

2 POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 303

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12q,21

Zgłoszono: 17.VI.1967 (P 121 214)

Pierwszeństwo: 18.VI.1966 Wielka
Brytania

MKP C07f 9/12

Opublikowano: 22.XI.1973

UKD

Właściciel patentu: Ciba-Geigy A.G., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania estrów fosforowych alkilowanych fenoli nadających się zwłaszcza jako plastyfikatory polimerów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów fosforowych alkilowanych fenoli nadających się zwłaszcza jako plastyfikatory polimerów.

Mieszaniny fosforanów trójarylowych mają zastosowanie jako plastyfikatory polimerów chlorku winylu. Dotychczas te mieszaniny fosforanów trójarylowych otrzymywano na drodze fosforylowania handlowo dostępnych, otrzymanych uprzednio alkilowanych fenoli, na przykład mieszanin zawierających krezole, lub ksylenole uzyskanych na drodze destylacji smoły pogazowej. Stwierdzono obecnie, że plastyfikatory o lepszych właściwościach, a szczególnie nadające polimerom termoplastycznym, w których skład wchodzi, znaczną odporność na światło, można uzyskać na drodze fosforylowania zalkilowanych produktów fenolowych, powstających w początkowym etapie alkilowania z fenolu, zamiast fosforylowania utworzonych uprzednio fenoli zalkilowanych.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania ulepszonych plastyfikatorów – fosforanów trójarylowych przez fosforylowanie alkilowanego produktu fenolowego, wytworzonego w reakcji fenolu z czynnikiem alkilującym, zawierającym 2–16 atomów węgla w cząsteczce, przy czym ilość czynnika alkilującego wynosi 5–65% wagowych w przeliczeniu na ciężar fenolu z którym jest mieszany. Produktem reakcji jest ester trójarylowy fosforanu lub mieszanina dwu lub więcej takich estrów.

Wyjściowym substratem fenolowym korzystnie jest fenol wytworzony w wyniku rozkładu wodoronadtlenku kumenu, lub na drodze rozkładu produktu sulfonowania benzenu. Korzystniejsze jest stosowanie fenolu czystego, ewentualnie zawierającego jak najmniej alkilowanych fenoli.

2

Czynnik alkilujący można dobrać spośród jakichkolwiek odpowiednich związków organicznych tradycyjnie używanych do alkilowania fenoli w reakcji Friedel–Crafts'a. Można na przykład zastosować halogenek alkilu, alkohol lub olefinę. W przypadku zastosowania halogenku alkilu grupą alkilową jest korzystnie grupa alkilowa o łańcuchu prostym, lub rozgałęzionym zawierającym 1–6 atomów węgla, lub grupa cykloalkilowa zawierająca 6–12 atomów węgla, zaś chlorowcem jest chlor lub brom. W przypadku zastosowania alkanolu może to być pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowy alkanol zawierający 1–6 atomów węgla w cząsteczce, na przykład izopropanol, trzeciorzędowy butanol, trzeciorzędowy alkohol amyłowy lub cykloheksanol.

Jednakże uprzywilejowanym czynnikiem alkilującym jest olefina zawierająca 2–16 atomów węgla w cząsteczce. Olefina może mieć łańcuch prosty, lub rozgałęziony, lub pierścieniowy. Korzystna jest olefina monoena, zwłaszcza zawierająca 3–8 atomów węgla, jak propylen, izobutylen, dwu-izobutylen. Przykładami olefin, które można stosować jako czynnik alkilujący w sposobie według wynalazku są: etylen, propylen, buten-1, buten-2, izobutylen, penten-1, 2-metylobuten-1, heksen-1, cykloheksen, hepten-1, 2-metylopenten-1 (dimer propylenu), okten-1, cyklookten, nonen-1, decen-1, cyklodecen, undecen-1, dodecen-1, cyklododecen, tetradecen, heksadecen.

Olefina może być pojedynczą olefiną, lub mieszaniną dwu, lub więcej olefin. Z powodu łatwej dostępności następujące mieszaniny są szczególnie przydatne w charakterze czynników alkilujących: oktylen (mieszanina izomerycznych oktenów), trimer propylenu (mieszanina izomerycznych

nonenów), tetramer propylenu (mieszanina izomerycznych dodecenów), dwu-izobutylen (mieszanina 2,4,4-trójmetylopentanu-1 i 2,4,4-trójmetylopentenu-2), trój-izobutylen (mieszanina dodecenów składająca się głównie z 2,4,4,6,6-pięciometyloheptenu-1) i cztero-izobutylen (mieszanina heksadecenów składająca się głównie z 2,4,4,6,6,8,8-heptametylonenu-1).

Jeżeli jako czynnik alkilujący stosuje się olefinę, wówczas ogólnie grupa alkilowa wprowadzana do cząsteczki fenolu zawiera tę samą ilość atomów węgla, jaka znajduje się w cząsteczce olefiny. Jednakże jeśli czynnikiem alkilującym jest mieszanina olefin na przykład dwu-izobutylen, trój-izobutylen, lub cztero-izobutylen, stosowana w stosunku znacznie mniejszym od stosunku równomolowego z fenolem, z którym olefina reaguje wówczas alkilowany produkt fenolowy zawiera co najmniej część alkilowanego fenolu posiadającego jako podstawnik trzeciorzędowy butyl w pierścieniu fenolowym, przypuszczalnie z powodu dysproporcjonowania odpowiedniego wyższego trzeciorzędowo alkilowanego fenolu z nieprzereagowanym fenolem.

Alkilowanie fenolu można przeprowadzić za pomocą tradycyjnej metody Friedel'a-Crafts'a, korzystnie więc alkilowanie prowadzi się przy nieobecności wody. Alkilowanie przeprowadza się korzystnie w zakresie temperatury 15-250°C, ze szczególnym zaleceniem przedziału temperatury 40-175°C, przy czym wybór zastosowanej temperatury reakcji zależy od charakteru substancji reagujących. Alkilowanie można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod ciśnieniem podwyższonym, na przykład w przypadku zastosowania jako czynnika alkilującego etylenu—reakcję dogodnie prowadzi się przy nadciśnieniu aż do 200 atmosfer.

Alkilowanie fenolu dogodnie prowadzi się w obecności katalizatora alkilowania, korzystnie kwasu Lewis'a, lub kwasu Bronsted'a. Jako kwasu Lewis'a można przykładowo użyć chloru glinu, chloru żelaza, chloru cyny, chloru cynku, trójfluorku boru i odpowiednich związków kompleksowych oraz czterochloru tytanu.

Jako kwasu Bronsted'a można przykładowo użyć kwasu siarkowego, kwasu orto-fosforowego, kwasu p-toluenosulfonowego, kwasu nadchlorowego, sulfonowanych żywic polistyrenowych i innych kwaśnych postaci żywic jonitowych, poddanego obróbce kwasem monometylonitu, oraz innych aktywowanych glin i ziem.

Zaleca się dodatek katalizatora w ilości 0,001-10% wagowych, a szczególnie 0,05-5% wagowych w stosunku do fenolu występującego w mieszaninie reakcyjnej. Zaleca się przeprowadzanie alkilowania w obecności gazowego chlorowodoru, szczególnie jeżeli jako katalizatora alkilowania użyto kwasu Lewis'a. Na przykład, jeżeli katalizatorem jest chlorek glinu, to alkilowanie korzystnie prowadzi się w obecności chlorowodoru, który można dodawać do mieszaniny reakcyjnej, lub który może powstać na skutek rozkładu pewnej ilości katalizatora - chloru glinu.

Według wynalazku ilość czynnika alkilującego w odniesieniu do fenolu, z którym jest mieszany, zawiera się w granicach 5-65% wagowych fenolu, lub mieszaniny fenolu. Stwierdzono, że jeżeli stosunek ten jest niższy od 5%, ilość nieprzereagowanego fenolu w produkcie alkilowania, po fosforylowaniu jest wystarczająco duża, aby spowodować powstanie znacznych ilości stałego fosforanu fenylu w wytworzonym estrze fosforowym. Obecność zaś tego ciała stałego jest niedopuszczalna, jeżeli ester ma być użyty jako plastifikator lub do innego celu, do którego potrzebne jest użycie jednorodnego estru, lub mieszaniny estrów. Jeśli ilość czynnika alkilującego jest znacznie większa od 65%, to

wytworzony ester fosforowy w rezultacie posiada za dużą lepkość i zbyt wysoką temperaturę wrzenia, co uniemożliwia jego łatwe oczyszczenie, lub zastosowanie jako plastifikatora do polimerów, lub kopolimerów chloru winylu. Ponadto ester ten może nie wiązać się w pełni z polimerem.

Zalecane ilości czynnika alkilującego dodawanego do fenolu zawierają się w granicach 7-50% wagowych fenolu, przy czym szczególnie korzystny jest zakres 10-40%, ponieważ estry fosforowe wytworzone ze składników dodanych w wyżej wymienionych ilościach posiadają szczególnie dobre właściwości plastyfikujące przy łączeniu z polichlorkiem winylu. Estry takie nadają polichlorce winylu, z którym łączą się, wyjątkową odporność na światło.

Zalkilowany produkt fenolowy jest mieszaniną nieprzereagowanego fenolu z jednym lub więcej alkilowanym fenolem, przy czym każda z wprowadzonych grup alkilowanych posiada tę samą ilość atomów węgla, jaka jest zawarta w cząsteczce czynnika alkilującego.

Produkt alkilowania fenolu można uwolnić od części, lub całości obecnego katalizatora alkilowania. Część, lub całość katalizatora można korzystnie usunąć, w razie gdyby zakłócał przebieg następnej reakcji—fosforylowania, oraz zastąpić go innym kwasem Lewis'a w celu zapobieżenia dezaktywacji katalizatora lub jego zanieczyszczenia, albo dla zapewnienia wydajniejszego katalizatora dla reakcji fosforylowania. Jednakże, jeśli pożądane jest aby w etapie alkilowania i fosforylowania używać tego samego katalizatora, to zaleca się szczególnie użycie chloru glinu.

Fosforylowanie zalkilowanego produktu fenolowego, wytworzonego w toku reakcji fenolu z czynnikiem alkilującym, można przeprowadzić w warunkach tradycyjnej reakcji fosforylowania. Jeśli reakcję przeprowadza się w obecności kwasu Lewis'a jako katalizatora, to może on być inny niż użyty w reakcji alkilowania, lecz zaleca się użycie tego samego katalizatora, który uczestniczył w etapie alkilowania. Najbardziej zalecanym katalizatorem fosforylowania jest chlorek glinu. Ilość użytego katalizatora wynosi 0,001-5% wagowych, a zwłaszcza 0,05-1% wagi fenolu, obecnego w zalkilowanym produkcie fenolowym, reagującym z czynnikiem fosforylującym. Zalecanym czynnikiem fosforylującym jest tlenochlorek fosforu, lecz można również stosować tlenobromek fosforu lub kwas fosforowy.

Zaleca się przeprowadzenia fosforylowania w zakresie temperatury 15-250°C, zwłaszcza 100-225°C w celu zapobieżenia zużycia większych ilości czynnika fosforylującego w stosunku do zalkilowanego fenolu. Byłoby to konieczne przy prowadzeniu reakcji w niższej temperaturze dla zapewnienia dobrej wydajności pożądanego estru fosforowego.

Ilość czynnika fosforylującego w stosunku do ilości zalkilowanego fenolu może wahać się w szerokich granicach. Zależy ona od rodzaju substancji reagujących i warunków prowadzenia reakcji, lecz zaleca się stosowanie 1-5 moli, a szczególnie 2,5-3,5 moli zalkilowanego fenolu na mol czynnika fosforylującego.

Zalkilowane fenolo—fosforany wytwarzane sposobem według wynalazku mają szerokie zastosowanie. Na przykład znajdują zastosowanie jako plastifikatory lub inne dodatki do polimerów i kopolimerów chloru winylu, poliolefin, estrów celulozy lub innych syntetycznych polimerów. Ponadto można je stosować jako dodatek do płynów hydraulicznych, lub smarów i paliw. Estry te wpływają na przykład na temperaturę zapłonu wymienionych cieczy, jak też przedłużają żywotność smarów. Ponadto estry fosforowe, wytwarzane sposobem według wynalazku, są mniej toksycz-

ne od estrów fosforowych, wytwarzanych przy użyciu technologii stosowanych obecnie w przemyśle.

Zaletą sposobu według wynalazku jest fakt, że przez regulację dodatku czynnika alkilującego do fenolu można korygować zawartość grup alkilowych w fenolu alkilowanym dla uzyskania, po przeprowadzeniu następnego etapu - fosforylowania, estru fosforowego o specjalnych własnościach. Dobrze jest znany na przykład fakt, że jeżeli ester fosforowy ma być optymalnie użyteczny jako plastifikator polimerów lub kopolimerów chlorku winylu, to zawartość grup alkilowych w estrze - plastifikatorze, lub w mieszaninie estrów musi zawierać się w określonych granicach, które zależą od rodzaju związku plastyfikowanego. Przedstawiony wynalazek przewiduje sposób wytwarzania estrów, szczególnie przydatny dla produkcji takich estrów, lub mieszanin estrów, w którym stopień pożądanego alkilowania uzyskuje się łatwo przez regulowanie dodawania ilości czynnika alkilującego do fenolu.

Przytoczone przykłady objaśniają bliżej wynalazek. Części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, o ile nie zaznaczono inaczej, z tym że podano je w kilogramach i litrach.

P r z y k ł a d I. W reaktorze wyposażonym w mieszałkę, dyszę wlotową gazu, termometr i chłodnicę zwrotną umieszczono 940 części fenolu. Po podgrzaniu reaktora do temperatury 50°C, dodano 44,5 części bezwodnego chlorku glinu. Następnie przepuszczano izobutylen, równocześnie mocno mieszając mieszaninę reakcyjną, tak długo dopóki 71 części izobutyleny nie zostało zaabsorbowanych. W czasie doprowadzania izobutyleny w reaktorze utrzymywano temperaturę 50°C za pomocą chłodzenia zewnętrznego.

Otrzymany produkt reakcji składający się z 81,2% fenolu i 18,8% p-trzyczlorowatego butylo-fenolu oziębiono do 15°C i w ciągu 45 minut dodawano 537,0 części tlenochlorku fosforu, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej na poziomie 50°C. Otrzymałą mieszaninę ogrzewano stopniowo do temperatury 150°C w ciągu 4 godzin i utrzymywano w tej temperaturze w ciągu dalszych 4 godzin.

Do otrzymanego produktu, po oziębieniu do temperatury pokojowej, dodawano 1500 części objętościowych toluenu, po czym mieszaninę przemywano kolejno mieszaniną 100 części objętościowych 36% (wagowo) kwasu solnego i 2000 części objętościowych wody w ciągu 30 minut w temperaturze 60°C, następnie mieszaninę 50 części objętościowych 36% (wagowo) kwasu solnego i 2000 części objętościowych wody w ciągu 10 minut w temperaturze 60°C. Po przemywaniu kwasem pięciokrotnie przemywano mieszaninę poręczną 2000 częściami objętościowymi wody w ciągu 10 minut w temperaturze 60°C. Następnie pozostały toluen oddestylowano, a otrzymany produkt poddano destylacji frakcjonowanej. Oddestylowaną frakcję wrzącą w temperaturze 218–256°C pod ciśnieniem 0,7 mm Hg zebrano w ilości 998 części. Frakcję tę przemywano najpierw mieszaniną składającą się z 30 części 46% roztworu wodorotlenku sodu i 1335 części wody w ciągu 3 godzin w temperaturze 40°C, a następnie mieszaniną składającą się z 15 części 46% roztworu wodorotlenku sodu i 1335 części wody w ciągu 1 godziny w temperaturze 40°C. Następnie po przemywaniu zasadą przeprowadzono dwukrotne przemywanie 2000 częściami wody w ciągu 30 minut w temperaturze 40°C dla usunięcia pozostałości wodorotlenku sodu. Wytworzony produkt suszono w temperaturze 95–100°C przy ciśnieniu 12–15 mm Hg.

Otrzymany ester fosforowy jest prawie bezbarwnym płynem olejowym, składającym się z mieszaniny fosforanu

fenylu, fosforanu trój-p-III-rzęd.-butylofenylu i mieszanych fosforanów pochodzących zarówno z fenolu, jak i z p-III-rzęd.-butylofenolu o następującym składzie: fosforan fenylu - 66,6%, fosforan dwufenilo-p-III-rzęd.-butylofenylu - 29%, fosforan fenilo-dwu-(p-III-rzęd.-butylofenylu) - 4,2%, fosforan trój-p-III-rzęd.-butylofenylu - 0,2%. Ester posiada liczbę kwasową mniejszą od 0,1 (we wszystkich przykładach liczby kwasowe wyrażone są w miligramach wodorotlenków na gram związku).

P r z y k ł a d II. Zastosowano sposób opisany w przykładzie I z tym, że przepuszczanie izobutyleny przez reaktor trwało tak długo dopóki nie zostało zaabsorbowanych 176 części, natomiast ilość substancji reagujących oraz warunki przeprowadzenia reakcji i wyodrębnienia produktu pozostały takie jak w przykładzie I. Produkt reakcji uzyskany na drodze alkilowania fenolu izobutylenem składał się z 57,7% fenolu i z 42,3% p-III-rzęd.-butylofenolu.

Wytworzony ester fosforowy jest prawie bezbarwnym płynem olejowym, o zakresie temperatury wrzenia 196°C do 258°C - pod ciśnieniem 10,3 mm Hg. Ester otrzymano w ilości 1131 części, o liczbie kwasowej - 0,2. Produkt estrowy składał się głównie z fosforanu fenylu, fosforanu trój-p-III-rzęd.-butylofenylu i mieszanych fosforanów pochodzących zarówno z fenolu jak i z p-III-rzęd.-butylofenolu, o następującym składzie: fosforan fenylu 32,17%, fosforan dwufenilo-p-III-rzęd.-butylofenylu - 44,34%, fosforan fenilo-dwu-(p-III-rzęd.-butylofenylu) 20,37%, fosforan trój-p-III-rzęd.-butylofenylu - 3,12%.

P r z y k ł a d III. Zastosowano sposób opisany w przykładzie I z tym, że zamiast izobutyleny użyto jako czynnika alkilującego propyleny. Propylen ten przepuszczano przez ogrzewany reaktor zawierający fenol i chlorek glinu, tak długo dopóki 168 części nie zostało zaabsorbowanych. Proporcje substancji reagujących oraz warunki reakcji były analogiczne do opisanych w przykładzie I.

Produkt reakcji powstały na drodze alkilowania fenolu z propylenem składa się z nieprzereagowanego fenolu i z izopropylfenolu. Otrzymano ester fosforowy w ilości 1100 części, w postaci prawie bezbarwnego płynu olejowego o zakresie temperatury wrzenia 185–210°C pod ciśnieniem 1–1,5 mm Hg, o liczbie kwasowej 0,19. Produkt estrowy składał się z fosforanu fenylu, fosforanu trójizopropylfenylu i mieszanych fosforanów pochodzących z fenolu, jak i z izopropylfenolu.

Dla udowodnienia lepszych własności estrów fosforowych wytworzonych sposobami opisanymi w przykładach I–III nad estrami fosforowymi wytwarzanymi za pomocą podobnego fosforylowania, lecz przy użyciu dostępnych na rynku uprzednio utworzonych fenoli alkilowanych, zamiast fenolu alkilowanego wytworzonego w pierwszym etapie reakcji opisanym w tych przykładach, przedstawiono następujące porównawcze przykłady A–D, a następnie opis badań porównawczych przeprowadzonych na siedmiu produktach zawierających ester fosforowy dla uplastycznienia folii polichlorku winylu.

P r z y k ł a d p o r ó w n a w c z y A. Fosforylowanie prowadzi się jak w przykładzie I przy użyciu 1080 części handlowego krezolu, otrzymywanego drogą destylacji smoły węglowej i składającego się z :

o - krezolu	0,8%
p - krezolu	33,9%
m - krezolu	54,5%
2,4 - ksylenu	9,2%
2,6 - ksylenu	1,5%

dla zastosowanego fenolu alkilowanego, przy czym proporcje

substancji reagujących oraz warunki prowadzenia reakcji i wyodrębniania produktu pozostały takie same jak w przykładzie I. Wyprodukowany ester fosforowy był żółtym płynem oleistym o liczbie kwasowej mniejszej od 0,1, otrzymanym w ilości 1054 części i posiadał temperaturę wrzenia 202–210°C pod ciśnieniem 0,7 mm słupa rtęci.

Przykład porównawczy B. Zastosowano sposób opisany w przykładzie porównawczym A z tą różnicą, że użyty wyjściowy krezol przed rozpoczęciem reakcji poddano oczyszczeniu za pomocą kwasu siarkowego i destylacji produktu. Proporcje substancji reagujących oraz warunki prowadzenia reakcji i wyodrębniania produktu pozostały takie same jak w przykładzie I.

Wyprodukowany ester fosforowy był płynem oleistym o liczbie kwasowej 0,1, o barwie żółtej, jaśniejszej od produktu z przykładu porównawczego A.

Przykład Porównawczy C. Zastosowano sposób opisany w przykładzie porównawczym A z tą różnicą, że w procesie fosforylowania jako substancji reagujących użyto 1145 części handlowego ksilenolu, otrzymanego na drodze destylacji smoły węglowej składającej się z:

2,3 - ksilenolu	4,0%
2,4 - ksilenolu	19,2%
2,5 - ksilenolu	15,4%
2,6 - ksilenolu	0,5%
3,4 - ksilenolu	6,8%
3,5 - ksilenolu	18,3%
o - krezolu	0,6%
m - krezolu	13,2%
p - krezolu	12,1%
nierozpoznane	9,9%

Dodano 42,5 części bezwodnego chłorku glinu i 512,0 części tlenochłorku fosforu, poza tym warunki prowadzenia reakcji pozostały takie same jak w przykładzie I.

Wyprodukowano 1212 części estru fosforowego składającego się z mieszaniny trójarylowych fosforanów pochodzących z ksilenoli i krezoli, o temperaturze wrzenia w zakresie 207–237°C pod ciśnieniem 0,3 mm słupa rtęci. Liczba kwasowa estru wynosiła 0,4.

Przykład porównawczy D. Zastosowano sposób opisany w przykładzie porównawczym C z tą różnicą, że ksilenol użyty do fosforylowania oczyszczono kwasem siarkowym i drogą destylacji produktu, poza tym proporcje substancji reagujących oraz warunki prowadzenia reakcji były takie jak w przykładzie I.

Otrzymano w wyniku reakcji 1126 części estru fosforowego, składającego się z mieszaniny fosforanów trójarylowych pochodzących z ksilenoli i krezoli. Produkt posiadał temperaturę wrzenia w zakresie 198–225°C pod ciśnieniem 0,2 mm słupa rtęci i liczbę kwasową 0,1.

Próbki każdego z 7 estrów fosforowych wyprodukowanych według sposobów wytwarzania opisanych w przykładach I–III i w przykładach porównawczych A–D użyto do uformowania folii poliwinylowej w sposób tradycyjny. Skład jej w każdym przypadku był następujący:

65 części polichłorku winylu "Breon 111"

35 części badanego estru fosforowego

3 części stabilizatora "Ferroclore 1820"

Następnie badano próbki folii na odporność cieplną i na odporność na działanie światła. Badania odporności cieplnej przeprowadzano w piecu w temperaturze 180°C.

Wyniki wykazały, że polichlorek winylu zawierający estry fosforowe według wynalazku odznacza się taką samą dobrą odpornością cieplną jak próbki zawierające estry fosforowe

wyprodukowane metodami tradycyjnymi, opisanymi w przykładach porównawczych A–D.

Badania odporności na działanie światła przeprowadzono naświetlając sprasowane próbki tych samych form polichłorku winylu, użytych do badań odporności cieplnej, o grubości 0,05 cala, lampą "Xenotest". Nawet po trwającej 600 godzin ekspozycji, próbki folii zawierające jako plastyfikatory estry fosforowe wytworzone sposobem z przykładów I–III nie wykazywały żadnych znaczących, zmierzalnych zmian barwy, podczas gdy próbki folii zawierające jako plastyfikatory estry fosforowe wytworzone metodami opisanymi w przykładach A–D posiadały znaczne zażółcenia.

Przykład IV. 282 części fenolu i 13,3 części bezwodnego chłorku glinu umieszczono w reaktorze i podniesiono temperaturę zawartości reaktora do 120°C. Następnie doprowadzano do mieszaniny propylen w ciągu 1,5 godziny, po którym to czasie przereagowało 42 części propylenu (równoważne 1 molowi na 3 mole fenolu). Następnie mieszaninę reakcyjną oziębiono do temperatury 15°C, po czym dodano w ciągu 30 minut, równocześnie utrzymując temperaturę 15°C, 161,4 części tlenochłorku fosforu, stanowiące 5% nadmiaru ponad równocząsteczkową ilość fenolu. Następnie mieszaninę podgrzewano do temperatury 150°C w ciągu 4 godzin, po czym utrzymywano tę temperaturę w ciągu dalszych 4 godzin, w czasie których wydzieliał się chlorowódor w postaci gazowej.

Do otrzymanego produktu po ochłodzeniu dodano 250 części toluenu, a mieszaninę przemyto wodnym roztworem kwasu solnego w temperaturze 60°C, a następnie wodą. Następnie usunięto na drodze destylacji pod ciśnieniem 0,2 mm słupa rtęci toluen i wszelkie ślady wody. Zebraną frakcję oddestylowano w zakresie temperatury wrzenia 190–238°C i przemyto ją wodnym roztworem wodorotlenku sodu i wodą w temperaturze 40°C. Ślady wody usunięto za pomocą destylacji pod ciśnieniem 12–15 mm słupa rtęci.

Otrzymany ester fosforowy składający się z fosforanu fenylu i z fosforanów izopropylfenylu poddano obróbce węglem aktywowanym i na koniec przefiltrowano. W ten sposób uzyskano 290,4 części oczyszczonego produktu, co stanowi wydajność 78,5% w stosunku do ilości propylenu doprowadzonego do reaktora. Produkt posiadał liczbę kwasową 0,07.

Przykład V. Zastosowano sposób opisany w przykładzie IV przy użyciu 63 części propylenu, które doprowadzano do reaktora w temperaturze 120°C w ciągu 2,75 godziny, przy czym proporcje oraz warunki prowadzenia reakcji i wyodrębniania produktu były takie jak w przykładzie IV. Produkt posiadał zakres temperatur wrzenia 175–206°C pod ciśnieniem 1 mm słupa rtęci, przy czym uzyskano 336,7 części, co stanowi wydajność 87%. Otrzymany ester składał się z mieszaniny fosforanu fenylu i fosforanów izopropylowanego fenylu i miał liczbę kwasową 0,08.

Przykład VI. Zastosowano sposób z przykładu IV przy użyciu 84 części propylenu, doprowadzanego do reaktora w ciągu 3,5 godziny, przy czym proporcje oraz warunki prowadzenia reakcji pozostały takie jak w przykładzie IV. Otrzymano 336 części estru fosforowego, co stanowi wydajność 79,6%, składającego się z mieszaniny fosforanu fenylu i z fosforanów izopropylowanego fenylu. Produkt miał liczbę kwasową 0,01.

Przykład VII–IX. Zastosowano sposób opisany w przykładzie IV z tym, że zamiast użytego w nim propylenu wprowadzono do mieszaniny fenolu i chłorku glinu podane w tablicy 1 ilości izobutyleny, przy czym proporcje oraz warunki prowadzenia reakcji i wyodrębniania produktu pozostały takie jak w przykładzie IV. Zakresy temperatur

wrzenia i ilości otrzymanych estrów fosforowych, w każdym przypadku składających się zasadniczo z mieszaniny fosforanu fenylu, fosforanu trój-p-III-rzęd-butylofenylu i mieszaniny fosforanów zawierających zarówno fenol jak i p-III-rzęd-butylofenol w różnych proporcjach, podano w tablicy 1.

Tablica 1

Przykład	VII	VIII	IX
Ilość części wprowadzonego izobutyleny	33,7	42,1	50,5
Czas doprowadzania (w minutach)	25	35	50
Zakres temperatur wrzenia (0,1 mm)	185–218°C	200–235°C	216–252°C
Części uzyskanego estru	257,8	292,5	332,8

Przykłady X–XII. Zastosowano sposób opisany w przykładzie IV, z tą różnicą, że zamiast zastosowanego w nim propylenu do mieszaniny fenolu i chlorku glinu doprowadzono izobutylen, a temperaturę zawartości reaktora w czasie procesu alkilowania utrzymywano równą 50°C, zamiast 120°C. Poza tym proporcje oraz warunki prowadzenia reakcji są takie jak w przykładzie IV.

Zakresy temperatur wrzenia i własności oczyszczonych estrów fosforowych wytworzonych w ten sposób i w każdym przypadku składających się zasadniczo z mieszaniny fosforanu fenylu i fosforanów III-rzęd-butylofenylu były takie same jak w przykładach VII–IX.

Przykłady XIII–XV. Zastosowano sposób opisany w przykładzie IV z tą różnicą, że zamiast użytego w nim propylenu jako czynnik alkilujący zastosowano dwu-izobutylen (mieszanina składająca się z 75% 2,4,4-trójmetylopentenu-1 i 25% 2,4,4-trójmetylopentenu-2), przy czym ilości dwu-izobutyleny doprowadzanego do mieszaniny fenolu i chlorku glinu podano w tablicy 2, a poza tym proporcje i warunki prowadzenia reakcji pozostały takie same jak w przykładzie IV.

Wytworzone w ten sposób, oczyszczone estry fosforowe w każdym przypadku składały się z fosforanu fenylu, fosforanu trój-p-III-rzęd-butylofenylu i mieszaniny fosforanów zawierających zarówno fenol jak i p-III-rzęd-butylofenol w różnych proporcjach.

Tablica 2

Przykład	XIII	XIV	XV
Ilość doprowadzanego dwu-izobutyleny (części)	33,6	42,0	50,4
Ilość otrzymanego estru (części)	297,6	353,5	333,0
Analiza produktu hydrolizy estru fosforowego nie wykazała			

obecności jakiegokolwiek fosforanu zawierającego rodnik oktylowy, którego obecności można by się spodziewać z powodu użycia okteny jako czynnika alkilującego, co

wskazuje na zupełne dysproporcjonowanie analogicznego trzeciorzędowego butylenu. Dla porównania z przykładami III–V wyjaśniającymi istotę wynalazku dokonano prób tego samego sposobu w dwu oddzielnych doświadczeniach z tą różnicą, że do mieszaniny fenolu i chlorku glinu w reaktorze wprowadzono dwu-izobutylen w ilościach 6,8 części i 8,4 części, co w odniesieniu do wagi fenolu w reaktorze daje odpowiednie ilości czynnika alkilującego w przybliżeniu 2,4% i 3% (w porównaniu do odpowiednich ilości 12%, 15%, i 18% użytych w przykładach III, IV i V) i które dlatego nie są przedmiotem zastrzeżeń w przedstawionym zgłoszeniu.

Przykład XVI. Przykład ten opisuje zastosowania estrów fosforowych wytwarzanych sposobem według wynalazku jako plastyfikatorów folii z trójoctanu celulozy. Roztwór trójoctanu celulozy w mieszaninie rozpuszczalników zawierającej 90 części objętościowych chlorku metylenu i 10 części objętościowych metanolu przygotowano rozpuszczając 50 części trójoctanu celulozy (zawartość acetylu 62,5% przeliczona na kwas octowy) w 350 częściach mieszaniny rozpuszczalników. Do tego roztworu dodano 10 części plastifikatora, a pojemnik obracano na bębnie w ciągu 24 godzin dla dokładnego zmieszania składników. Roztwór odstawiono aż do całkowitego uwolnienia się wszystkich pęcherzyków powietrza i następnie wylewano na pas folii aluminiowej przy pomocy lancetu tak dobranego, aby grubość folii po wyschnięciu wynosiła 0,05 mm. Folie po wysuszeniu zdejmowano z folii aluminiowej i składowano w stałej temperaturze 23°C i wilgotności względnej 50% w ciągu 7 dni przed badaniem.

Jako plastyfikatory użyto estry fosforowe wytworzone z fenolu alkilowanego izobutylenem lub propylenem, jak to opisano w przykładach I–III; użyto również fosforanu fenylu dla porównania wyników. We wszystkich przypadkach uzyskano suche, czyste i elastyczne folie. Nie wykazywały one żadnych zmian podczas składowania w temperaturze 23°C w ciągu 2 miesięcy w wilgotności względnej 50%. Przeprowadzono badania wytrzymałości na rozciąganie na częściach tych folii w temperaturze 23°C i przy 50% względnej wilgotności, używając próbek o długości 3 cali w kształcie kartek wyciętych z folii przy użyciu ostrego wykrojnika ostrzowego. Badania przeprowadzono przy szybkości rozciągania 0,25 cala na minutę. Wytrzymałość na rozciąganie obliczano na podstawie zarejestrowanego obciążenia maksymalnego i powierzchni początkowego pęknięcia. Z każdej folii badano 11 próbek, zaś podane w tablicy 3 dla odpowiednich związków wartości są średnimi arytmetycznymi. Zawartość plastifikatora w każdym przypadku wynosiła 20% w odniesieniu do wagi trójoctanu celulozy.

Tablica 3

	Wytrzymałość na rozciąganie (kg/mm ²)
Fosforan fenylu	5,45
Zalkilowany fosforan fenolu wytworzony sposobem z przykładu I	6,24
Zalkilowany fosforan fenolu wytworzony sposobem z przykładu II	6,29
Zalkilowany fosforan fenolu wytworzony sposobem z przykładu III	6,50

Wyniki te wskazują na znacznie lepsze własności plastyfikacyjne estrów fosforowych wytwarzanych sposobem

według wynalazku a takichże własności fosforanu fenylu, będącego tradycyjnym plastifikatorem trójoctanu celulozy.

P r z y k ł a d XVII. Przykład ten przedstawia zastosowanie estrów fosforowych wytwarzanych sposobem według wynalazku, jako składników w złożonych płynach hydraulicznych.

Stwierdzono, że estry fosforowe wytworzone sposobem opisanym w przykładach II i III posiadają własności wyróżniające je jako wartościowe podstawowe produkty wyjściowe do komponowania przemysłowych, ognioodpornych płynów hydraulicznych. Między innymi stwierdzono, że estry te posiadają wysokie temperatury zapłonu, palenia i samozapłonu.

Innymi korzystnymi zaletami płynów hydraulicznych, zawierających estry są: doskonała lepkość, niska temperatura płynności i mała tendencja krystalizacji w niskiej temperaturze.

Własności te przedstawiono w tablicy 4. Określenia lepkości, temperatury płynności, zapłonu i palenia przeprowadzono za pomocą metod podanych w Instytucie Norm Naftowych dla ropy naftowej i jej produktów pochodnych, część 1: Badania temperatury samozapłonu i wskaźników lepkości przeprowadzono za pomocą metod opisanych w Podręczniku Standartów ASTM, część 17. Spadek charakterystyk ASTM uzyskano z tablic przygotowanych na podstawie tabel lepkości – temperatury ASTM. Badania nad przechowywaniem w niskiej temperaturze polegały na przetrzymywaniu próbek płynów w zamkniętych probówkach szklanych w ciągu 7 dni, przy czym w każdej serii doświadczeń stopniowo obniżano temperaturę.

Tablica 4

	Ester fosforowy wytworzony według przykładu 2	Ester fosforowy wytworzony według przykładu 3
Lepkość w 210° F (centistokesy)	4,91	3,77
Lepkość w 100° F (centistokesy)	36,84	22,76
Wskaźnik lepkości (210–100° F)	35,4	26,4
Spadek charakterystyki ASTM (210–100° F)	0,829	0,837
Temperatura zapłonu (° F)	475	460
Temperatura palenia (° F)	605	590
Temperatura samozapłonu (° F)	1130	1177
Temperatura płynności	–10	–25
Składowanie w niskiej temperaturze	Brak zmętnienia, lub obecności kryształów aż do –32° C tem- peratury	

P r z y k ł a d XVIII. Przytoczony przykład przedstawia zastosowanie estrów wytwarzanych sposobem według wynalazku jako dodatków zwiększających maksymalne ciśnienie pracy olejów smarowniczych. Stwierdzono, że estry fosforowe wytworzone sposobem podanym w przykładach I i III, dodawane w małych ilościach do olejów smarowniczych (zarówno naturalnych jak i syntetycznych), zwiększają ich obciążalność i przedłużają żywotność. Inaczej mówiąc są one pożytecznymi łagodnymi dodatkami

zwiększającymi dopuszczalne ciśnienie pracy i przeciwdziałającymi starzeniu się.

Dla pomiaru średniego obciążenia Hertza i początkowego obciążenia zatarcia oleju parafinowego (Shell Talpa 20) (lepkość 88 centistokesów w 100° F) z, lub bez dodatku fosforanów wytwarzanych sposobem według wynalazku zastosowano powszechnie znany 4 kulowy przyrząd do badania smarów Shell'a. Przyrząd ten składa się zasadniczo z kuli stalowej o średnicy pół cala, która obraca się z prędkością 1420 obrotów na minutę, stykając się z trzema jednakowymi kulami utrzymanymi w stałym położeniu w naczyniu probierczym, przez pierścień zaciskający i zanurzonymi w oleju w czasie przeprowadzania badań. System dźwigni wytwarza znaną zmienną siłę (zastosowane obciążenie) pomiędzy nieruchomymi kulami a obracającą się kulą. W czasie badań na każdej z nieruchomych kul tworzą się małe okrągłe nadżerki, a wielkość tych nadżerek określa własności obciążeniowe i trwałość smaru.

Średnie obciążenie Hertza otrzymuje się na podstawie serii doświadczeń przeprowadzonych przy 20 różnych określonych obciążeniach i jest ono średnią tych obciążeń, skorygowanych ze względu na różnicę pomiędzy rzeczywistymi średnicami powstałych nadżerek a średnicą Hertza, którą jest powierzchnia styku pomiędzy kulami przy obciążeniu statycznym. Początkowe obciążenie zatarcia jest to takie obciążenie przy którym powłoka olejowa rozrywa się po raz pierwszy, w wyniku czego następuje gwałtowny wzrost tarcia i zużycie smaru. Powłoka olejowa w tym stadium może następnie odtworzyć się. W tablicy 5 przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych na zalkilowanych fosforanach fenolowych, wytworzonych według przykładu I i III. Dane te jasno wykazują korzystny wpływ dodatku estrów fosforowych do olejów.

Tablica 5

Rodzaj dodatku	Stężenie	Średnie obciążenie Hertza	Początkowe obciążenie zatarcie (kg)
—	—	19,6	45–48
Fosforan z przy- kładu I	2% udziału wagowego	27,2	60–63
Fosforan z przy- kładu III	2% „	23,6	55–57

P r z y k ł a d XIX. Przytoczony przykład omawia zastosowanie estrów otrzymanych sposobem według wynalazku jako plastifikatorów do płytek z polimerów, lub kopolimerów winylu, które przytwierdza się do powierzchni przy pomocy spoiw bitumicznych. Powszechnie znany jest fakt, że jeżeli płytki winylowe, zawierające pewne typy plastifikatorów, przymocowuje się przy użyciu spoiw bitumicznych, to wtedy plastifikator może wydyfundować z polimeru i spowodować rozmiękczenie i wypłynięcie spoiwa pomiędzy płytek. Jeśli zaś zmiękczone spoiwo zetknie się z dekoracyjnymi powierzchniami płytek, to wówczas mogą one ulec zniszczeniu na skutek zaplamienia zmiękczonego spoiwem. W związku z tym opracowano szereg testów określających zdolność plastifikatora do nieprzenikania wewnątrz spoiwa bitumicznego, na przykład "metodę ługowania asfaltu". W metodzie tej paski papieru pokryte po jednej stronie bituminem zanurza się w plastifikatorze i określa się zmianę barwy plastifikatora po zanurzeniu pokrytego bituminem papie-

ru w ciągu jednej godziny.

Badanie takie przeprowadzono na próbce estru fosforowego wytworzonego według przykładu III, z tą różnicą, że w etapie alkilowania jako katalizatora użyto zamiast chlorku glinu, ziemi Fullera, aktywowanej kwasem siarkowym. Barwa początkowa zmierzona na komparatorze Lovibonda wynosiła 0,5 żółta, 0,0 czerwona, a ostateczna barwa wynosiła 1,2 żółta, 0,1 czerwona. Dla porównania tą samą metodą przebadano próbkę estru fosforowego wytworzonego w sposób opisany w przykładzie porównawczym C; początkowa barwa tego trójsyleniowego fosforanu była 0,57 żółta, 0,0 czerwona, a ostateczna 6,0 żółta, 1,0 czerwona.

To porównanie wykazuje przeto nieznaczne zmiany barwy 0,7 żółtej, 0,1 czerwonej, spowodowane przez ester fosforowy wytworzony sposobem według wynalazku, w przeciwieństwie do silnie zaznaczonej zmiany barwy 5,5 żółtej, 1,0 czerwonej, spowodowanej przez typowy ester fosforowy wytworzony metodą tradycyjną. Oznacza to, że ester fosforowy wytworzony sposobem według wynalazku może mieć specjalną i nieoczekiwaną wielką wartość jako plastifikator płytek z polimeru winylu przymocowanych przy użyciu spoiwa bitumicznego.

P r z y k ł a d XX. 940 części fenolu umieszczono w reaktorze wyposażonym w mieszałko, dyszę wlotową gazu, termometr i chłodnicę zwrotną. Fenol stapiano i dodawano 75 części montmorylonitu aktywowanego "Fulmont 237" (The Fuller's Earth Union Ltd., Redhill, Surrey). Reaktor podgrzewano do temperatury 105–110°C i doprowadzano propylen, równocześnie mieszając mocno mieszaninę aż do zaabsorbowania 240 części propylenu. W czasie dodawania propylenu utrzymywano temperaturę reaktora 105–110°C. Mieszaninę reakcyjną odstawiono do ochłodzenia i usunięto montmorylonit przez odsączenie.

Na podstawie analizy chromatograficznej gaz/ciecz ustalono następujący procentowy skład produktu reakcji:

fenol	41,7
mono-izopropylofenole	44,3
dwu-izopropylofenole	10,9
trój-izopropylofenole	1,6
estry	1,3
nierozpoznane	0,2

Przy powtórzeniu tej samej procedury, z tą różnicą, że ilość montmorylonitu zmniejszono do 18,8 części, a zachowując niezmienną ilość innych składników reakcji, uzyskano w wyniku fenol izopropylowany, posiadający zasadniczo taki sam skład procentowy.

Następnie dodano 44,5 części bezwodnego chlorku glinu, po czym 537 części tlenochlorku fosforu w ciągu 45 minut, utrzymując równocześnie mieszaninę reakcyjną w temperaturze 50°C. Następnie przeprowadzono proces wyodrębniania produktu opisany w przykładzie I. Zebrano do 1158 części frakcji oddestylowanej w zakresie temperatury wrzenia 200–220°C, pod ciśnieniem 0,5 mm słupa rtęci. Frakcję przemyto i suszono jak w przykładzie I.

Wytworzony ester fosforowy jest prawie bezbarwnym olejem składającym się z mieszaniny fosforanu fenylu i mieszaniny fosforanów, pochodzących zarówno z fenolu jak i z fenoli izopropylowanych, w różnych proporcjach oraz ma liczbę kwasową 0,1.

P r z y k ł a d y XXI–XXVI. Ester fosforowy wytworzony sposobem opisanym w przykładzie XX poddano standardowym badaniom dla określenia jego własności fizycznych jako cieczy i dla oceny jego własności plastyfikacyjnych (przykład XXI). Próbkę tego estru i dwu innych estrów fosforowych (przykłady XXII–XXIII) wytworzonych sposobem z przykładu XXI z tą różnicą, że zamiast 240 części propylenu w okresie alkilowania użyto propylenu w ilościach podanych w tablicy 6 oraz próbki trzech innych fosforanów (przykłady XXIV–XXVI) wytworzonych odpowiednio według sposobów z przykładów VII, VIII i XIV użyto jako dodatku do folii poliwinylowej w sposób tradycyjny, przy czym

Tablica 6

Przykład	22	23	24	25	26	27
Czynnik alkilujący	propylen	propylen	propylen	izobutylen	izobutylen	dwu-izobutylen
Części czynnika	240	105	340	33,7	42,1	33,6
Części fenolu	940	940	940	282	282	282
Lepkość (centistokesy w 25°C)	77,6	42,8	155,4	54,3	62,7	43,5
Ciężar właściwy (g/ml w 25°C)	1,144	1,181	1,119	1,178	1,170	1,188
Współczynnik załamania w 25°C	1,5481	1,5553	1,5423	1,5564	1,5551	1,5562
Liczba zmętnień	75	100	200	75	50	60
I.R.H.D. (twardość)	88	81	94,8	88,7	90,5	87,8
T _g (°C)	+10	+6	+13	+12,5	+14,6	+9
Clash-Berg (°C)	+3	0	+5	+7,5	+8,5	+6
Lotność	0,91	2,0	0,8	1,38	1,09	—
Odporność objętościowa						
związku (cm/cm)	1,3 × 10 ¹³	3,8 × 10 ¹²	2,4 × 10 ¹³	5,73 × 10 ¹³	1,08 × 10 ¹⁴	1,2 × 10 ¹³
Ekstrakcja (%) Woda	+0,06	0,17	+0,32	+0,05	0	0,4
Mydło	11,4	13,3	8,5	10,1	9,0	11,8
Detergent	7,4	13,5	5,6	10,3	9,0	12,5
Olej mineralny	12,5	14,0	9,3	10,1	8,0	10,6
Olej oliwowy	12,6	14,0	8,9	10,8	8,6	10,5
Benzyna	14,9	15,0	16,6	17,4	18,0	18,2

skład jej w każdym przypadku był następujący:

65 części polichloru winylu (Breon 111)

35 części badanego estru fosforowego

4 części bieli ołowiowej w postaci pasty

1 część stearynianu wapniowego.

Wyniki określenia fizycznych własności płynu i oceny własności plastyfikacyjnych podano w tablicy 6. Dane te obrazują wartość estrów fosforowych, wytwarzanych sposobem według wynalazku jako plastifikatorów polichloru winylu.

Liczba T_g określa temperaturę w °C, w której tworzywo posiada moduł sztywności równy 1000 kg/cm²; jest to niskotemperaturowa liczba sztywności.

Liczba I.R.H.D. wyrażona jest w międzynarodowych stopniach twardości gumy.

Lotność określa procentową stratę wagi z próbki o wymiarach 15 × 1 × 0,1 cm, umieszczonej w temperaturze 82,5°C w ciągu 96 godzin w piecu o wymuszonym obiegu powietrza.

Ekstrakcje określają procentową stratę wagi z cienkiego arkusza (3 × 3 × 0,007 cala) zanurzonego w następujących cieczach:

Benzyna — 75% izooktanu, 25% toluenu;
1 godzina w 23°C.

Olej mineralny — według oznaczenia D.E.F. 2001;
24 godziny w 60°C.

Oliwa — jakoś B.P.; 24 godziny w 60°C.

1% mydło — 1% roztwór płatków mydlanych w wodzie destylowanej; 24 godziny w 60°C.

1% detergent — 1% roztwór laurylowego siarczanu trój-
etanoloaminy w wodzie destylowanej;
24 godziny w 60°C.

Woda
destylowana — 24 godziny w 60°C.

P r z y k ł a d XXVII. W reaktorze umieszczono 940 części fenolu i 94 części montmorylonitu aktywowanego "Pulmont 237". Następnie zawartość podgrzano do temperatury 150°C i dodawano 325 części alkoholu kaprylowego, wprowadzając go poniżej powierzchni zawartości reaktora w ciągu 4 godzin. Wodę destylowaną z mieszaniny reagującej zbierano w odwadniaczu.

Masę reakcyjną po dodaniu całej ilości alkoholu kaprylowego mieszano w temperaturze 150°C w ciągu dalszej godziny, po czym powstałą mieszaninę odstawiono do ostygnięcia do temperatury poniżej 80°C.

Dodawano 250 części benzenu i mieszaninę podgrzewano tak długo, dopóki całej wody pozostałej w masie reakcyjnej nie usunięto w postaci azeotropu benzen/woda. Nadmiar benzenu usuwano na drodze destylacji, a montmorylonit usuwano za pomocą filtrowania po ostygnięciu mieszaniny fenolowej.

Dodawano 44,5 części bezwodnego chlorku glinu, a następnie w ciągu 45 minut 524 części tlenochloru fosforu przy utrzymaniu temperatury 50°C w mieszaninie reakcyjnej. Następnie przeprowadzano proces wyodrębniania produktu opisany w przykładzie I.

Otrzymany produkt estrowy w ilości 1120 części składający się z fosforanu fenylu i mieszanych fosforanów pochodzących zarówno z fenolu jak i z fenoli kaprylowych jest jasnożółtym olejem wrzącym, w zakresie temperatury 172–275°C, pod ciśnieniem 0,1 mm słupa rtęci. Posiada on liczbę kwasową 0,2.

P r z y k ł a d XXVIII. Ester fosforowy wytworzony sposobem opisanym w przykładzie XXVII poddano standardowym próbom kontrolnym, opisanym w przykładach XXI–XXVI dla określenia jego fizycznych własności jako

płynu oraz dla oceny jego własności plastyfikacyjnych. Wyniki podano w tablicy 7. Wyniki te wskazują na przydatność estru fosforowego dla plastyfikacji polichloru winylu.

Tablica 7

Lepkość:	54,8 centistokesów przy 25°C
Gęstość:	1,135 g/ml przy 25°C
Współczynnik	
załamania:	1,5409 przy 25°C
Barwa zmętnień:	50
I.R.H.D. (twardość):	83,5
T_g (°C):	+ 4,5
Clash-Berg (°C):	– 3,5
Lotność (%):	0,8
Oporność objętościowa	
związku (cm/cm):	$1,4 \cdot 10^{12}$
Ekstrakcje (%)	
Woda:	+ 0,05
Mydło:	0,6
Detergent:	6,2
Olej mineralny:	12,1
Oliwa:	12,9
Benzyna:	16,3

Znaczenie zmierzonych własności opisano w przykładach XXI–XXVI.

P r z y k ł a d XXIX. W reaktorze wyposażonym w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną umieszczono 940 części fenolu. Dodawano 10 części stężonego kwasu siarkowego, a reaktor podgrzewano do temperatury 100°C. Następnie potem w ciągu 1 godziny wkraplano 280 części kaprylenu, a masę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 100–105°C w ciągu dalszych 4 godzin. Nadmiar kwasu siarkowego zobojętniano przez mieszanie mieszaniny reakcyjnej z 11 częściami stałego węgla sodu w temperaturze 100–105°C w ciągu 2 godzin, a części stałe usuwano po ostudzeniu drogą filtrowania.

Do przesączu będącego mieszaniną ilości 1124 części fenolu i fenoli kaprylowych dodawano 41 części bezwodnego chlorku glinu, a następnie utrzymując temperaturę reakcji 50°C, dodawano w ciągu 45 minut 495 części tlenochloru fosforu. Proces odzyskiwania przeprowadzony następnie, opisano w przykładzie I.

Produkt estrowy, składający się z fosforanu fenylu i mieszanych fosforanów pochodzących zarówno z fenolu jak i z fenoli kaprylowych, jest jasnożółtym olejem wrzącym w zakresie temperatury 168–280°C pod ciśnieniem 0,2 mm słupa rtęci. Otrzymano go 1092 części i posiada liczbę kwasową 0,2.

P r z y k ł a d XXX. W reaktorze wyposażonym w mieszadło, wkraplacz, termometr i chłodnicę zwrotną umieszczono 376 części fenolu. Dodano 0,06 części kwasu nadchlorowego (o ciężarze właściwym 1,70) i mieszaninę podgrzano do temperatury 45°C. Następnie w ciągu godziny wkraplano 109 części cykloheksanu, utrzymując temperaturę reakcji 45°C.

Mieszaninę mieszano w ciągu dalszej godziny w temperaturze 45°C, a następnie nieprzereagowany cykloheksan (w ilości do 17 części) usuwano na drodze destylacji pod ciśnieniem 12 mm słupa rtęci.

Dodawano 17 części bezwodnego chlorku glinu, a następnie 215 części tlenochloru fosforu w ciągu 45 minut, utrzymując temperaturę reakcji 50°C. Otrzymaną mieszaninę podgrzewano stopniowo w ciągu 4 godzin do temperatury 150°C i następnie przetrzymywano w tej temperaturze w ciągu

dalszych 4 godzin.

Do otrzymanego produktu, po ochłodzeniu dodawano 600 części objętościowych toluenu i mieszaninę wmywano mieszaniną 40 części objętościowych stężonego kwasu chlorowodorowego i 800 objętościowych części wody w ciągu 30 minut w temperaturze 60°C, a następnie mieszaninę 20 części objętościowych stężonego kwasu chlorowodorowego i 800 części objętościowych wody w ciągu 10 minut w temperaturze 60°C. Po kwasowym wmywaniu następowało pięciokrotne wmywanie 800 częściami objętościowymi wody w ciągu 10 minut w temperaturze 60°C. Pozostały toluen usuwano na drodze destylacji, a produkt poddawano destylacji frakcjonowanej.

Zebrano 388 części frakcji oddestylowanej w zakresie temperatury wrzenia 182–250°C pod ciśnieniem 0,1 mm słupa rtęci. Frakcję wmywano najpierw mieszaniną 12 części 46% roztworu wodorotlenku sodu i 530 części wody w ciągu 3 godzin w temperaturze 40°C, a następnie mieszaninę 6 części 46% wodorotlenku sodu i 530 części wody w ciągu 1 godziny w temperaturze 40°C. Po zasadowym wmywaniu przeprowadzono dwukrotne wmywanie 800 częściami wody w ciągu 30 minut w temperaturze 40°C, dla usunięcia jakichkolwiek pozostałości wodorotlenku sodu. Otrzymany produkt suszono, ogrzewając go do temperatury 95–100°C pod ciśnieniem słupa rtęci 12–15 mm.

Wytworzony ester fosforowy jest jasnożółtym płynem oleistym, składającym się z mieszaniny fosforanu fenylu i mieszaniny fosforanów pochodzących zarówno z fenolu jak i z cykloheksylo-fenoli i posiada liczbę kwasową mniejszą od 0,1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów fosforowych alkiłowanych fenoli nadających się zwłaszcza jako plastyfikatory polimerów, na drodze fosforylowania, **znamienny tym**, że reakcji fosforylowania poddaje się produkt fenolowy, otrzymany przez alkiłowanie fenolu czynnikiem alkiłującym, zawierającym 2–16 atomów węgla w cząsteczce, przy użyciu czynnika alkiłującego w ilości 5–65%, korzystnie 10–40% wagowych w stosunku do ilości fenolu w mieszaninie reakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik alkiłujący stosuje się halogenek alkiłowy, alkanol lub olefinę o łańcuchu prostym i rozgałęzionym, lub cyklicznym.

3. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że jako czynnik alkiłujący stosuje się propylen, izobutylen lub dwuizobutylen.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alkiłowanie prowadzi się w temperaturze 15–250°C.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alkiłowanie prowadzi się w obecności kwasu Lewis'a, lub kwasu Bronsted'a jako katalizatorów alkiłowania.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że fosforylowanie zalkilowanego produktu fenolowego prowadzi się w obecności kwasu Lewis'a jako katalizatora.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik fosforylujący stosuje się tlenochlorek fosforu.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że czynnik fosforylujący stosuje się w ilości 1 mola na 1–5 moli zalkilowanego fenolu.