



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212648

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 25 02 80
(21) (PV 1279-80)

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 09 84

(51) Int. Cl.³

G 07 C 103/12

C 07 F 9/24

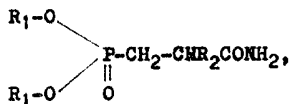
//D 06 M 13/44

(75)
Autor vynálezu

MEJSTŘÍK BOHUMÍR ing., VRANÝ MIROSLAV dr. ing., PARDUBICE,
MORÁK MILAN ing., ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob přípravy dialkoxylfosforylamidů nižších alifatických
monokarboxylových kyselin

Předmětem vynálezu je způsob přípravy
dialkoxylfosforylamidů obecného vzorce



kde R_1 je alkylová skupina s počtem atomů uhlíku 1 až 4 a R_2 je vodík nebo metylová skupina, adicí dialkylfosfitů na kyselinu akrylovou nebo metakrylovou nebo jejich nižší alkylestery nebo alkalické nebo amonné soli. Adiční produkty se podrobí amidací amoniakem nebo sloučeninami, které jej za reakčních podmínek uvolnují. Konečný produkt se popřípadě nakonec zbaví nezreagovaných složek a vedlejších reakčních zplodin.

Jednou z oblastí, jímž se v současné době věnuje ve světě velká pozornost, je trvalá nehořlavá úprava textilních materiálů, především na bázi celulóзовých vláken. K tomuto účelu se dnes vyrábí celá řada přípravků, jejichž retardační účinek na hořlavost zmíněných materiálů je dán přítomností známých retardujících prvků, zpravidla fosforu, dusíku, popřípadě i halogenů. Mezi ně patří také obchodní produkty vyráběné např. podle čs. AO číslo 153 452, kde nejdůležitější účinnou složkou je N-hydroxymetyl-3-dimetoxyfosforylpropionamid, jehož příprava je chráněna čs. pat. č. 143 283. Způsob výroby této látky podle citovaného patentu je však zatížen tvorbou nežádoucích vedlejších produktů, které zhoršují výtěžnost účinné látky. Z výrobně technologických důvodů je také nevýhodné používat pro syntézu amidy nenasyčených kyselin, které v důsledku své konzistence, hygroskopičnosti, spékavosti a omezené stability způsobují vážné problémy při skladování, manipulaci a dávkování. Tyto výchozí suroviny jsou kromě toho obtížně dostupné. Proto je vyvíjeno úsilí řešit syntézu technicky výhodnějším postupem a s použitím dostupných a levnějších surovin.

$$\begin{array}{c} \text{R}_1\text{-O} \\ \text{R}_1\text{-O} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{O} \end{array} \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CO-NH}_2 \\ \text{R}_2 \end{array}$$

Při syntéze dialkoxylfosforylamidů postupem podle vynálezu se místo z amidů nenasyčených alifatických karboxylových kyselin vychází buď přímo z těchto kyselin, nebo z jejich esterů, popřípadě také ze solí alkalických kovů nebo amonných solí těchto kyselin. Současně s adicí dialkylfosfitů na uvedené nenasyčené sloučeniny nebo v následujícím stupni této syntézy se vznikající nebo vzniklý adiční produkt podrobí amidaci, tj. převede se na amid působením amoniaku nebo látek, které jej za podmínek reakce uvolňují. Při amidaci vzniká jako vedlejší produkt reakce buď voda (vychází-li se z nenasyčených kyselin), nebo alkohol (v případě použití esterů těchto kyselin), nebo hydroxid alkalického kovu (jsou-li k adici použity soli alkalických kovů uvedených kyselin). Vychází-li se z amonných solí, dochází k amidaci přímo dehydratací.

Uvedené dialkoxymfosforylamidy jsou účinnou složkou řady průmyslových prostředků pro nebohlovou úpravu textilních materiálů, hlavně na bázi celulóзовých vláken. Způsob podle vynálezu umožňuje jejich výrobu technologicky výhodnějším postupem za použití dostupnějších a levnějších surovin a s vyšším výtěžkem.

Příklad 1

Do 2,5 l sulfurační baňky s rychloběžným míchadlem se zpětným a sestupným chladičem se vsadí 1 000 g dimetylfosfitu a 800 g metylakrylátu, za míchání se obsah vyhřeje na 60 až 70 °C a zvolna se přidává z kapačky 30% roztok metanolátu sodného v metanolu (celkem 45 g) tak, aby se udržoval mírný reflux. Po skončení příkapu se teplota zvýší na 80 °C a udržuje 2 hodiny. Po ochlazení na 25 až 30 °C se do baňky zavede plynný suchý čpavek a roztok se sytí po dobu 3 hodin tak, aby se nadávkovalo 260 g amoniaku. Ponechá se 12 hodin, načež se amidace dokončí zahřátím k varu, přičemž se odežene přebytečný amoniak a uvolněný metanol. V případě, že je žádoucí pro další operaci produkt zcela prostý metanolu a zbytku metylakrylátu, použije se evakuace. Zbytkové alkality produktu je možno účelně využít v případě následné reakce 3-dimetoxyfosforylpropionamidu s formaldehydem. Při jiném určení produktu se alkalita otupí zavedením oxidu uhličitého. Získá se 1 460 g produktu, tj. 88 % teorie na výchozí metylakrylát.

Příklad 2

Obdobným způsobem se do 25 l smaltovaného duplikátoru s rychlomíchadlem a destilační nástavbou vsadí 8 800 g butylakrylátu a 9 300 g dietylfosfitu. Spustí se míchadlo a po vyhřátí na 70 až 80 °C se dávákuje z děličky 130 g natriumamidu v etanolu tak, aby teplota nepřestoupila 100 °C. Po ukončení příkapu se teplota upraví na 40 až 50 °C a připustí 5 600 g 40% vodného roztoku amoniaku smíchaného s 200 g povrchově aktivní látky (Slovapol C 05). Potom se reakční směs zvolna vyhřeje až na 100 °C, oddestiluje větší část vody a butanolu. Získá se 92% výtěžek 3-dimetoxyfosforylpropionamidu na použitý butylakrylát. Produkt v této čistotě je použitelný pro metylolaci.

Příklad 3

Do 6 l nerezového reaktoru s míchadlem a destilační nástavbou se vsadí 2 000 g kyseliny metakrylové a 2 830 g dibutylofosfitu. Za míchání se dávákuje 20% roztok metylátu sodného (celkem 360 g) při 50 až 60 °C tak, aby nedošlo k překypění reakční směsi do předlohy. Po odeznění hlavní reakce se adice dokončí při 100 °C za 1/2 hodiny. Za pokračujícího míchání se do reakční směsi natlačí 380 g plynného amoniaku a nechá pod tlakem 1 MPa reagovat 1 až 1 1/2 hodiny. Potom se tlak v reaktoru uvolní, odpustí přebytečný amoniak a odežene větší podíl metanolu a vody. Zbytek představuje z 93 % amid kyseliny 3-butoxyfosforylizomásečné.

Příklad 4

Do 3 l baňky se nasadí 1 270 g dimetylfosfitu a 1 070 g amonné soli kyseliny akrylové a dávákuje 25% roztok etanolátu sodného v etanolu (celkem 180 g) při teplotě v rozmezí 60 až 80 °C. Po ukončení příkapu se směs ochladí na 20 až 30 °C a pro ukončení amidace opatrně dávákuje 320 g uhlíčitane amonného a znovu teplota zvýší tak, aby ze směsi oddestiloval etanol. Získá se 56% výtěžek 3-dimetoxyfosforylpropionamidu na použitou amonnou sůl kyseliny akrylové.

Příklad 5

Do trojhrdlé baňky opatřené míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a dělicí nálevkou se předloží směs 220,1 g dimetylfosfitu a 172,2 g metylakrylátu a za míchání se vyhřeje na 50 °C. Potom se z dělicí nálevky přikapává do směsi 30% roztok metanolátu sodného v metanolu. Přikapává se tak rychle, aby teplota se pohybovala v rozmezí 50 až 80 °C za chlazení reakční baňky ve vodní lázni. Množství přidaného roztoku metanolátu (celkem 42 g) se řídí

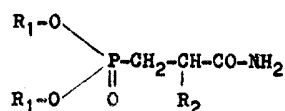
podle toho, zda po přikupu teplota reakční směsi ještě stoupá. Potom se zahřívá ještě 1 h na 80 °C. Reakční směs se převede do autoklávu objemu 1 000 ml. Na autokláv je napojen přívod plynného amoniaku. Po uzavření autoklávu se do něho napustí plynný amoniak za míchání na tlak 1,0 MPa a pod tímto tlakem amoniaku se obsah autoklávu zahřeje na 60 °C a tak se udržuje po dobu 3 h. Po této době se obsah ochladí na 25 °C a amoniak se z autoklávu vypustí. Zbytek amoniaku spolu s metanolem se odstraní zahřátím konečného produktu na 85 °C, nakonec ještě za použití vakua 0,013 MPa. Získá se 358 g surového 3-dimetroxyfosforylpropionamidu, tj. 98,8 % mol. výtěžku na výchozí surovinu.

Příklad 6

Příprava aduktu dimethylfosfitu s metylakrylátem se uskuteční postupem popsaným v příkladu 5. K takto získané reakční směsi se přidá 600 g 22,5% roztoku amoniaku v metanolu, promíchá se a ponechá stát 48 h při 25 °C. Po této době se z reakční směsi oddestiluje metanol a amoniak, poslední zbytky při 60 °C a za vakua 0,006 MPa. Získá se 345 g surového 3-dimetroxyfosforylpropionamidu, tj. 95,3 % mol. výtěžku na výchozí surovinu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy dialkoxyfosforylamidů nižších alifatických monokarboxylových kyselin obecného vzorce



kde R_1 značí alkylovou skupinu s počtem uhlíkových atomů 1 až 4 a R_2 je vodík nebo metylová skupina, z dialkylfosfitů s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových skupinách, vyznačující se tím, že uvedené dialkylfosfity se podrobí při teplotě 0 až 100 °C v bezvodém alkalickém prostředí adici na nenasycené sloučeniny ze skupiny kyseliny akrylové a metakrylové, jejich alkyl-esterů s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 4 a jejich solí alkalických kovů a amonných solí, zároveň nebo v následujícím stupni přípravy se při teplotě 20 až 100 °C a popřípadě za tlaku do 1,6 MPa provede amidace adičního produktu působením amoniaku nebo látek za reakčních podmínek jej uvolňujících, přičemž konečný produkt se popřípadě ještě zbaví nezreagovaných složek a vedlejších reakčních zplodin při teplotě do 100 °C a popřípadě za sníženého tlaku nejméně 1 500 Pa.