

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 101736

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

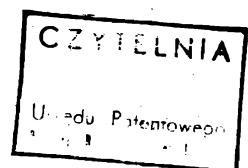
Zgłoszono: 10.11.75 (P. 184624)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1979

Int. Cl.² .C07F 9/12



**Twórcy wynalazku: Tadeusz Skwarski, Bogumił Łaskiewicz, Henryk Struszczyk,
Roman Jantas, Jacek Dutkiewicz, Stanisław Koch,
Pelagia Siedlecka, Krzysztof Krajewski, Eugeniusz Kozanowski
Uprawniony z patentu: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)**

Sposób otrzymywania nowych bromoarylofosforanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych bromoarylofosforanów, stosowanych głównie do wytwarzania włókien i tworzyw sztucznych o zmniejszonej palności.

Znane są z polskich opisów patentowych nr nr 57075, 68303, 76821, 76822 sposoby otrzymywania fosforanów arylowych w reakcji tlenochlorku lub tlenobromku fosforu z odpowiednimi fenolami w temperaturze 95–250°C w obecności lub bez udziału katalizatorów jak magnez, żelazo, chlorek wapniowy, przy czym temperatura prowadzenia procesu uzależniona jest od stosowania katalizatora i jego rodzaju.

Znany jest także z francuskiego opisu patentowego nr 2073606 sposób otrzymywania bromoalkilofosforanów, który polega na bromowaniu fosforanów alifatycznych w czterochlorku węgla jako rozpuszczalniku.

Dotychczas bromoarylofosforany otrzymywano głównie w reakcji kondensacji tlenochlorku lub tlenobromku fosforu z odpowiednimi bromofenolami, w których atomy bromu były ściśle zlokalizowane w pierścieniu aromatycznym.

Znany z opisów patentowych Wielkiej Brytanii nr 874905 i 874906 sposób wytwarzania fosforanu bromotolilowego polega na działaniu bromem na fosforan trójtolilowy w benzenie jako rozpuszczalniku w obecności jodu stosowanego w charakterze katalizatora. W układzie tym oprócz reakcji bromowania fosforanu tolilowego zachodzi również proces bromowania rozpuszczalnika. W rezultacie otrzymuje się produkt, w którym możliwa jest obecność bromobenzenów i jednocześnie występuje mniejsza zawartość bromu. W związku z powyższym proces ten jest mało efektywny.

Sposób otrzymywania nowych bromoarylofosforanów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R_1 , R_2 i R_3 oznaczają grupy bromoarylowe, jak bromo(ksylilową) lub bromo(krezolową) według wynalazku polega na tym, że mieszaninę otrzymaną w wyniku reakcji tlenochlorku fosforu z fenolami, zwłaszcza z ksylenolami lub krezolami, w obecności bezwodnego chloru wapniowego jako katalizatora w temperaturze 95–200°C po ustaniu wydzielania się chlorowodoru, chłodzi się i rozpuszcza w czterochlorku węgla, po czym poddaje się działaniu bromu w obecności lub bez katalizatora, typu zasad lub kwasów Lewisa, na przykład

pirydyny albo bezwodnego chlorku glinowego, w temperaturze 20–80°C, w ciągu 4–6 godzin. Następnie wydziela się bromoarylofosforany na drodze przemycania kolejno słabym roztworem wodorotlenku sodowego oraz wodą, aż do uzyskania obojętnego odczynu, po czym oddestylowuje się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem.

W sposobie otrzymywania bromoarylofosforanów według wynalazku bromowaniu poddaje się mieszaninę poreakcyjną po procesie kondensacji tlenochlorku fosforu z odpowiednimi fenolami po zakończeniu wydzielania się chlorowodoru i jej ochłodzeniu. Mieszanina ta zawiera oprócz fosforanu trójarylowego między innymi nieprzereagowane fenole. Należy podkreślić fakt, że produkty fosforylowania nie są wyodrębnione z mieszaniny poreakcyjnej, tylko cała mieszanina jest poddawana działaniu bromu. W procesie bromowania, reakcji ulegają obydwa związki w wyniku czego otrzymuje się równocześnie fosforan bromoarylowy i bromofenole.

W procesie bromowania mieszaniny poreakcyjnej przebiegają dwie współzależne od siebie reakcje bromowania fosforanu trójarylowego i fenoli. W wyniku reakcji otrzymuje się fosforany bromoarylowe o zwiększonej zawartości bromu w porównaniu do syntezy fosforanów bromoarylowych w wyniku bromowania czystych fosforanów arylowych. Jest to prawdopodobnie wynikiem między innymi katalitycznego wpływu substancji znajdujących się w mieszaninie reakcyjnej.

Sposób według wynalazku stanowi połączenie dwu reakcji, to jest fosforylowania i bromowania, co pozwala na znaczne skrócenie łącznego czasu trwania procesu i zwiększenie wydajności produktu. Równocześnie następuje zmniejszenie ilości szkodliwych ścieków zanieczyszczających środowisko, a także łatwiejsze oddzielanie bromofenoli od fosforanu bromoarylowego w etapie przemycania, w porównaniu do oddzielania fenoli od fosforanu arylowego. Fakt ten między innymi wpływa na zwiększenie o około 10% wydajności wytwarzanych fosforanów bromoarylowych. Następuje równocześnie zmniejszenie ilości procesów jednostkowych i ilości stosowanej aparatury.

W sposobie według wynalazku proces bromowania fosforanów trójarylowych zawierających podstawniki alkilowe jest wynikiem dwóch konkurencyjnych reakcji: wprowadzania bromu do pierścienia fenyłowego i wprowadzaniu bromu do ugrupowania alkilowego. W zależności od warunków prowadzenia procesu przewagę może osiągnąć jedna lub druga reakcja. W przypadku stosowania katalizatora główną rolę odgrywa reakcja wprowadzania bromu do pierścienia fenyłowego, zaś w jego nieobecności reakcja konkurencyjna, w związku z czym produkty otrzymane w wyniku reakcji, której etap bromowania zachodzi w obecności katalizatora, zawierają brom w przeważającej ilości w pierścieniu, zaś produkty otrzymane w wyniku reakcji, której etap bromowania zachodzi w nieobecności katalizatora zawierają brom w przeważającej ilości w łańcuchu bocznym.

Dodatkowo na przebieg procesu bromowania i własności wytworzonego produktu wpływa rodzaj stosowanego katalizatora, ze względu na szybkość reakcji powstawania poszczególnych izomerów bromowania, a także nieselektywność podstawienia bromu w pierścieniu fenyłowym. Jest to istotne między innymi z uwagi na fakt, iż fosforany trójarylowe są zwykle mieszaniną otrzymywaną z technicznych fenoli. Wymienione czynniki mają wpływ na własności otrzymywanych produktów, zwłaszcza fizyko-chemiczne i termiczne, predysponujące je do stosowania w charakterze środków zmniejszających palność.

Z mieszaniny poreakcyjnej w wyniku dekantacji czy odparowania można dodatkowo wydzielić bromofenole, które są cennymi surowcami do szeregu syntez, między innymi dodatków zmniejszających palność tworzyw sztucznych.

W zależności od stopnia dokładności prowadzenia procesu wydzielania fosforanów bromoarylowych otrzymuje się produkty o różnym stopniu czystości, przy czym przy stosowaniu 2–3 krotnego przemycania roztworem wodorotlenku sodowego i wodą wytworzony produkt nie zawiera bromoksylenoli oraz innych zanieczyszczeń.

W porównaniu do oczyszczania fosforanów arylowych i mieszaniny poreakcyjnej po ich bromowaniu wydzielanie produktu sposobem według wynalazku jest prostsze i wydajniejsze przy podobnym stopniu czystości.

Poniżej podane przykłady ilustrują bliżej sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do reaktora zaopatrzonego w mieszałko, termometr i chłodnicę zwrotną wprowadzono 220 części wagowe technicznych ksylenoli i 1,1 części wagowe bezwodnego chlorku wapniowego, po czym wprowadzono 100 części wagowe tlenochlorku fosforu. Mieszaninę ogrzewano w ciągu 3 godzin w temperaturze 100°C, a następnie powoli podgrzewano mieszaninę reakcyjną do 190°C i utrzymywano ją w tej temperaturze pod ciśnieniem 100 mm Hg aż do zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Mieszaninę ochłodzono i wprowadzono do niej 400 części objętościowe czterochlorku węgla oraz 0,53 części objętościowe bromu, po czym utrzymywano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 60°C przez 4 godziny. Po tym czasie oddestylowano nieprzereagowany nadmiar bromu w ciągu 1 godziny w temperaturze 75°C. Po zakończeniu reakcji przemycano mieszaninę

poreakcyjną kolejno słabym roztworem wodorotlenku sodowego, a następnie wodą do uzyskania odczynu obojętnego i wymycia bromoksylenoli. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymano bromo(ksylilo)fosforan w postaci lepkiej cieczy barwy ciemnosłomkowej, o $n_D^{20} = 1,5860$ i zawartości fosforu 4,7%. Otrzymany produkt nie wykazuje w podczerwieni pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla grupy wodorotlenowej.

Przykład II. Do aparatury z przykładu I wprowadzono 100 części wagowych technicznych krezoli, 0,8 części wagowych bezwodnego chlorku wapniowego, a następnie wprowadzono 45,8 części wagowych tlenochlorku fosforu. Otrzymaną mieszaninę ogrzewano w ciągu 3 godzin w temperaturze 100°C , po czym podniesiono powoli temperaturę do 190°C i ogrzewano do chwili zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Po ochłodzeniu wprowadzono 150 części objętościowych czterochlorku węgla. Przy ciągłym mieszanii wprowadzono w temperaturze 30°C 47 części objętościowych bromu, po czym utrzymywano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 60°C przez 4 godziny. Po tym czasie oddestylowano nieprzereagowany nadmiar bromu w ciągu 1 godziny w temperaturze 75°C . Po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną przemywano kolejno słabym roztworem wodorotlenku sodowego, a następnie wodą do uzyskania odczynu obojętnego i wymycia bromokrezoli. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymano bromo(krezolo)fosforan w postaci lepkiej cieczy barwy jasnosłomkowej o $n_D^{20} = 1,5750$ i zawartości fosforu 5,3%. Otrzymano produkt, który nie wykazuje w podczerwieni obecności pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla grupy wodorotlenowej.

Przykład III. Do aparatury z przykładu I wprowadzono 220 części wagowe technicznych ksilenoli 1,1 części wagowe bezwodnego chlorku wapniowego, po czym wprowadzono 100 części wagowe tlenochlorku fosforu. Mieszaninę ogrzewano w ciągu 3 godzin w temperaturze 100°C , a następnie powoli podgrzewano mieszaninę reakcyjną do 190°C i utrzymywano ją w tej temperaturze pod ciśnieniem 100 mm Hg aż do zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Mieszaninę ochłodzono i wprowadzono 400 części objętościowych czterochlorku węgla oraz 0,4 części wagowe bezwodnego chloru glinowego jako katalizatora. Przy ciągłym mieszanii wprowadzono, w temperaturze 30°C 103,5 części objętościowe bromu, po czym utrzymywano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 60°C w ciągu 4 godzin. Po tym czasie oddestylowano nieprzereagowany nadmiar bromu w ciągu 1 godziny w temperaturze 75°C . Po zakończeniu reakcji przemywano mieszaninę poreakcyjną słabym roztworem wodorotlenku sodowego, a następnie wodą do uzyskania odczynu obojętnego i wymycia bromoksylenoli. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymano bromo(ksylilo)fosforan w postaci lepkiej cieczy, barwy ciemnosłomkowej o $n_D^{20} = 1,5726$ i zawartości fosforu 5,0%. Otrzymany produkt nie wykazuje w podczerwieni pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla grupy wodorotlenowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych bromoarylofosforanów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R_1 , R_2 i R_3 oznaczają grupy bromoarylowe, jak bromo(ksylilową) lub bromo(krezylową), z n a m i e n n y t y m, że tlenochlorek fosforu poddaje się reakcji z fenolami, zwłaszcza z ksilenolami lub krezolami, w obecności bezwodnego chlorku wapniowego jako katalizatora w temperaturze $95-200^\circ\text{C}$ i po ustaniu wydzielania się chlorowodoru mieszaninę reakcyjną chłodzi się po czym po rozpuszczeniu w czterochlorku węgla poddaje się działaniu bromu w temperaturze $20-80^\circ\text{C}$ w ciągu 4–6 godzin, a następnie wydziela się z mieszaniny reakcyjnej bromoarylofosforany, przez przemywanie słabym roztworem wodorotlenku sodowego oraz wodą, aż do uzyskania obojętnego odczynu i usunięcia bromofenoli oraz oddestylowanie rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem.

2. Sposób otrzymywania nowych bromoarylofosforanów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R_1 , R_2 i R_3 oznaczają grupy bromoarylowe, jak bromo(ksylilową) lub bromo(krezylową), z n a m i e n n y t y m, że tlenochlorek fosforu poddaje się reakcji z fenolami, zwłaszcza ksilenolami lub krezolami, w obecności bezwodnego chlorku wapniowego jako katalizatora w temperaturze $95-200^\circ\text{C}$ i po ustaniu wydzielania się chlorowodoru mieszaninę reakcyjną chłodzi się, po czym po rozpuszczeniu w czterochlorku węgla poddaje się działaniu bromu, w obecności katalizatora, typu zasad lub kwasów Lewisa, takich jak pirydyna albo bezwodnego chlorku glinowego w temperaturze $20-80^\circ\text{C}$ w ciągu 4–6 godzin, a następnie wydziela się z mieszaniny reakcyjnej bromoarylofosforany, przez przemywanie słabym roztworem wodorotlenku sodowego oraz wodą, aż do uzyskania obojętnego odczynu i usunięcia bromofenoli oraz oddestylowanie rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem.

