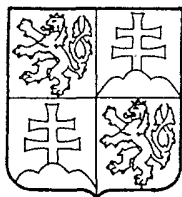


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATÍVNA  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD  
PRE VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

271 508

(21) PV 371-87.S  
(22) Prihlásené 20 01 87

(40) Zverejnené 14 03 90  
(45) Vydané 02 09 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 07 F 9/12

(75) Autor vynálezu

MAGURA MIROSLAV ing.,  
SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc.,  
ŽEDĚNYI MIKULÁŠ ing.,  
ČOLLÁK MIKULÁŠ ing.,  
LICHVÁR MILAN ing. CSc.,  
SÁŠ IVAN ing.,  
HOŁKO MIČHAL ing., MIČHALOVCE,  
ŠKUBA ANDREJ ing.,  
ANDIŁ ALEXANDER, HUMENNÉ,  
VOJTKO JÁN ing. CSc., BRATISLAVA

(54)

Spôsob výroby zmesných triarylfosfátov

(57)

Dvojstupňová kondenzácia prípravy triarylfosfátov rieši podmienky kondenzačných reakcií alkylfenolov a fenolu s oxychloridom fosforečným. Určuje podmienky kondenzácie a spôsob dávkovania jednotlivých reakčných komponentov za tvorby zmesi triarylfosfátov o požadovanom zastúpení jednotlivých izomerov vhodných pre použitie zmäkčovadiel a retardérov horenia do plastických hmôt. Je popísaný technologický postup diskontinuálny a kontinuálny tvorený kaskádou kondenzačných reaktorov. Tento spôsob kondenzácie je možné uplatniť v organickej technológii pri príprave zmesných triarylfosfátov so širokou možnosťou uplatnenia využitím vlastností jednotlivých izomerov, alebo ich zmesi.

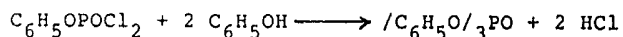
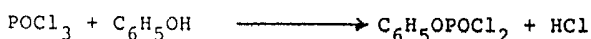
Spôsob výroby zmesných triarylfosfátov dvojstupňovou kondenzáciou oxychloridu fosforečného s alkylfenolmi a fenolmi za použitia katalyzátora kovového horčička alebo jeho zlúčenín. Získaný zmesný triarylfosfát sa následne spracováva tak, aby sa získal produkt o požadovaných fyzikálno-chemických vlastnostiach.

Spôsob výroby zmesného triarylfosfátu je popísaný v US patentoch 1 858 659, 1 840 325, 2 890 235, 2 851 476 a 2 931 823 a československých autorských osvedčeniach 186 971, 230 995, 233 262.

Vyššie uvedené spôsoby prípravy sú odlišné a uvádzajú iný technologický postup a úpravu strojnotechnologického zariadenia ako je popísaný v tejto prihláške vynálezu.

Podstatou tejto technologickej prípravy zmesných triarylfosfátov, ktoré vznikajú reakciou oxychloridu fosforečného s fenolom a alkylovaným fenolom za katalytického pôsobenia kovového horčička a jeho solí, je postupné dávkovanie uvedených zložiek do kondenzačného reaktora za uvedených technologických podmienok.

Priebeh kondenzácie v dvoch stupňoch je znázornený nižšie uvedenými rovnicami:



pričom na esterifikáciu sa používa zmes fenolu a izopropylfenolov.

Pri dávkovaní zmesi izopropylfenolov k oxychloridu fosforečnému je v I. stupni molárny pomer izopropylfenolov:  $\text{POCl}_3 = 0,5:1$  až  $1,5:1$ . Molárny pomer izopropylfenolov ku  $\text{POCl}_3$  v 2. stupni je  $2,2:0,8$ . Celkový molárny pomer izopropylfenolov ku  $\text{POCl}_3$  je  $3:1$  až  $3,6:1$ . Uvedenými pomermi s následným dávkovaním sa zabezpečí tvorba zmesných trifenyľfosfátov tak, aby v molekule bol zastúpený jeden alkylfenol a dva fenoly. Uvedeným spôsobom sa zabezpečí tvorba trifenyľfosfátu pod 35 % hmotnostných.

Do reaktora sa predloží 30-50 % hmotnostných alkylfenolov /s obsahom fenolu od 5 do 20 %, od 75 do 90 % monoizopropylfenolu a od 1-5 % hmotnostných diizopropylfenolu z množstva potrebného do 1. stupňa kondenzácie. Obsah reaktora sa vyhreje na 80 až 180 °C. V reaktore je tlak 0,095 kPa. Postupne sa za miešania dávkuje odpovedajúce množstvo oxychloridu fosforečného. Po jeho vydávkovaní sa súbežne dávkuje oxychlorid fosforečný a zmes izopropylfenolov, aby sa zabezpečila reakcia min. jedného chlóru a oxychloridu fosforečného a izopropylfenolov. Reakčná zmes sa nechá doreagovať 1 až 2 hodiny. Potom sa do reakčnej zmesi nadávkuje fenol do 2. stupňa kondenzácie pri teplote 150-180 °C a tlaku 0,095 kPa.

Po vydávkovaní fenolu sa reakčná zmes vyhreje na 160-180 °C a chlór vodík rozpustený v reakčnej zmesi sa vyfúka inertom /dusíkom alebo oxidom uhličitým/. Uvedeným spôsobom sa získa zmesný triarylfosfát, v ktorom je prebytok alkylfenolov od 3-20 % hmotnostných a číslo kyslosti je do 10 mg KOH/g.

Odplyny z reaktorov sú ohladené v kondenzátoroch, takže prípadne unikajúci oxychlorid fosforečný sa vracia do kondenzačného reaktora sa dosiahne reakcia jedného chlóru z molekuly oxychloridu fosforečného, čím sa vytvorí predpoklad vzniku monoizopropylfenoldifenyľfosfátu a zníži sa možnosť vzniku nežiadúceho trifenyľfosfátu. V druhom stupni kondenzácie zreaguje fenol s izopropylfenyldichlórfosfátom, diizopropylfenylchlórfosfátom, resp. s oxychloridom fosforečným, za vzniku požadovaného zloženia zmesi izopropylfenylfosfátov. Ďalšou výhodou je využitie vráteného oxychloridu fosforečného v reakčnom systéme, pretože reakcia prebieha nad jeho bodom varu.

Popísaný spôsob sa dá usporiadať do kaskády reaktorov, ktorých činnosť je zosúladená tak, že v tom istom časovom úseku budú v jednotlivých členoch kaskády prebiehať rôzne

stupne kondenzácie, čím sa môže operatívne riešiť kapacita výroby kaskády. Kaskáda reaktorov môže pracovať diskontinuálne alebo kontinuálne. Do prvého člena kaskády sa dávkuje  $\text{POCl}_3$  a izopropylfenoly, do druhého člena fenol a v treťom sa nechá zmes doreagovať a dusíkom alebo oxidom uhličitým sa odstráni chlór vodík rozpustený v reakčnej zmesi.

Podmienky kondenzácie v jednotlivých reaktoroch pri diskontinuálnom alebo kontinuálnom spôsobe sú teplota 80 až 180 °C a tlak v reaktoroch je 0,095 kPa.

#### Príklad č. 1

Do vyhrievaného miešaného reaktora sa predloží 1014 kg izopropylfenolov obsahujúcich 10 % hmotnostných fenolu, 85 % hmotnostných monoizopropylfenolu a 5 % hm. diizopropylfenolu. Pridá sa k nim 10 kg  $\text{MgCl}_2$  ako katalyzátora a zmes sa vyhreje na 150 °C. Do vyhriatej zmesi sa pridáva  $\text{POCl}_3$  v množstve 921 kg, pričom sa teplota udržiava na 150-160 °C. Po vydávkovaní tohto objemu sa začne súčasne dávkovať  $\text{POCl}_3$  v množstve 1190 kg a 1318 kg izopropylfenolov. Keď sú oba komponenty vydávkované, zmes sa vyhreje na teplotu 165-170 °C a nechá sa 2 hodiny doreagovať. Po doreagovaní sa k reakčnej zmesi pridáva fenol v množstve 2785 kg po dobu 8 hodín. Vzniknutý kondenzát sa vyhreje na teplotu 175 °C, pri ktorej sa vyfúka dusíkom. Získaná reakčná zmes je tmavozltá kvapalina s číslom kyslosti 3,3 mg KOH/g, obsahom voľných chlórův 0,1 % hmotnostných a obsahom nezreagovaných fenolův 10 % hmotnostných.

#### Príklad č. 2

Zmesný triarylfosfát bol pripravený postupom analogickým podľa príkladu 1. Ako východisková surovina boli použité izopropylfenoly v množstve 1014 kg, ktoré obsahujú 15 % hmotnostných voľného fenolu, 80 % hmotnostných monoizopropylfenolův a 5 % hmotnostných diizopropylfenolův. Izopropylfenoly sa vyhrejú na teplotu 150 °C, pri ktorej sa k nim pridá katalyzátor  $\text{MgCl}_2$  v množstve 10 kg. Do zmesi sa vydávkuje 921 kg  $\text{POCl}_3$  po dobu 4 hodín. Po vydávkovaní tohto množstva sa súčasne k reakčnej zmesi po dobu 6 hodín pridá fenol v množstve 2785 kg. Vzniknutý kondenzát sa vyhreje na 175 °C a zmes sa prefúka s  $\text{CO}_2$ . Získaný zmesný triarylfosfát obsahuje 8 % hmotnostných nezreagovaných fenolův, 0,1 % hmotnostných voľného chlórův, číslo kyslosti bolo 1,5 mg KOH/g.

### P R E D M E T   V Ý N Á L E Z U

Spôsob výroby zmesných triarylfosfátův reakciou fenolickej zmesi obsahujúcej hmotnostne od 5 do 20 % fenolu, od 75 do 90 % monoizopropylfenolu a od 1 do 5 % diizopropylfenolu s oxychloridom fosforečným za prítomnosti horečnatej soli ako katalyzátora vyznačujúci sa tým, že v 1. stupni kondenzácie sa predloží do reaktora 20-50 % hmotnostných z celkového množstva fenolickej zmesi s katalyzátorom, do tejto zmesi vyhriatej na 80 až 160 °C sa dávkuje oxychlorid fosforečný do molárneho pomeru k fenolickej zmesi 1:1 až 1:1,5, potom sa súčasne do reaktora dávkuje oxychlorid fosforečný s fenolickou zmesou a reakčná zmes sa nechá doreagovať 1 až 2 hodiny a do nej sa pridá také množstvo fenolickej zmesi, aby celkový molárny pomer ku oxychloridu fosforečnému bol 3 až 3,6:1, zmes sa vyhreje na 250 až 180 °C a vyfúka inertom, aby sa odstránil chlór vodík.