



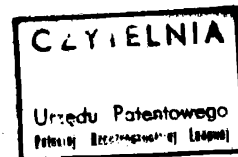
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.05.77 (P. 198257)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.78

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1981



Int. Cl.^a

C07F 9/32

C07F 9/40

Twórcy wynalazku: Marek Studnicki, Roman Szyłwański, Władysław Walczyk, Leszek Żabski

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk — Zakład Polimerów, Zabrze (Polska)

Sposób otrzymywania mieszaniny estrów kwasów fosfonowych i fosfinianowych z alkoholami wielowodorotlenowymi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mieszaniny estrów kwasów fosfonowych i fosfinianowych z alkoholami wielowodorotlenowymi.

Związki otrzymywane według wynalazku są związkami nowymi i mają zastosowanie jako opóźniacze palenia tworzyw sztucznych, szczególnie poliuretanów, poliestrów i epoksydów, jako plastifikatory tworzyw sztucznych oraz jako wielowodorotlenowy substrat wielu reakcji w syntezie organicznej, np. reakcji poliestryfikacji, jako środki powierzchniowo-czynne, jako dodatki zmniejszające tarcie powierzchni metalowych itp.

Dotychczas do tych celów stosowano wielowodorotlenowe związki fosfonowe wytwarzane przez działanie aldehydami i bis/hydroksyalkilo/aminami na fosforyny dwualkilowe względnie przez działanie tlenkami alkenowymi i aldehydami na związki dioksafosfolanowe, względnie aldehydami i/lub tlenkami alkenowymi na fosforyny dwualkilowe lub na fosforyny trójąłkilowe (według J. W. Lyons: The Chemistry and Uses of Fire Retardants, Wiley Interscience, N. York 1970 oraz M. W. Ramney; Fire Resistant and Flame Retardant Polymers, Noyes Data Corp, Park Ridge 1974). Wobec tego do otrzymywania estrów alkoholi wielowodorotlenowych i kwasów fosfonowych konieczne było stosowanie półproduktów: fosforynów dwualkilowych lub związków dioksafosfolanowych lub fosforynów trójąłkilowych otrzymywanych w oddzielnych operacjach i w oddzielnej aparaturze.

2

Fosforyny dwualkilowe otrzymywano głównie działaniem prostego alkoholu jednowodorotlenowego na trójbromek fosforu w obecności stechiometrycznych ilości wody i/lub amin względnie słabo alkalicznych związków nieorganicznych wiążących wydzielający się chlorowódor. Procesy te często prowadzono w fazie gazowej lub w środowisku rozpuszczalników, przykładowo w benzenie (patrz G. M. Kosolapoff, L. Maier: Organic Phosphorus Compounds, Vol. 5, Wiley Interscience, N. York 1973).

Zarówno fosforyny dwualkilowe lub związki dioksafosfolanowe przed ich użyciem wymagały operacji wyodrębniania i oczyszczania, na ogół metodą destylacyjną. Konieczność oddzielnego otrzymywania półproduktów: fosforynów dwualkilowych lub związków dioksafosfolanowych oraz ich oczyszczania powodowały konieczność wykonywania żmudnych, niebezpiecznych i pracochłonnych operacji dodatkowych. Ponadto uzyskane produkty końcowe w postaci wielowodorotlenowych związków fosfonowych lub ich mieszanin wykazują w wielu zastosowaniach niezbyt wystarczającą odporność na czynniki fizyczne i chemiczne.

Dotychczas estry fosfinianowe otrzymuje się w reakcji trójbromku fosforu z trójbromkiem glinu, bromkiem etylu oraz etylenem lub w reakcji kwasów hydroksyalkilofosfinianowych z tlenkami alkenowymi i alkoholami gdzie otrzymuje się mie-

szaniny zawierające estry hydroksyalkilowe hydroksyalkilofosfinianów opis patentowy Francji nr 1519 217. W reakcji białego fosforu z tlenkami alkenowymi i alkoholami otrzymuje się mieszaniny zawierające związki fosfinianowe opis patentowy St. Zjed. Ameryki Nr 3 624 044, opis patentowy Francji Nr 2 034 359. W reakcji tróchlorku fosforu z tróchlorkiem glinu i benzenem lub toluenem a następnie alkoholami otrzymuje się arylofosfiniany (publikacje Legin G. Ya, Zh. Obsc. Chim., 1973, 43 (10) 2202).

Celem wynalazku jest uniknięcie wyżej wymienionych niezgodności i opracowanie sposobu otrzymywania mieszaniny wielowodorotlenowych związków fosfonowych zawierających związki fosfinianowe z prostych surowców, w jednej aparaturze, bez konieczności wykonywania znużających i niebezpiecznych operacji dodatkowych przy otrzymywaniu i oczyszczaniu półproduktów. Ponadto spowodowanie obecności związków fosfinianowych w związkach fosfonowych ma na celu zwiększenie odporności mieszaniny estrów kwasów fosfonowych i fosfinianowych i alkoholi wielowodorotlenowych, na czynniki fizyczne i chemiczne, zwłaszcza zwiększenie odporności na hydrolizę w stosunku do odporności związków fosfonowych.

Stwierdzono, że sposobem według wynalazku cele te można osiągnąć, jeśli na tróchlorok fosforu działa się równocześnie alkoholem jednowodorotlenowym i tlenkiem alkenowym, przy czym tlenek alkenowy głównie pełni rolę akceptora chlorowodoru zaś produkty reakcji tlenku alkenowego i chlorowodoru jako alkohole jednowodorotlenowe reagują następnie z tróchlorkiem fosforu i z wytworzonym już chlorofosforem alkiolowym do fosforinów dwualkilowych. Ponadto okazało się, że równocześnie przebiega korzystna reakcja uboczna tróchlorku fosforu z tlenkiem alkenowym i z alkoholem jednowodorotlenowym z wytworzeniem estru alkiolowego kwasu fosfinowego. Na mieszaninę produktów tych reakcji zawierającą głównie estry alkiolów kwasu fosfonowego (jako fosforiny dwualkilowe) oraz ester alkiolowy kwasu fosfinowego działa się bezpośrednio aldehydem mrówkowym w reakcji metylowania, a następnie poddaje się transestryfikacji alkoholami wielowodorotlenowymi w wyniku których jako produkt końcowy powstaje mieszanina estrów kwasów fosfonowych i fosfinianowych alkoholi wielowodorotlenowych. W ten sposób z prostych surowców, w jednej aparaturze otrzymuje się mieszaninę wielowodorotlenowych związków fosono-fosfinianowych bez konieczności wykonywania operacji dodatkowych mających na celu oddzielne otrzymanie i oczyszczanie półproduktów.

W reakcjach głównych tróchlorku z alkoholami jednowodorotlenowymi przy użyciu tlenków alkenowych jako akceptorów chlorowodoru otrzymuje się, bowiem fosforiny dwualkilowe bez konieczności usunięcia produktu wiążącego chlorowódor gdyż produkt ten jako produkt addycji tlenku alkenowego z chlorowodorem, będący alkoholem jednowodorotlenowym, bierze udział w reakcjach głównych, a następnie jego nadmiar pełni ko-

rzystną rolę środowiska reakcji metylowania oraz transestryfikacji ułatwiając rozpuszczenie związku metylolującego oraz alkoholi wielowodorotlenowych, a tym samym umożliwiając korzystne prowadzenie reakcji metylowania i transestryfikacji w środowisku jednofazowym.

Ponadto w korzystnej reakcji ubocznej tlenku alkenowego z tróchlorkiem fosforu w obecności alkoholu jednowodorotlenowego powstaje ester kwasu fosfinowego, który wraz z estrami kwasu fosfonowego poddaje się następnie reakcjom metylowania oraz transestryfikacji, prowadzonym do otrzymywania wielowodorotlenowych związków fosforoorganicznych o zmniejszonym stosunku wiązań $P-O-C/P-C$ w porównaniu do stosunku tych wiązań w otrzymanych dotychczas wielowodorotlenowych związków fosfonowych.

W czystych związkach fosfonowych stosunek ten wynosi 2, w czystych związkach fosfinianowych stosunek ten wynosi 0,5, więc w mieszaninach wielowodorotlenowych związków fosono-fosfinianowych następuje obniżenie tego stosunku poniżej 2, co wpływa korzystnie na odporność tych mieszanin na czynniki fizyczne i chemiczne, głównie na odporność na hydrolizę. Z tego też powodu okazało się, że procesy metylowania, a następnie transestryfikacji produktów reakcji tróchlorku fosforu z tlenkiem alkenowym i alkoholem jednowodorotlenowym otrzymywanych według wynalazku przebiegają znacznie korzystniej, gdyż w mieszaninach reakcyjnych w procesach metylowania i następnej reakcji transestryfikacji, niekorzystne reakcje uboczne, zwłaszcza w podwyższonych temperaturach, nie przebiegają w stopniu tak widocznym jak w przypadku metylowania i następnej transestryfikacji czystych fosforinów dwualkilowych będących estrami dwualkilowymi kwasu fosfonowego. Oczywistym objawem takich niekorzystnych reakcji ubocznych jest najczęściej zwiększenie lepkości η^{25} produktów końcowych powyżej 40 tys. cP a nawet powyżej 100 tys. cP, niekiedy nieoczekiwanie powyżej $1 \cdot 10^6$ cP. Sposobem według wynalazku otrzymuje się produkty końcowe o lepkości η^{15} poniżej 40 tys. cP, najczęściej poniżej 5 tys. cP.

Sposobem według wynalazku na tróchlorok fosforanu działa się równocześnie alkoholem jednowodorotlenowym i tlenkiem alkenowym w stosunku molowym 1:1:3—1:3:5, korzystnie w stosunku molowym 1:3:3 w temperaturze 20°C—80°C, korzystnie w temperaturze 45°C—55°C, po czym mieszaninę reakcyjną poddaje się reakcji metylowania, a następnie transestryfikacji ewentualnie z dodatkiem tlenku alkenowego.

Jako tlenki alkenowe stosuje się tlenek etylenu, tlenek propylenu, epichlorohydrynę lub ich mieszaniny. Jako alkohole jednowodorotlenowe stosuje się metanol, etanol, propanol, chlorohydrynę etylenową, chlorohydrynę propylenową lub ich mieszaniny.

Według wynalazku w reakcji tróchlorku fosforu z alkoholem jednowodorotlenowym i tlenkiem alkenowym, tlenek alkenowy pełni głównie rolę akceptora chlorowodoru, zaś produkty reakcji tlenku alkenowego i chlorowodoru reagują na-

stępnie z trójsklorkiem fosforu i z wytworzonym już chlorofosforem alkiilowym, tworząc mieszaninę fosforyny dwualkilowej jako mieszane estry kwasów fosfonowych. Równocześnie przebiega reakcja trójsklorku fosforu z tlenkiem alkenowym i alkoholem jednowodorotlenowym z wytworzeniem estrów alkiilowych kwasu fosfinowego.

Zgodnie z wynalazkiem mieszaninę produktów reakcji trójsklorku fosforu z tlenkiem alkenowym i alkoholem jednowodorotlenowym poddaje się bezwzględnie reakcji metylołowania przy użyciu aldehydu, zwłaszcza paraformaldehydu, gazowego monometru aldehydu mrówkowego, trójksymetyleny, w temperaturze 60°C–130°C, korzystnie w temperaturze 80°–90°C. Następnie produkt reakcji metylołowania poddaje się reakcjom transestryfikacji przy użyciu wielowodorotlenowych alkoholi, takich jak pentaerytryt, gliceryna, glikole (etylenowy, propylenowy itp.), trójmetylopropan, 1,2,6-trójhidroksyheksan, α -metyloglikozyd, sacharoza, sorbitol, trójetanolosmina, N,N,N,N-cztero/2-hydroksypropylo-etyleno-dwuamina lub ich mieszaniny, znanymi sposobami, korzystnie w temperaturze 110°C–160°C pod ciśnieniem od 760 mm Hg do 1 mm Hg.

Według wynalazku korzystne jest dodatkowe działanie tlenkiem alkenowym, na mieszaninę produktów procesu transestryfikacji w celu całkowitego lub częściowego przereagowania tlenku alkenowego z fosforoorganicznymi związkami kwasowymi, ewentualnie obecnymi w końcowym produkcie transestryfikacji. Obecność kwasowych fosforoorganicznych związków w środowisku reakcji transestryfikacji zależy od zawartości wilgoci w substratach i od temperatury procesu. Dodatkowe działanie tlenkiem alkenowym na produkty transestryfikacji prowadzi się korzystnie pod ciśnieniem 3–6 atm w temperaturze 80°C–150°C, działaniem tym można także zmieniać własności fizyczne produktu końcowego, na przykład jego lepkość i liczbę hydroksylową.

Otrzymane sposobem według wynalazku wielowodorotlenowe związki fosfonowo-fosfinianowe w postaci mieszaniny są cieczami o lepkości η^{25} 200 cP — 40 tys. cP, o liczbie hydroksylowej 50–800 mg KOH/g i zawierają 5–30% fosforu oraz 0,1–30% chloru.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w następujących przykładach, które nie ograniczają jego zakresu.

Przykład I. Do 138,2 g (3 mole) alkoholu etylowego bezwodnego, przy energicznym mieszanin i równomierne dozowanie, 137,3 g (1 mol) trójsklorku fosforu oraz 174,3 g (3 mole) tlenku propylenu. Próbkę otrzymanej mieszaniny fosforynów dwualkilowych (jako estrów kwasu fosfonowego i estrów kwasu fosfinowego) destyluje się odbierając 12,5% wag. frakcji wrzącej w zakresie 70–103°C pod ciśnieniem 0,3 mm Hg (temperatura wrzenia fosforynu dwuetylowego wynosi 71–72°C pod ciśnieniem 10 mm Hg).

Frakcję poddaje się analizie w podczerwieni. Stwierdzono występowanie wyraźnych pasm ab-

sorpcji: 690 cm^{-1} (wiązanie P—C), 750 cm^{-1} (wiązanie C—Cl), 1260 cm^{-1} (wiązanie P=O), 2440 cm^{-1} (wiązanie P—H). Ponadto frakcję hydrolizuje się roztworem wodnym $\text{Ba}(\text{OH})_2$ w temperaturze 100°C, odsącza osad soli barowej kwasu fosforowego.

Na przesącz zawierający sole barowe kwasu fosfinowego działa się kationitem i uzyskany wodny roztwór kwasu fosfinowego po zagęszczeniu poddaje się analizie ^1H NMR. Stwierdzono występowanie dubletu grupy CH_3 przy 1,08 p.p.m., multipletu grupy CH_2 przy 3,45 p.p.m., multipletu grupy CH przy 3,83 p.p.m. i dubletu grupy P—H przy 6,81 p.p.m. o stałej sprzężenia $J_{\text{P-H}} = 682 \text{ Hz}$.

Do otrzymanej w powyższy sposób mieszaniny estrów kwasów fosfonowego i fosfinowego wprowadza się 30,1 g paraformaldehydu (1 mol aldehydu mrówkowego) i miesza w temperaturze 80°C przez 5 godzin, po czym dodaje się 34 g (0,25 mola) pentaerytrytu i przy mieszanin podwyższa temperaturę do 150°C, oddestylowując lotne produkty reakcji transestryfikacji w ciągu 4 godzin. Ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej w temperaturach 150°C–160°C kontynuuje się przez następne 4 godziny, obniżając z wolna ciśnienie do 10 mm Hg i oddestylowując lotne produkty transestryfikacji oraz lotne produkty poprzednich reakcji.

Mieszaninę poreakcyjną ochładza się następnie do 80°C i wprowadza do niej, przy mieszanin, pod ciśnieniem 3,5 atm. 35 g tlenku etylenu, podnosząc temperaturę do 150°C. Temperaturę tę utrzymuje się jeszcze przez 3 godziny, po czym obniża ciśnienie do 10 mm Hg i oddestylowuje nadmiar tlenku etylenu i innych lotnych substancji z produktu końcowego. Otrzymuje się 190,1 g mieszanych estrów pentaerytrytowych kwasu fosfonowego i kwasu fosfinowego, o lepkości $\eta^{25} = 3100 \text{ cP}$, o liczbie hydroksylowej 290 mg KOH/g, o liczbie kwasowej 1,1 mg KOH/g, zawierających 16,3% P i 13,9% Cl.

Przykład II. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I stosując 96,1 g (3 mole) metanolu zamiast alkoholu etylowego i 132,2 g (3 mole) tlenku etylenu zamiast tlenku propylenu. Otrzymuje się 162,1 g mieszanych estrów pentaerytrytowych kwasu fosfonowego i kwasu fosfinowego, o lepkości $\eta^{25} = 2400 \text{ cP}$, o liczbie hydroksylowej 340 mg KOH/g, o liczbie kwasowej 1,3 mg KOH/g, zawierającej 18,1% P i 8,2% Cl.

Przykład III. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I stosując 30,1 g trójksymetyleny (1 mol aldehydu mrówkowego) zamiast paraformaldehydu i 68 g (0,5 mola) pentaerytrytu zamiast 34 g (0,25 mola) pentaerytrytu. Do mieszaniny poreakcyjnej w temperaturze 80°C wprowadza się 90 g epichlorohydryny zamiast tlenku etylenu, podnosząc ciśnienie do 3 atm i temperaturę do 150°C. Temperaturę tę utrzymuje się przez 6 godzin.

Po usunięciu substancji lotnych, jak w przykładzie I utrzymuje się 261 g mieszanych estrów pentaerytrytowych kwasu fosfonowego i kwasu fosfinowego, o lepkości $\eta^{25} = 4100 \text{ cP}$, o liczbie hydroksylowej 420 mg KOH/g, o liczbie kwasowej 3,1 mg KOH/g, zawierających 11,6% P, 20,3% Cl.

Przykład IV. Do 96,1 g (3 mole) metanolu, przy energicznym mieszaniu i chłodzeniu środowiska reakcji, wprowadza się w temperaturze 48°C–52°C, przez równoczesne i równomierne dozowanie, 137,3 g (1 mol) tróchlorku fosforu oraz 132,2 g (3 mole) tlenku etylenu. Do otrzymanej w powyższy sposób mieszaniny estrów kwasów fosfonowego i fosfinowego wprowadza się 30,1 g paraformaldehydu (1 mol aldehydu mrówkowego) i miesza się w temperaturze 80°C przez 5 godzin. Następnie dodaje się 45,5 g (0,25 mola) sorbitolu i przy mieszaniu podwyższa temperaturę do 160°C, oddestylowując lotne produkty reakcji transestryfikacji przez okres 3 godzin.

Następnie wprowadza się 15,5 g (0,25 mola) glikolu dwuetylenowego i dalej ogrzewa się mieszaninę reakcyjną przez 5 godzin, obniżając z wolna ciśnienie do 10 mm Hg i oddestylowując lotne produkty transestryfikacji oraz lotne produkty poprzednich reakcji. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do 80°C i wprowadza do niej, przy mieszaniu, pod ciśnieniem 4 atm, 35 g tlenku etylenu, podnosząc temperaturę do 150°C. Temperaturę tę utrzymuje się podczas dalszego mieszania przez 3 godziny.

Następnie obniża się ciśnienie do 100 mm Hg i oddestylowuje z produktu końcowego nadmiar tlenku etylenu i innych substancji lotnych. Otrzymuje się 157,9 g mieszaniny mieszanych estrów sorbitolowych i dwuglikolowych kwasów fosforowego i fosfinowego, o lepkości $\eta^{25}=12\cdot300$ cP, o liczbie hydroksylowej 360 mg KOH/g, o liczbie kwasowej 2 mg KOH/g, zawierającej 19,6% P i 2,8% Cl.

Przykład V. Do mieszaniny 69,1 g (1,5 mola) etanolu bezwodnego i 48,1 g (1,5 mola) metanolu, przy energicznym mieszaniu i chłodzeniu środowiska reakcji, wprowadza się w temperaturze 50–55°C, przez równoczesne i równomierne dozowanie 137,3 g (1 mol) tróchlorku fosforu oraz mieszaninę 87,2 g (1,5 mola) tlenku propylenu i 66,1 g (1,5 mola) tlenku etylenu.

Do otrzymanej w powyższy sposób mieszaniny estrów kwasów fosfonowego i fosfinowego wprowadza się 30,1 g paraformaldehydu (1 mol aldehydu mrówkowego) i miesza w temperaturze 80°C przez 5 godzin. Następnie dodaje się 34 g (0,25 mola) pentaerytrytu i przy mieszaniu podwyższa temperaturę do 150°C, oddestylowując lotne związki oraz lotne produkty reakcji transestryfikacji w ciągu 3 godzin. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 150–160°C przez następne 5 godzin, obniżając z wolna ciśnienie do 10 mm Hg oddestylowując lotne produkty transestryfikacji oraz lotne produkty poprzednich reakcji.

Mieszaninę poreakcyjną ochładza się do 80°C i wprowadza do niej, przy mieszaniu, pod ciśnie-

niem 3,5 atm, mieszaninę 20 g tlenku etylenu i 10 g tlenku propylenu, podnosząc temperaturę do 150°C. Temperaturę tę utrzymuje się podczas dalszego mieszania przez 3 godziny. Następnie obniża się ciśnienie do 100 mm Hg i oddestylowuje z produktu końcowego nadmiar tlenków alkenowych i innych substancji lotnych. Otrzymuje się 175 g mieszaniny mieszanych estrów pentaerytrytowych kwasu fosfonowego i kwasu fosfinowego i lepkości $\eta^{25}=2750$ cP, o liczbie hydroksylowej 310 mg KOH/g, o liczbie kwasowej 1,7 mg KOH/g, zawierającej 17,2% P oraz 6,5% Cl.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mieszaniny estrów kwasów fosfono- i fosfinianowych z alkoholami wielowodorotlenowymi, **znamienny tym**, że na tróchlorok fosforu działa się równocześnie alkoholem jednowodorotlenowym i tlenkiem alkenowym w stosunku molowym 1:1:3–1:3:5, korzystnie w stosunku molowym 1:3:3, w temperaturze 20°C–80°C, korzystnie w temperaturze 45°–55°C, po czym mieszaninę reakcyjną poddaje się reakcji metylolowania za pomocą aldehydu a następnie poddaje się transestryfikacji alkoholami wielowodorotlenowymi.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako tlenki alkenowe stosuje się tlenek etylenu, tlenek propylenu, epichlorohydrynę lub ich mieszaniny.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohole jednowodorotlenowe stosuje się metanol, etanol, propanol, chlorohydrynę etylenową, chlorohydrynę propylenową lub ich mieszaniny.

4. Sposób otrzymywania mieszaniny estrów kwasów fosfono- i fosfinianowych z alkoholami wielowodorotlenowymi, **znamienny tym**, że na tróchlorok fosforu działa się równocześnie alkoholem jednowodorotlenowym i tlenkiem alkenowym w stosunku molowym 1:1:3–1:3:5, korzystnie w stosunku molowym 1:3:3, w temperaturze 20–80°C, korzystnie w temperaturze 45–55°C, po czym mieszaninę reakcyjną poddaje się reakcji metylolowania za pomocą aldehydu a następnie poddaje się transestryfikacji alkoholami wielowodorotlenowymi z dodatkiem tlenku alkenowego.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako tlenki alkenowe stosuje się tlenek etylenu, tlenek propylenu, epichlorohydrynę lub ich mieszaniny.

6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako alkohole jednowodorotlenowe stosuje się metanol, etanol, propanol, chlorohydrynę etylenową, chlorohydrynę propylenową lub ich mieszaniny.