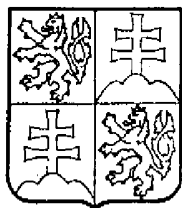


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00361-91.H

(13) A3

5(51) C 08 G 79/02

(22) 13.02.91

(32) 13.02.90

(31) 90/9001689

(33) FR

(40) 15.09.91

(71) ATOCHEM, Puteaux, FR

(72) Chambrette Jean-Paul, Billere, FR
Pagniez Guy, Poey de L'Escar, FR
Potin Philippe, Billere, FR

(54) Způsob přípravy polyfosfazenů substitucí
polydichlorfosfazenů

(57) Řešení se týká způsobu přípravy polyfosfazenů
substitucí polydichlorfosfazanů nukleofilním
činitelem v uhlovodíkovém prostředí. Podstata
řešení spočívá v tom, že se substituční reakce
provede v přítomnosti polyetheru. Způsobem se
dosáhne vyššího stupně substituce.

00695	13. II. 97	Došlá	ČJ
PŘÍL.		ÚŘAD PRO VÝMĚRU A OBJEVY	

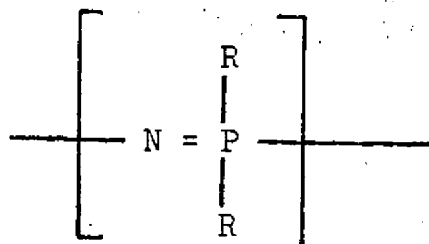
Způsob přípravy polyfosfazenů substitucí polydichlorfosfazenů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy polyfosfazenů substitucí polydichlorfosfazenů v uhlovodíkovém prostředí.

Dosavadní stav techniky

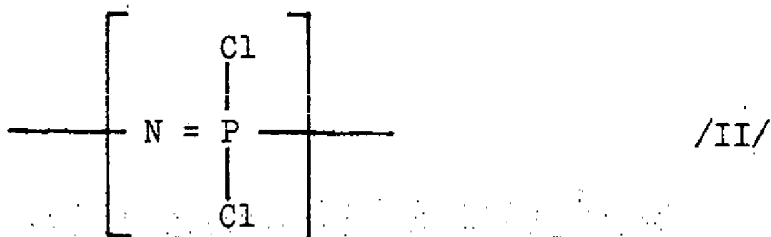
Polyfosfazený představují skupinu polymerů tvořených minerálním fosforodusíkatým řetězcem, ve kterém atom fosforu nese substituenty rozličného charakteru. Tyto polymery mohou zejména obsahovat množinu strukturálních jednotek obecného vzorce I :



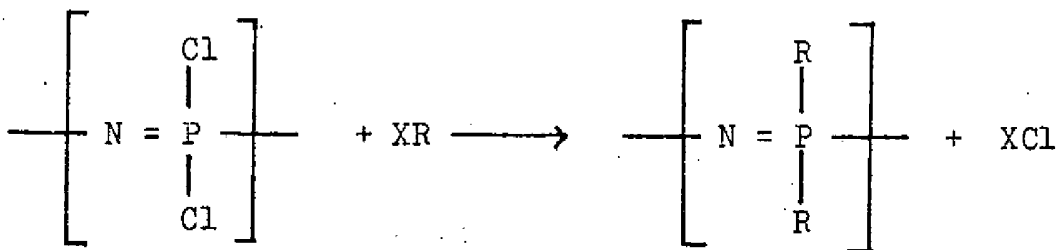
ve kterém symboly R, které mohou být identické nebo odlišné v jedné a téže strukturální jednotce nebo v jednotlivých strukturálních jednotkách, znamenají radikály zvolené ze skupiny zahrnující alkylový radikál, arylový radikál, alkoxylový radikál, fluoralkoxylový radikál, aryl-oxy-radikál, alkylsulfidový radikál, arylsulfidový radikál, alkylaminový radikál nebo arylaminový radikál.

Tyto polymery se získají z polydichlorfosfazenů

obecného vzorce II :



substitucí atomů chloru sloučeninami s nukleofilní povahou podle následujícího reakčního schématu :



kde X znamená zejména atom vodíku nebo atom alkalického kovu a R má výše uvedený význam.

V odborné literatuře jsou popsány četné sloučeniny XR s nukleofilní povahou. Hlavními zástupci těchto nukleofilních sloučenin jsou fenoláty a alkoholáty /zejména fluorované alkoholáty/ sdružené se sodným iontem.

Pro provedení výše uvedené substituce jsou navrhovány dva typy reakčních prostředí :

- ethery /tetrahydrofuran, ethylenglykoethery, dioxan/, které umožňují provádět substituci v homogenní fázi /H.R. Allcock a kol., Inorg. Chem. 5 /10/, 1709, 15, /1966/Austin et Coll. Macromolecules 16 /5/, 719-22 /1983/;

- uhlovodíky, ve kterých jsou fenoláty a alkoholy

holáty nerozpustné nebo částečně rozpustné /Austin a kol. *Macromolecules* 16 /5/, 719-22 /1983/, H.R. Penton, patent US 4 514 550/.

Substituce prováděná v uhlovodíkovém prostředí /benzen, toluen, xyleny, cyklohexan atd./ má ve srovnání se substitucí prováděnou v etherovém prostředí mnoho výhod, mezi kterými lze zejména uvést: nižší náklady a často slabší toxicita, snadnost sušení, nižší stupeň degradace v průběhu substituce a snadné odstranění chloridu sodného vznikajícího jako vedlejší produkt buď promytím reakčního prostředí vodou nebo jednoduše filtrací.

Naopak v případě použití jakéhokoliv uhlovodíku jsou vždy některá nukleofilní činidla, která jsou v tomto uhlovodíku zcela nerozpustná a nejsou v důsledku toho po dosažení určitého stupně konverze dále substituovat atomy chloru. Takto substituované polyfosfazeny si potom zachovávají vysoký obsah zbytkového chloru, z čehož vyplývá, že v průběhu extrakce a promytí dochází k částečné degradaci polymeru, což má zase za následek nižší molekulovou hmotnost takového polymeru. Z toho rovněž plyne relativně nízký výtěžek uvedené substituční reakce.

Substituce atomů chloru polydichlorfosfazenu alkoholáty ostatně přináší rovněž specifické problémy. Je známo, že současně se substituční reakcí probíhá také konkurenční reakce rozštěpení řetězce, což směřuje k silnému snížení střední molekulové hmotnosti polymeru a k získání frakce s velmi nízkou molekulovou hmotností. Tato konkurenční degradační reakce se mnohem více uplatňuje při použití alkoholátů než při použití fenolátů. Problém fluorovaných alkoholátů kromě toho spočívá v jejich degradaci, ke které dochází v důsledku napadení jejich atomů fluoru jejich vlastní alkoholátovou funkcí. Proto jsou výtěžky uváděné v odborné literatuře pro substituci

fluorovanými alkoholy v etherovém prostředí velmi nízké /H.R. Allcock a kol. Inorg. Chem. 5 /10/, 1709, 15, /1966/ nebo K.A. Reynard a kol. patent US 3,896,058/.

Tyto specifické problémy, ke kterým dochází při substituci alkoholáty, mohou být omezeny na minimum tím, že se substituce provede v uhlovodíkovém prostředí při pokud možno co nejnižší teplotě za účelem omezení nukleofilní povahy a tedy agresivity alkoholátových aniontů. Jestliže se však substituce provádí za těchto podmínek, potom není možné dosáhnout úplné substituce atomů chloru následkem nerozpustnosti alkoholátů, která je tím vyšší, čím se pracuje při nižší teplotě.

Za účelem vyřešení tohoto problému spojeného s nedostatečnou rozpustností jak některých fenolátů, tak i alkoholátů navrhli P.E. Austin a kol. v *Macromolecules* 16 /5/, 719-22 /1983/ provádět uvedenou substituci v přítomnosti kvartérních amoniových solí.

V případě fenolátu tento způsob nedovoluje pracovat výlučně v přítomnosti uhlovodíku jakožto rozpouštědla, aniž by se průběh substituce zastavil na nedostatečném stupni konverze a aniž by tedy finální produkt obsahoval vysoký obsah zbytkového chloru. Tepelná stabilita kvartérních amoniových solí je velmi omezená, než aby bylo možné dlouhodobě pracovat při zvýšených teplotách, nezbytných pro substituci fenoláty, které vykazují zvýšené sterické zábrany. I když použití kvartérních amoniových solí umožňuje provést substituci alkoholáty v čistě uhlovodíkovém prostředí, zůstávají takto dosažené výtěžky nízké /P.E. Austin a kol. *Macromolecules* 16 /5/, 719-22 /1983/.

Vynález tedy navrhuje zlepšený způsob přípravy polyfosfazenu substitucí atomů chloru polydichlorfosfazenu.

Vynález zejména navrhuje způsob umožňující dosáhnout zvýšeného stupně substituce prováděné pomocí fenolátů a alkoholátů alkalického kovu.

Vynález rovněž navrhuje způsob vedoucí k vyššímu výtěžku substituovaného polymeru.

Ostatní výhody způsobu podle vynálezu budou patrné z následujícího textu.

Podstata vynálezu

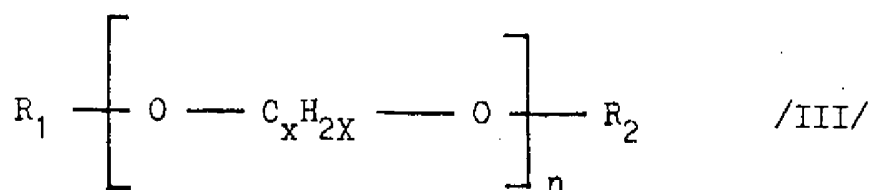
Předmětem vynálezu je způsob přípravy polyfosfazenů substitucí polydichlorfosfazenu pomocí nukleofilních činidel v uhlovodíkovém prostředí, jehož podstata spočívá v tom, že se substituční reakce provede zcela nebo částečně v přítomnosti polyetheru.

Obecně může být polyether použit v množství alespoň rovném 0,1 % hmotnostního, vztaženo na hmotnost nukleofilního činidla. S výhodou toto množství nepřesahuje 10 % hmotnostních.

Aby tyto polyethery měly dostatečnou účinnost, musí být tvořeny řetězcem obsahujícím počet etherových funkcí alespoň rovný 4. Tento řetězec může být ukončen na obou koncích hydroxylovou funkcí nebo etherovou funkcí anebo může být na jednom konci ukončen hydroxylovou funkcí a na druhém konci etherovou funkcí.

Tento řetězec může být zejména tvořen ethylenoxidovým řetězcem, propylenoxidovým řetězcem nebo kombinací obou těchto řetězců.

Tyto polyethery, které budou dále nazývány katalyzátory, mohou být zahrnuty pod následující obecný vzorec III :



ve kterém

n znamená celé číslo alespoň rovné 4,

x znamená 2 nebo 3

a

R_1 a R_2 , které mohou být identické nebo odlišné, mohou znamenat atom vodíku, alkylový radikál obsahující 1 až 24 atomů uhlíku, mono- nebo polycyklický arylový radikál obsahující až 18 atomů uhlíku nebo alkylarylový nebo aralkylový radikál, jejich alkylové a arylové části jsou stejné jako výše definované alkylové a arylové radikály.

V uvedeném obecném vzorci III n je obecně vyšší než 20 a výhodně leží v rozmezí 50 až 200.

Jako příklady uvedených polyetherů lze uvést zejména polyethery obecného vzorce III, ve kterém jeden z obecných symbolů R_1 nebo R_2 znamená atom vodíku a druhý znamená alkylarylový radikál, zejména alkylarylový radikál obsahující 8 až 20 atomů uhlíku.

Při způsobu podle vynálezu může být zavedení katalyzátoru provedeno kdykoliv v průběhu substituční reakce. Toto zavedení může být provedeno hned na počátku společně se zavedením ostatních reakčních složek. Rovněž může být provedeno až po určité době, během které dojde k průběhu substituce do stupně, který je dosažitelný v nepřítomnosti katalyzátoru.

Jak bylo uvedeno, provádí se substituční reakce

v uhlovodíkovém prostředí, přičemž toto uhlovodíkové prostředí může být tvořeno aromatickým uhlovodíkem, cykloalifatickým uhlovodíkem nebo alifatickým uhlovodíkem, například některým z výše popsaných uhlovodíků nebo jejich směsí.

Do rozsahu vynálezu rovněž spadá případ, kdy se jako rozpouštědlo substitučního reakčního prostředí použije směs uhlovodíků a etherů, přičemž uvedené ethery mohou být například zvoleny z výše uvedených etherů. Zavedení etherového rozpouštědla může být provedeno hned na počátku společně s uhlovodíkem nebo až do reakčního prostředí v průběhu substituční reakce.

Substituční reakce se obecně provádí při teplotě od asi 0 °C do asi 220 °C a to zejména v závislosti na použitém nukleofilním činidle a při tlaku daném tenzí páry použitého rozpouštědla.

Způsob podle vynálezu umožňuje získat polyfosfazen ve zvýšeném polymerním výtěžku a substitučním výtěžku v blízkosti 100 %, v každém případě však ve výtěžku vyšším než 95 %, přičemž získaný polymer, který rovněž spadá do rozsahu vynálezu, má vyšší molekulovou hmotnost než v případech, kdy byl získán klasickými dosud známými způsoby.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1 /srovnávací

1a/ Do reaktoru pod tlakem dusíku se zavede 18,13 g/0,193 molu/ fenolu a 225 g xylenu, přičemž 50 g xylenu se oddestiluje za účelem zajištění dehydratace reakčního

prostředí. Obsah vlhkosti je tímto způsobem snížen na alespoň 10 ppm. K tomuto roztoku se potom přidá 5,15 g /0,172 molu/ hydridu sodného. Reakce při které vzniká fenolát sodný proběhne v průběhu 2 hodin za míchání při teplotě 140 °C.

1b/ Suspenze fenolátu sodného v xylenu se potom ochladí na teplotu 120 °C, načechá se do ní při této teplotě zavede 9,06 g /0,156-chlorový ekvivalent/ polydichlorfosfazenu rozpuštěného v 18 g trichlordifenylu. Směs se nechá reagovat po dobu 24 hodin při teplotě 140 °C.

Reakční směs se potom neutralizuje koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a zfiltruje přes vrstvu infuzoriové hlínky. Xylen se odpaří až k získání sirupu a tento zbytek se nalije do 500 ml methanolu. Po odstředění se polymer opětovně rozpustí v minimální množství tetrahydrofuranu a znovu se vysráží v 500 ml methanolu. Tato poslední operace se opakuje ještě jednou. Finální polymer se nakonec vysuší za sníženého tlaku při teplotě 80 °C /absolutní tlak 133,32 Pa/. Získá se 12,86 g polydifenoxyfosfazenu, což představuje výtěžek 71,3 %. Tento polymer má následující vlastnosti :

- obsah zbytkového chloru: 0,64 % hmotnostního,
- limitní viskozitní číslo: 64,3 ml/g,
- M_w /difuzí světla/: 530 000.

Příklad 2

Příprava fenolátu sodného se provede postupem podle odstavce 1a příkladu 1 z 18,24 g /0,194 molu/ fenolu, 225 g xylenu a 5,16 /0,172 molu/ hydridu sodného.

Substituční reakce se provede podle odstavce 1b příkladu 1 za použití 8,88 g /0,153-chlorový ekvivalent/

stejného polydichlorfosfazenu. Reakční směs se potom udržuje po dobu 20 hodin na teplotě 140 °C.

K reakční směsi se potom přidá 0,44 g nonylfenolu ethoxylovaného 100 molekulami ethylenoxidu na jeden mol nonylfenolu /2,2 %, vztaženo na hmotnost fenolátu sodného/. Tato reakční směs se potom udržuje po dobu 20 hodin na teplotě 120 °C.

Rezultující polymer se izoluje a přečistí postupem podle odstavce 1b příkladu 1. Získá se 14,78 g /výtěžek: 83,6 %/ polymeru, majícího následující analytické charakteristiky :

- obsah zbytkového chloru: 0,062 % hmotnostního,
- limitní viskozitní číslo: 83,6 ml/g,
- M_w /difuzí světla/ 809 000.

Příklad 3

Do reaktoru o objemu 30 litrů vybaveného turbínovým míchadlem a natlakovaného dusíkem se zavede 4445 g toluenu, 14504 g xylenu a směs fenolů obsahující 49,94 g eugenolu, 496 g fenolu a 815 g p-ethylfenolu /0,304 molu, 5,271 molu, resp. 6,671 molu/. Tento roztok se vysuší destilací 5266 g rozpouštědla /obsah vlhkosti alespoň 10 ppm/. Do směsi se potom zavede 253 g sodíku /11 molů/. Reakční směs se přivede na teplotu zpětného toku a rychlost míchání se postupně zvýší na 3000 otáček za minutu. Vývoj vodíku zcela ustane po 40 minutách, načež se uvedené reakční podmínky udržují ještě po dobu 2 hodin.

Reakční směs se potom ochladí na teplotu 110 °C, načež se do ní zavede 571,83 g polydichlorfosfazenu /9,86-chlorový ekvivalent/ rozpuštěného ve 1235 g trichlorbenzenu. Směs se potom zahřívá na teplotu 120 °C po dobu 20 hodin, načež se k ní přidá 32 g nonylfenolu ethoxylo-

vaného 100 molekulami ethylenoxidu. Reakční směs se potom udržuje po dobu 20 hodin na teplotě 120 °C.

Po ochlazení se reakční směs mírně okyselí přidáním koncentrované kyseliny chlorovodíkové a zfiltruje přes filtr potažený vrstvou infuzoriové hlínky. Reakční směs se potom zahustí až na asi třetinu svého objemu a vysráží v 60 litrech methanolu. Vysrážený gumovitý produkt se promyje v malaxéru dvakrát 7 litry isopropanolu, potom 1,5 litru isopropanolu, potom třikrát 7 litry ethylenglykolu, 1,5 litru isopropanolu a konečně 7 litry isopropanolu. Promytá guma se potom vysuší v sušárně za sníženého tlaku při teplotě 80 °C /absolutní tlak 66,6 Pa/. Získá se 1019 g polymeru /tj. výtěžek 77,4 %/, který má následující charakteristiky :

- obsah zbytkového chloru: 99 ppm,
- limitní viskozitní číslo: 77 ml/g
- M_w /difuzí světla/: 880 000.

Příklad 4

V reaktoru pod tlakem dusíku se připraví suspenze obsahující 16,10 g 58,5% disperze hydridu sodného v oleji /t.j. 9,42 g nebo 0,392 molu čistého NaH/ a 201,30 g benzenu. Při udržování teploty v reaktoru na 4 °C se do reaktoru zavede roztok obsahující 29,40 g /0,294 molu/ trifluorethanolu, 30,53 g /0,151 molu/ alkoholu vzorce $H/CF_2/_{3,4}CH_2OH$ a 106,54 g benzenu. Tento přídavek se provádí v průběhu dvou hodin. Reakční směs se potom udržuje za míchání další 4 hodiny při teplotě 4 °C.

K reakční směsi se potom přidá 19,72 g polydichlorofosfazenu /tj. 0,340-chlorový ekvivalent/ rozpuštěného v 75,98 g benzenu. Tento přídavek se provede v průběhu 10 minut, přičemž se teplota v reaktoru udržuje mezi 6 a

7 °C. Po 30 minutách se reakční směs nechá ohřát na okolní teplotu, načež se k ní přidá roztok obsahující 1,4 g nonylfenolu ethoxylovaného 100 molekulami ethylenoxidu a 360 g tetrahydrofuranu. Reakční směs se potom udržuje na teplotě 30 °C po dobu 1,5 hodiny. Teplota v průběhu dvou hodin postupně vzroste až na 47 °C. Reakční směs se potom ponechá při okolní teplotě po dobu 18 hodin.

Směs se potom neutralizuje přidavkem 1N kyseliny chlorovodíkové a odpaří k suchu, načež se rozpustí v acetonu a zfiltruje za účelem odstranění chloridu sodného. Filtrát se potom zahustí až na asi 70 ml a vysráží v 500 ml hexanu. Sraženina se znovu dvakrát rozpustí v acetonu, zahustí a vysráží v hexanu, načež se vysuší za sníženého tlaku /absolutní tlak 133,32 Pa/ při teplotě 80 °C.

Tímto způsobem se získá 47,45 g /výtěžek 90,7 %/ polymeru majícího následující charakteristiky :

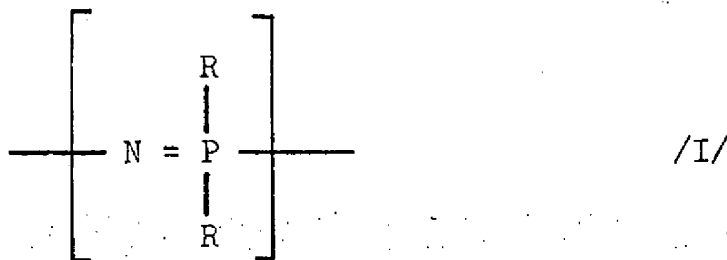
- obsah zbytkového chloru: 222 ppm,
- limitní viskozitní číslo: 65,6 ml/g,
- M_w /difuzí světla/: 1 000 000.

PRIL.	URAD PROVNÁ A OBLJEN	13. II. 91	00685	8j
-------	----------------------------	------------	-------	----

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy polyfosfazenů substitucí atomů chloru polydichlorfosfazenu nukleofilními činidly v uhlíkovém prostředí, vyznačený tím, že se substituční reakce provádí zcela nebo částečně v přítomnosti polyetheru.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačený tím, že polyfosfazen obsahuje množinu strukturních jednotek obecného vzorce I :

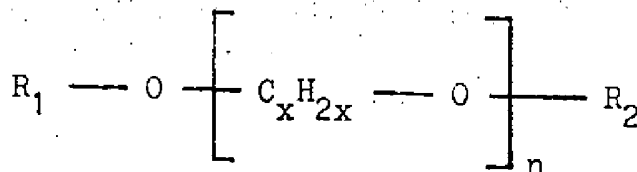


ve kterém symboly R, které mohou být totožné nebo odlišné v jedné strukturní jednotce nebo v jednotlivých strukturních jednotkách, mohou znamenat alkylový radikál, arylový radikál, alkoxylový radikál, fluoralkoxylový radikál, aryloxy-radikál, alkylsulfidový radikál, arylsulfidový radikál, alkylaminový radikál nebo arylaminový radikál.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, vyznačený tím, že nukleofilní činidlo je zvoleno ze skupiny zahrnující sloučeniny obecného vzorce XR, ve kterém symbol R zname-

ná totéž co v předcházejícím bodu a X znamená atom vodíku nebo atom alkalického kovu.

4. Způsob podle některého z předcházejících nároků 2 až 3, vyznačený tím, že polyether má obecný vzorec :



ve kterém n znamená číslo alespoň rovné 4, x znamená 2 nebo 3 a symboly R_1 a R_2 , které mohou být identické nebo odlišné, mohou znamenat atom vodíku, alkylový radikál obsahující 1 až 24 atomů uhlíku, mono- nebo polycyklický arylový radikál obsahující až 18 atomů uhlíku nebo alkylarylový nebo aralkylový radikál, jehož alkylové a arylové části mají výše uvedený význam.

5. Způsob podle nároku 4, vyznačený tím, že n je vyšší než 20, a s výhodou leží v rozmezí od 50 do 200.

6. Způsob podle některého z předcházejících nároků 4 nebo 5, vyznačený tím, že jeden ze symbolů R_1 a R_2 znamená atom vodíku a druhý z těchto symbolů znamená alkylarylový radikál obsahující 8 až 20 atomů uhlíku.

7. Způsob podle některého z předcházejících nároků 1 až 6, vyznačený tím, že polyether je přítomen v reakčním prostředí od počátku substituční reakce.

8. Způsob podle některého z předcházejících nároků

1 až 6, vyznačený tím, že polyether se zavede do reakčního prostředí v průběhu substituční reakce.

9. Způsob podle některého z předcházejících nároků 1 až 8, vyznačený tím, že substituční reakční prostředí obsahuje aromatický uhlovodík, cykloalifatický uhlovodík nebo alifatický uhlovodík anebo směs obsahující několik uhlovodíků.

10. Způsob podle nároku 9, vyznačený tím, že substituční reakční prostředí obsahuje směs uhlovodíku a etheru.

11. Polyfosfazeny získané způsobem podle některého z předcházejících nároků 1 až 10.

Zastupuje :