlCl_3$ in der Phosphorylierungsstufe erhöht allgemein die Reaktionsrate, jedoch ist in einem nachfolgenden Schritt die Entfernung des Katalysators erforderlich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von verbesserten Phosphorylierungsverfahren zur Herstellung von Triarylphosphaten, die eine Reinigung in einfacher Weise und mit geringen Kosten gestatten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue technologische Verfahrensschritte für die Herstellung von Triarylphosphaten ohne die Verwendung eines Phosphorylierungskatalysators aufzufinden.

Erfindungsgemäß wird ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Triarylphosphaten aus der Phosphorylierung von Alkylphenolen zur Verfügung gestellt. Das erfindungsgemäße Verfahren geht von einer Phosphorylierung mit den folgenden wesentlichen Schritten aus

- (a) Vorwärmen des Alkylphenol-Ausgangsproduktes,
- (b) Kombinieren eines stöchiometrischen Überschusses an alkylierten Phenol-Ausgangsprodukt mit dem Phosphorylierungsmittel,
- (c) Erhitzen des Reaktionsgemisches auf eine ausgewählte Temperatur bis zur vollständigen Umsetzung, und
- (d) Durchführung der Schritte (a) und (c) in Abwesenheit des Phosphorylierungskatalysators. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Reinigung des Reaktionsproduktes durch Destillation ohne Entfernung des gewünschten Endproduktes als kondensierte Dampfphasendestillat.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Phosphatester sind Gemische von einem oder mehreren Triarylphosphaten, die durch die Formel $(RO)_3PO$ erfaßt werden, worin R Gruppen darstellt, die gleich oder verschieden und Phenyl oder Alkylphenyl sind, wobei der Alkylphenylrest einen Alkylteil von drei oder vier Kohlenstoffatomen aufweist, mit der Maßgabe,

daß die Triarylphosphate ein durchschnittliches Molverhältnis von Alkylteil zu Phenylgruppe von etwa 0,1:1 bis etwa 0,75:1 haben.

Besonders bevorzugte Phosphatester sind Isopropylphenyl/Phenylphosphate, sekundäre Butylphenyl/Phenylphosphate und tertiäre Butylphenyl/Phenylphosphate.

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt eine Verbesserung gegenüber den üblichen Triarylphosphat-Herstellungsverfahren dar, unter Verwendung der nacheinander folgenden Schritte der Alkylierung und Phosphorylierung. Ein zusätzlicher Verfahrensschritt bei den üblichen Triarylphosphat-Herstellungsverfahren ist die Reinigung des rohen Phosphatesterreaktionsproduktes durch Destillation und/oder Waschen. Die Einzelheiten der konventionellen Alkylierung, Phosphorylierung und Reinigung bei der Herstellung von Triarylphosphaten sind in der US-PS 3576923 und 4 139 487 beschrieben, auf deren Offenbarung hier Bezug genommen wird. Das erfindungsgemäße Verfahren wird praktiziert unter folgenden Änderungen der konventionellen Phosphatester-Herstellungsverfahren.

Erste Stufe: Alkylierung

Die Alkylierungsstufe für das Verfahren ist die gleiche wie bei den konventionellen Alkylierungsverfahren, mit der Ausnahme, daß jeglicher Katalysator, der zur Unterstützung der Alkylierung ausgewählt wurde, entweder von Art oder Menge her uneffektiv als Alkylierungskatalysator ist. Er kann von einer Art sein, die leicht entfernt werden kann wegen seiner unlöslichen Natur (z. B. ein saurer Ton). Jeglicher im Alkylat vorhandener Katalysator, der sich auf die Beschleunigung der Phosphorylierung auswirken würde, sollte dem Eintrag des Alkylphenol-Ausgangsproduktes in die Phosphorylierungsstufe des Verfahrens entfernt oder inaktiviert werden. Der Begriff „Alkylierungs-Ausgangsprodukt“, wie er hier verwendet wird, ist als Gemisch definiert, von nichtumgesetztem Phenol, monoalkylierten Phenolen und geringen Anteilen polyalkylierten Phenolen, oder fraktionierten Anteilen dieses Gemisches. Das Alkylphenol-Ausgangsprodukt ist auf Phenolprodukte beschränkt, die mit Olefinen mit drei oder vier Kohlenstoffatomen alkyliert sind. Beispielhafte Olefine für die Alkylierung sind Propen, Isobutylen oder Diisobutylen.

Zweite Stufe: Phosphorylierung

Die Phosphorylierung erfolgt durch in Berührungbringen des Alkylphenol-Ausgangsproduktes der ersten Verfahrensstufe mit dem Phosphorylierungsmittel. Typische Phosphorylierungsmittel sind Phosphoroxychlorid, Phosphoroxylbromid oder Phosphorsäure. Das bevorzugte Phosphorylierungsmittel ist Phosphoroxychlorid.

Die Phosphorylierungsstufe wird durch die folgenden Bedingungen in Übereinstimmung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren modifiziert:

- a) das alkylierte Phenol-Ausgangsprodukt des ersten Verfahrens wird auf wenigstens 150°C erhitzt vor Berührung mit dem Phosphorylierungsmittel,
- b) das alkylierte Phenol-Ausgangsprodukt der Stufe a) wird mit dem Phosphorylierungsmittel in solchen Anteilen vermischt, daß das Ausgangsprodukt in stöchiometrischem Überschuß vorliegt. Im allgemeinen ist wünschenswert, das alkylierte Phenol-Ausgangsprodukt in zumindest fünfprozentigem Überschuß über die stöchiometrischen Erfordernisse (bezogen auf die Masse des alkylierten Phenols) hinaus einzusetzen,
- c) das Reaktionsgemisch von Stufe b), das alkyliertes Phenol und Phosphorylierungsmittel enthält, wird auf eine Temperatur von wenigstens 215°C erhitzt. Diese Temperaturhöhe wird beibehalten bis zum im wesentlichen vollständigen Abschluß der Phosphorylierungsreaktion. Es wird bevorzugt, das Reaktionsgemisch in dieser Stufe auf wenigstens etwa 245°C zu erhitzen. Empfehlenswert ist es auch, die Steigerung der Erwärmung (Rate) in dieser Reaktionsstufe so schnell wie es praktisch möglich ist vorzunehmen.

Die Vollständigkeit der Reaktion in dieser Phosphorylierungsstufe kann durch Beobachtung der HCl-Gasbildung aus der Reaktionszone bestimmt werden. Alternativ dazu können aliquote Teile des Reaktionsgemisches zu Analyse Zwecken abgezogen werden.

Mit dieser Erfindung konnte festgestellt werden, daß durch Führung der Phosphorylierungsreaktion bei den geänderten erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen die Phosphorylierungsreaktion mit nahezu der gleichen Rate und mit nahezu der gleichen Ausbeute an Triarylphosphat abläuft als wenn die Phosphorylierung über eine konventionell katalysierte Reaktion durchgeführt wird. Ein nebenbei erzielter Vorteil der erfindungsgemäßen Arbeitsweise ist der, daß aus dem rohen Triarylphosphat-Reaktionsprodukt der zweiten Stufe kein Phosphorylierungskatalysator (insbesondere nichtflüchtige Salze) entfernt werden muß.

Reinigungsstufe

Das erfindungsgemäße Verfahren kann allein durch die Arbeitsweise gemäß der ersten und zweiten Verfahrensstufe in der beschriebenen Weise praktiziert werden. Im allgemeinen muß jedoch das rohe Reaktionsprodukt der zweiten Stufe weiter bearbeitet werden, um es als funktionelles Medium einsetzen zu können.

Das wesentliche Verfahren der Reinigungsstufe ist die Destillation. Darüber hinaus wird die Destillation in zwei getrennten Phasen durchgeführt.

Zuerst sollte das rohe Phosphatester-Reaktionsprodukt destilliert werden, um nicht umgesetztes Phenol und Alkylphenole des im Überschuß zugesetzten Ausgangsproduktes zu entfernen.

Die zweite Phase der Destillation beginnt, wenn die nicht umgesetzten phenolischen Bestandteile im wesentlichen aus dem rohen Phosphatester-Reaktionsprodukt entfernt worden sind. Das Reaktionsprodukt wird danach fraktioniert durch Entfernung von Anteilen niedriger siedender Phosphatester als Destillat. Die Entfernung niedriger siedender Phosphatester wird fortgesetzt, bis der Destillationsrückstand die chemischen und physikalischen Eigenschaften (z. B. Viskosität, Alkyl/Phenolverhältnis) hat, die im Phosphatesterprodukt gewünscht sind. Im allgemeinen wird die Destillation des Phosphatesters bei Unterdruck (vorzugsweise weniger als 10 mm Hg) durchgeführt, um eine Phosphatesterzersetzung zu vermeiden.

Ein wesentlicher Vorteil des soeben beschriebenen Reinigungsverfahrens ist es, daß das Triarylphosphat nicht verdampft und in dieser Phase aus der Destillationszone entfernt werden muß, um als kondensiertes Destillatprodukt zurückgewonnen zu werden. Das erfindungsgemäße Triarylphosphatprodukt kann als Flüssigkeit in Form eines Destillationsrückstandes zurückgewonnen werden. Darüber hinaus wird durch das Fehlen eines Katalysatorsalzes das Problem Destillationsrückstand-Rückgewinnung/Verbringung vermieden.

Das Reinigungsverfahren kann durch konventionelles Waschen oder andere Reinigungsweisen gewünschtenfalls ergänzt werden.

Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Apparatur: Ein 500-ml-Kolben war mit einem Thermometer, Rührstab und Rückflußkühler ausgestattet. Ein Kolbenhals war für einen Tropftrichter für die Zugabe von POCl_3 vorgesehen. Kolben und Inhalt wurden über einen thermostatisch gesteuerten Heizmantel erhitzt. Ausgetriebenes HCl -Gas aus dem Kolben wurde in einer Falle aufgefangen, die eine alkalische Lauge enthielt.

Allgemeine Verfahrensweise: Ein Mol gemischten Isopropylphenol/Phenol-Ausgangsprodukt wurde mit 0,33 Molen POCl_3 umgesetzt. Der Kolbeninhalt wurde kontinuierlich gerührt, um die HCl -Entfernung aus dem Reaktionsgemisch zu unterstützen. Als die HCl -Entfernung aufhörte, wurde das Reaktionsgefäß auf unter 90°C gekühlt und das Reaktionsprodukt mit Stickstoff durchgespült.

Versuch A: Isopropylphenyl/Phenylphosphat wurde hergestellt durch Einbringen von POCl_3 in den Kolben bei Zimmertemperatur und langsames Erhitzen der Charge auf 255°C über einen Zeitraum von 12 Stunden. Das graduelle Fortschreiten der Reaktion ist in Tabelle I gezeigt.

Versuch B: Dieser Kontrollversuch wurde in einer Weise ähnlich wie beim Versuch A durchgeführt, jedoch unter Verwendung von 1 Ma.-% (bezogen auf Isopropylphenol) MgCl_2 -Phosphorylierungskatalysator. Die Erwärmungsrate lag höher als beim Versuch A, doch Tabelle I bestätigte, daß die Reaktionsrate signifikant schneller war.

Versuch C:

Bei diesem Versuch wurde mit Vorwärmen des Alkylphenols vor Zugabe des Phosphorylierungsmittels gearbeitet. Das Alkylphenol wurde auf 165°C vor der Zugabe des POCl_3 erhitzt. Nachdem das POCl_3 hinzugegeben war, wurde das Gemisch schnell auf 295°C erhitzt. Dieses Verfahren führte zu einer anwachsenden Reaktionsrate im anfänglichen Stadium, änderte jedoch nicht an der erforderlichen Reaktionszeit. Die Reaktionsrate ist in Tabelle I wiedergegeben.

Versuch D:

Dieser Versuch stellt die praktische Anwendung der Erfindung dar. Ein Überschuß von 5 Ma.-% Isopropylphenol wurde auf 150°C erhitzt und POCl_3 langsam unter schnellem Erhitzen des Gemisches auf 245°C hinzugesetzt. Dieses Verfahren führte zu einer schnelleren Reaktion, und man erhielt 95% Ausbeute des gewünschten Produktes (bezogen auf HCl).

Versuch E:

Dieser Versuch liegt außerhalb der Erfindung und ist ein Vergleich zur Praxis des Versuchs D. Es wurde ein Überschuß von 5 Ma.-% Isopropylphenol verwendet. Das Isopropylphenol wurde anfänglich auf 100°C erhitzt und danach unter POCl_3 -Zugabe langsam auf 197°C erhitzt. Die langsamere Reaktionsrate ist aus den Zahlen in Tabelle I ersichtlich.

Tabelle I

Versuch	Reaktionszeit (min)	Vollst. d. Reaktion (%)
A	100	30
A	150	35
A	200	42
A	250	52
A	300	58
A	325	60
A	450	80
A	475	81
A	725	88
B	50	91
B	100	97
B	140	99
C	50	25
C	100	48
C	150	64
C	200	73
C	250	78
C	300	82
C	400	83
C	450	88
C	580	90
C	725	92
D	50	83
D	75	90
D	175	95
E	100	7
E	160	12
E	200	17
E	260	29
E	290	42
E	340	60
E	400	68
E	430	72
E	630	86

Beispiel 2

Versuch F: Der Versuch dieses Beispiels wurde in der gleichen Apparatur wie im Beispiel 1 durchgeführt. Eine Menge gemischter tertiär-Butylphenole mit einem C₄:Phenolverhältnis von 0,3 wurde auf 160°C erhitzt und in einem 5Ma.-%igem stöchiometrischen Überschuß mit POCl₃ umgesetzt. Die Temperatur wurde auf 216°C so schnell wie möglich erhöht. Es wurde kein Katalysator eingesetzt.

Man erhielt eine 99%ige Ausbeute des gewünschten Produkts innerhalb von 3 Stunden, wobei man erfindungsgemäß arbeitete. Die Reaktionsrate ist in Tabelle II wiedergegeben.

Versuch G: Dieses Beispiel ist ein Kontrollversuch unter Verwendung eines Katalysators und bildet einen Vergleich zum Versuch F. Es wurde wie beim Versuch F verfahren mit der Ausnahme, daß MgCl₂-Katalysator hinzugegeben wurde. Die Reaktionsrate ist in Tabelle II aufgeführt.

Die Reaktionsraten und Ausbeuten der Versuche F und G sind vergleichbar.

Tabelle II

Versuch	Reaktionszeit (min)	Vollständ. d. Reaktion (%)
F	20	23
F	40	47
F	60	53
F	80	61
F	100	69
F	120	77
F	140	90
F	160	90
F	180	99
G	20	32
G	40	42
G	60	53
G	80	68
G	100	75
G	120	81
G	140	84
G	160	91
G	180	100

Während die Erfindung in Hinblick auf bestimmte Ausführungsformen beschrieben wurde, ist sie jedoch nicht darauf beschränkt, und es sollte klar sein, daß Varianten und Modifikationen erfolgen können ohne vom Schutzbereich abzuweichen. Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Patentansprüche definiert.