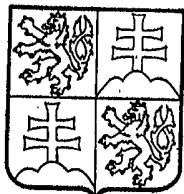


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

270 897

(21) PV 00832-89.Q
(22) Prihlásené 08 02 89

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 5
C 07 F 9/28

(40) Zverejnené 13 12 89
(45) Vydané 04 07 91

(75) Autor vynálezu

MAGURA MIROSLAV ing. CSc.,
ŽEDENYI MIKULÁŠ ing.,
COLLÁK MIKULÁŠ ing., MICHALOVCE,
ŠKUBA ANDREJ ing.,
ANDÍL ALEXANDER, HUMENNÉ,
VOJTÍK JÁN ing. CSc., BRATISLAVA

(54)

Spôsob prípravy zmesných triarylfosfátov

(57) Je popísaná esterifikácia zmesi fenolov, obsahujúcej 30 až 50 % hmot. monoizopropylfenolov, 2 až 10 % hmot. diisopropylfenolov, 0,2 až 2 % hmot. triizopropylfenolov a 30 až 70 % hmot. fenolu s oxychloridom fosforečným diskontinuálnym a kontinuálnym spôsobom tvoreným kaskádou prietokových miešacích reaktorov s rôznou teplotou od 80 do 180 °C. Tento spôsob esterifikácie je možné uplatniť v organickej technológii pri príprave zmesných triarylfosfátov so širokými možnosťami uplatnenia s využitím vlastností jednotlivých izomerov, alebo ich zmesi.

Spôsob prípravy zmesných triarylfosfátov vznikajúcich esterifikáciou oxychloridu fosforečného s fenolom a izopropylfenolmi za katalytického účinku kovového horčička, alebo jeho zlúčenin. Zmes alkylfenolov sa pripraví alkyláciou fenolu propénom tak, že v alkylačnej zmesi je 30 až 40 % hmotnostných izopropylfenolov a 60 až 70 % hmotnostných fenolu. Získaný triarylfosfát sa následne spracováva destiláciou, rektifikáciou a extrakciou, kde sa odstránia nezreagované fenoly, nežiadúce esterifikačné produkty a katalyzátor. Takto sa získa produkt o požadovaných fyzikálno-chemických vlastnostiach.

Príprava zmesných triarylfosfátov je popísaná napríklad v US patentoch 1 858 659, 1 840 325, 2 851 476, 2 931 823 a v československých autorských osvedčeníach 186 971, 230 995, 233 262 a 260 173.

Vyššie uvedené spôsoby prípravy sú odlišné a uvádzajú iný technologický postup a zloženie strojno-technologického zariadenia, sú náročné na spotrebu energií, pričom sú značné straty materiálu v technologickom procese.

Podľa uvedených patentov sa výroba uskutočňovala tak, že sa fenol alkylolal propénom za použitia aktivovanej bieliacej hlinky kyselinou fosforečnou ako katalyzátora na zmes fenolu a izopropylfenolov, v ktorých prevažoval 2-izopropylfenol. Táto zmes sa rektifikovala, kde sa oddelil nezreagovaný fenol, tak aby ho bolo v zmesi pod 20 % hmotnostných. Takáto alkylačná zmes sa esterifikovala pri teplote 150-180 °C s POCl_3 . Po doreagovaní sa do reakčnej zmesi pridal čistý fenol a reakcia sa dokončila za vzniku zmesných triarylfosfátov, kde obsah trifenylofosfátu bol pod 35 % hmotnostných.

Podstatou spôsobu výroby zmesných triarylfosfátov podľa vynálezu je, že sa pripraví alkylačná zmes fenolu, 30 až 50 % hmot. izopropylfenolov, 2 až 10 % hmot. 2,4- a 2,6-diizopropylfenolov a 0,2 až 2 % hmot. triizopropylfenolu alkyláciou fenolu s propénom. Uvedená reakčná zmes sa neupravuje destiláciou na odstránenie nezreagovaného fenolu, ale táto pri celkovom obsahu fenolu 30 až 70 % hmotnostných fenolu s výhodou 60 % sa priamo esterifikuje s oxychloridom fosforečným tak, že molárny pomer fenolov ku POCl_3 je rovný 1 ku 3-3,5. Uvedené fenoly sa vyhrejú na teplotu 80 °C až 100 °C a postupne sa do tejto zmesi nadávkuje katalyzátor a horčík alebo jeho zlúčeniny a oxychlorid fosforečný. Teplota reaktora sa zvyšuje na 160 - 180 °C. Pri teplote do 120 °C zreaguje fenol, 2-izopropylfenol a 2,4-diizopropylfenol. V ďalšom stupni pri zvýšení teploty na 150-160 °C doreaguje predovšetkým 2-izopropylfenol, nakoľko ostatné zložky už v reakčnej zmesi nie sú prítomné a 2-izopropylfenol reaguje s tretím chlóróm z POCl_3 na zmesný triarylfosfát o požadovaných fyzikálno-chemických vlastnostiach. Po skončení reakcie sa reakčná zmes vyfúka suchým dusíkom, aby sa z nej odstránil rozpustený chlórôvodík. To sa prevádza pri 160 - 180 °C.

Unikajúce odplyny sú chladené a skondenzované produkty (POCl_3 a alkylfenoly) sa vracajú naspäť do reakčnej zmesi.

Hlavné výhody navrhovaného riešenia sú v tom, že na začiatku reakcia je vedená pri bode varu POCl_3 , ušetrí sa energia na rektifikáciu alkylačnej zmesi, využije sa exotermickosť reakcie, plynule sa zabezpečí odvod vznikajúceho chlórôvodíka a zároveň proces sa dá usporiadať do kaskády prietokových miešaných reaktorov, z ktorých každý bude vyhrievaný na rôznu teplotu, čím sa zabezpečí plynulosť procesu, zníži sa na minimum vplyv na životné prostredie a zabráni úniku POCl_3 a fenolov z reakčného systému.

Príklad č. 1

Do kondenzačného reaktora typu trojhrdlej banky sa predloží 245 g zmesi alkylfenolov o obsahu 62 % hmotnostných fenolu a 38 % hmotnostných izopropylfenolov, ktorých zloženie je nasledujúce 65,6 % hmotnostných fenolu, 31,5 % hmotnostných monoizopropylfenolov a 3 % hmotnostné diizopropylfenolov. Do tejto zmesi sa nadávkuje 0,5 g katalyzátora MgCl_2 , zmes sa zahreje na 80°C a nadávkuje sa do nej 55,5 g POCl_3 . Za stáleho miešania a odvodu chlóróvodíka cez spätný chladič sa plynule zvyšuje teplota počas 2 hodín na 120°C a v priebehu ďalších 4 hodín na 160°C . Po dosiahnutí 160°C sa reakčná zmes nechá 2 hodiny doreagovať a vyfúka sa dusíkom. Po ochladení sa získa surový fosfát, ktorého obsah chlóru je pod 0,1 % hmotnostných a číslo kyslosti je 6,2 mg KOH/g.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby zmesných triarylfosfátov reakciou zmesi fenolov s oxychloridom fosforečným za prítomnosti soli horčička vyznačujúci sa tým, že do zmesi obsahujúcej od 30 do 50 % hmotnostných monoizopropylfenolov, od 2 do 10 % hmotnostných diizopropylfenolov, od 0,2 do 2 % hmotnostných triizopropylfenolov a od 30 do 70 % hmotnostných fenolu vyhriatej na 80 až 100°C sa nadávkuje 0,28 až 0,33 mólu oxychloridu fosforečného na 1 mol, teplota sa zvýši na 160 až 180°C a záverom sa vyfúka chlóróvodík suchým dusíkom pri 160 až 180°C .

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa reakcia prevádza v kaskáde reakčných zón, ktoré sú miešané a ktorých teplota je zvyšovaná tak, že v prvej zóne je teplota 80 až 120°C , v druhej zóne 120 až 150°C a v tretej zóne 150 až 180°C .