

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 99500

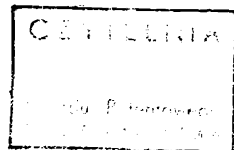
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.10.75 (P. 183877)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1979



Int. Cl.² C07F 9/02

Twórcy wynalazku: Bogumił Łaszkiewicz, Henryk Struszczyk, Jacek Dutkiewicz
Uprawniony z patentu : Politechnika Łódzka,
Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania bromowanych pochodnych fosfazenowych zawierających grupy aromatyczne

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bromowanych pochodnych fosfazenowych zawierających grupy aromatyczne, stosowanych jako dodatki zmniejszające palność włókien i tworzyw.

Dotychczas bromowane pochodne fosfazenowe, jak na przykład znany z opisu patentowego polskiego nr 86996 trójbromofenoksyfosfazen, wytwarza się drogą reakcji bromoarylanów z roztworem chlorofosfazenów rozpuszczonych w acetonie lub zawiesiną chlorofosfazenów w acetonie, przy czym całkowity czas tej reakcji trwa około 20 godzin. Sposób ten charakteryzuje się skomplikowanym procesem wydzielania produktu końcowego ze względu na obecność w mieszaninie poreakcyjnej nieprzereagowanych substratów.

Sposób wytwarzania bromowanych pochodnych fosfazenowych zawierających grupy aromatyczne według wynalazku polega na bezpośrednim bromowaniu pochodnych fosfazenowych, o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza grupę aryłową lub aryloalkilową, zwłaszcza grupę fenyłową lub 2-chloro-2-feniloetyłową, zaś $n \geq 3$, w obecności rozpuszczalnika, jak na przykład czterochlorek węgla oraz w obecności lub bez katalizatora, jak bezwodny chlorek glinowy lub pirydyna, w temperaturze 30–80°C w czasie 2–6 godzin. Po zakończeniu bromowania mieszaninę poreakcyjną przemywa się kolejno wodnym roztworem kwasu solnego, węglanu sodowego oraz wodą, do uzyskania pH = 7, a następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik i suszy otrzymany produkt.

Sposób otrzymywania bromowanych pochodnych fosfazenowych zawierających grupy aromatyczne według wynalazku pozwala na skróceniu czasu reakcji oraz łatwiejsze wydzielanie gotowego produktu w odniesieniu do znanego sposobu. Użycie katalizatora w sposobie według wynalazku ułatwia przebieg reakcji bromowania oraz jednocześnie zwiększa szybkość reakcji.

Sposobem według wynalazku łatwo otrzymać można, na przykład 2-chloro-2-(bromofenilo)etoksyfosfazen.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej niżej podane przykłady nie ograniczając jego zakresu.

P r z y k ł a d I. Do kolby reakcyjnej umieszczonej w łaźni wodnej zaopatrzonej w mieszadło z zamknię-

ciem hydraulicznym, wkraplacz, termometr i chłodnicę zwrotną, połączoną z płuczką do absorpcji bromowodoru, wprowadzono 1 część wagową 2-chloro-2-fenylotoksyfospazenów, otrzymanych w oparciu o krystaliczne oligomery chlorofosfazenu o temperaturze topnienia $87-88^{\circ}\text{C}$, $n = 3$ i 4 oraz tlenek styrenu, rozpuszczonych w 10 częściach objętościowych czterochlorku węgla oraz 0,1 część wagową bezwodnego chlorku glinowego jako katalizatora. Następnie wprowadzono w ciągu 60 minut w temperaturze 30°C , przy ciągłym mieszanii 0,474 części objętościowe bromu rozpuszczonego w 0,5 częściach objętościowych czterochlorku węgla oraz ogrzewano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 40°C w ciągu 150 minut. Po tym czasie podwyższono temperaturę mieszaniny do 80°C odpędzając jednocześnie nieprzereagowany nadmiar bromu. Po zakończeniu syntezy mieszaninę poreakcyjną przemywano kolejno 5% wodnym roztworem kwasu solnego, 5% wodnym roztworem węglanu sodowego i kilkakrotnie wodą, do uzyskania $\text{pH} = 7$. Następnie po wysuszeniu mieszaniny poreakcyjnej bezwodnym siarczanem sodowym i po oddestylowaniu rozpuszczalnika suszono produkt do stałej masy w temperaturze $50-60^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem $9,8 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$. Otrzymano 2-chloro-2-(bromofenyl)etoksyfospazeny, dla których n wynosiło 3 i 4, w postaci bardzo lepkiej cieczy o barwie brązowo-żółtej o $n_D^{20} = 1,6750$, o obojętnym odczynie oraz odpornej na działanie wodnych roztworów kwasów i ługów.

Badania spektrofotometryczne w podczerwieni wykazały obecność pasma absorpcyjnego, charakterystycznego dla dwupodstawionego pierścienia benzenowego, przy częstotliwości 760 cm^{-1} oraz 1780 i 1735 cm^{-1} .

Przykład II. Do aparatury jak w przykładzie I wprowadzono 1 część wagową 2-chloro-2-fenylotoksyfospazenów otrzymanych w oparciu o ciekłe chlorofosfazeny, będące mieszaniną liniowych i wyższych cyklicznych oligomerów oraz tlenek styrenu, rozpuszczonych w 15 częściach objętościowych czterochlorku węgla oraz 0,1 części wagowej bezwodnego chlorku glinowego jako katalizatora. Reakcję bromowania oraz wydzielenie produktu przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie I. Otrzymano 2-chloro-2-(bromofenyl)etoksyfospazeny w postaci ciemnozielonej, lepkiej cieczy o $n_D^{20} = 1,6748$ o obojętnym odczynie oraz odporne na działanie wodnych roztworów kwasów i ługów.

Badania spektrofotometryczne w podczerwieni wykazały obecność pasma absorpcyjnego, charakterystycznego dla dwupodstawionego pierścienia benzenowego, przy częstotliwości 750 cm^{-1} oraz 1735 cm^{-1} .

Przykład III. Do aparatury jak w przykładzie I wprowadzono 1 część wagową fenoksyfospazenów otrzymanych w oparciu o oligomery krystaliczne chlorofosfazenów, $n = 3$ i 4 , o temperaturze topnienia $87-88^{\circ}\text{C}$, w reakcji fenolanów z chlorofosfazenami, rozpuszczonych w 10 częściach objętościowych czterochlorku węgla i 0,05 części objętościowe pirydyny jako katalizatora. Następnie przy ciągłym mieszanii wprowadzono 0,443 części objętościowych bromu, w temperaturze 30°C , utrzymując tę temperaturę w ciągu 30 minut, po czym podwyższono temperaturę do 60°C i utrzymywano w niej mieszaninę reakcyjną w ciągu 4 godzin. Po zakończeniu syntezy produkt wydzielono jak w przykładzie I. Otrzymano bromofenoksyfospazeny, dla których n wynosiło 3 i 4 w postaci lepkiej, brązowej cieczy o $n_D^{20} = 1,6171$ i zawartości $P = 9,0\%$, przy zawartości P w substancji wyjściowej równej $13,2\%$. Badania spektrofotometryczne w podczerwieni wykazały obecność silnego pasma absorpcyjnego, charakterystycznego dla dwupodstawionego pierścienia benzenowego, przy częstotliwości 830 cm^{-1} i 1880 cm^{-1} .

Przykład IV. Do aparatury jak w przykładzie I wprowadzono 1 część wagową fenoksyfospazenów otrzymanych w oparciu o oligomery krystaliczne chlorofosfazenów, $n = 3$ i 4 , o temperaturze topnienia $87-88^{\circ}\text{C}$ w reakcji fenolanów z chlorofosfazenami, rozpuszczonych w 10 częściach objętościowych czterochlorku węgla. Następnie przy ciągłym mieszanii wkroplono w temperaturze 30°C w ciągu 30 minut, 0,443 części objętościowe bromu, po czym podwyższono temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 60°C . Dalszy przebieg reakcji przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie III. Otrzymano bromofenoksyfospazeny, dla których n wynosiło 3 i 4, w postaci lepkiej, brązowej masy o $n_D^{20} = 1,6075$ i zawartości $P = 11,65\%$.

Badania spektrofotometryczne w podczerwieni wykazały obecność słabego pasma absorpcyjnego, charakterystycznego dla dwupodstawionego pierścienia benzenowego, przy częstotliwości 820 cm^{-1} i $1850-1880 \text{ cm}^{-1}$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania bromowanych pochodnych fosfazenowych zawierających grupy aromatyczne, z n a m i e n n y t y m, że pochodne fosfazenowe o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza grupę aryłową lub aryloalkilową, zwłaszcza grupę fenylową lub 2-chloro-2-fenylotetylową, zaś $n \geq 3$, poddaje się bezpośrednio bromowaniu w obecności czterochlorku węgla jako rozpuszczalnika w temperaturze $30-80^{\circ}\text{C}$ w czasie 2–6 godzin i ewentualnie w obecności katalizatora, takiego jak bezwodny chlorek glinowy lub pirydyna, a następnie w znany sposób przemywa się mieszaninę poreakcyjną oraz wydziela otrzymany produkt.

