



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr -----

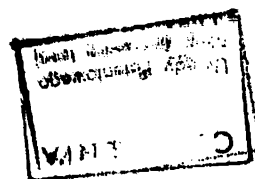
Int. Cl.² C07F 9/09
Int. Cl.³ C07F 9/09

Zgłoszono: 15.04.78 (P. 206149)

Pierwszeństwo -----

Zgłoszenie ogłoszono: 09.04.79

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1984



Twórcy wynalazku: Marian Dul, Aleksy Pasternak, Jerzy Arct,
Jerzy Mróz

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska,
Wrocław

Sposób otrzymywania mieszaniny nowych fosforanów alkilofenylo-2-chlorowcoalkilenowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mieszaniny nowych fosforanów alkilofenylo-2-chlorowcoalkilenowych o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1 i R_2 oznaczają wodór oraz proste lub rozgałęzione rodniki alkilowe o 1–12 atomach węgla, R_3 oznacza wodór względnie prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy o 1–4 atomach węgla, X—chlorowiec, zaś m—liczbę całkowitą lub ułamkową w granicach 0,1–2,9. Fosforany alkilofenylo-2-chlorowcoalkilenowe posiadają zdolność zmiękczenia tworzyw sztucznych i gumy oraz zmniejszania palności tych tworzyw.

Dotychczas nie jest znany sposób otrzymywania mieszaniny nowych fosforanów alkilofenylo-2-chlorowcoalkilenowych.

Znany jest natomiast z opisu patentowego RFN nr 2034 127 sposób otrzymywania czystych fosforanów dwufenylo-2-chlorowcoalkilenowych. Sposób ten polega na reakcji 2-chloroalkilodwuchlorofosforanów z odpowiednim fenolem. Reakcję prowadzi się w odpowiednim rozpuszczalniku w obecności aminy, która wiąże wydzielający się w tej reakcji chlorowodór. Po zakończeniu reakcji estryfikacji mieszaninę odstawia się w celu wytrącenia powstającego chlorowodoru, który odmywa się wodą. Z warstwy organicznej po wysuszeniu odpędza się rozpuszczalnik, a następnie produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się produkt końcowy z wydajnością 70–95% wydajności teoretycznej.

Zasadniczą niedogodnością tego sposobu jest konieczność prowadzenia reakcji w rozpuszczalniku organicznym w obecności czynnika wiążącego chlorowodór. Stwarza to konieczność prowadzenia dodatkowych uciążliwych operacji związanych z wydzielaniem produktu końcowego, tj. przemycania, suszenia, regeneracji rozpuszczalnika i destylacji próżniowej produktu.

Znane są natomiast sposoby otrzymywania fosforanów trójalkilofenylowych i fosforanów trój-dwa-chlorowcoalkilenowych.

Sposoby otrzymywania fosforanów trójalkilofenylowych według pisów patentowych St. Zjed. Ameryki nr 2071 017, 1 425 393, 1 958 210, W. Brytanii nr 734 765, RFN-owskiego nr 367 954 oraz polskiego nr 57 075 polegają na reagowaniu tlenochloru fosforu z 3,1–4 molami odpowiedniego alkilofenolu wobec katalizatora w postaci najczęściej metali lub chlorków II i III grupy układu

okresowego w podwyższonej temperaturze do 523 K. W rezultacie prowadzonej w tych warunkach reakcji otrzymuje się odpowiednie estry z wydajnością 85–95% wydajności teoretycznej w czasie 43,2–54 ks. Surowy produkt reakcji estryfikacji neutralizuje się czynnikiem alkalicznym, a następnie ze zobojętnionego produktu wydziela się nadmiar nieprzereagowanych fenoli. Prowadzenie reakcji pod zmniejszonym ciśnieniem 53,3–133,3 hPa — obniża temperaturę końcową reakcji do 408 K oraz skraca czas potrzebny do jej zakończenia do 14,4–18,0 ks, a ponadto uzyskuje się stopień przereagowania powyżej 95% w przeliczeniu na tlenochlorek fosforu.

Zasadniczą niedogodnością tych sposobów jest otrzymywanie fosforanów trójalkilofenylo- wych jest konieczność zobojętniania surowego produktu reakcji czynnikami alkalicznymi. Pomimo wysokiego stopnia przereagowania, w surowym produkcie występuje nieprzereagowany chlorowiec, którego obecność wpływa niekorzystnie na własności przetwórcze i użytkowe tych fosforanów stosowanych jako zmiękczacze tworzyw sztucznych lub gumy. W czasie przemycania roztworem alkalicznym rozpuszczają się w tym roztworze znaczne ilości alkilofenoli, które zanieczyszczają ścieki. Ponadto stosowanie nadmiaru wysokowrzących alkilofenoli powoduje konieczność ich oddestylowania, do czego należy zastosować bardzo drastyczne warunki destylacji co niekorzystnie wpływa na własności końcowego produktu.

Sposoby otrzymywania fosforanów trój-2-chlorowcoalkilenowych według opisów patentowych St. Zjednoczonych Ameryki nr 2 610 978, 2 716 657, 3 100 220, oraz NRF-owskiego nr 1 921 504 polegają na reagowaniu tlenohalogenku fosforu z tlenkiem alkilenowym w temperaturze 293–373 K wobec katalizatora najczęściej roztworu halogenku tytanu lub cyrkonu w kwasie solnym lub trójchlorkiem fosforu. W reakcji tej otrzymuje się fosforany trój-2-chlorowcoalkilenowe z wydajnością około 99% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na tlenohalogenek fosforu.

Zasadniczą niedogodnością tych sposobów otrzymywania fosforanów trój-2-chlorowcoalkilenowych jest to, że reakcja pomiędzy tlenohalogenkiem fosforu i tlenkiem alkilenowym przebiega z dużą szybkością i dużym efektem cieplnym, co stwarza niebezpieczeństwo wybuchu, szczególnie w przypadku prowadzenia reakcji o dużej skali. Takiego typu fosforany obniżają wprawdzie znacznie podatność odpowiednich plastifikatorów na palenie, jednakże ich własności zmiękczejące są stosunkowo niewielkie, a ponadto obniżają one odporność termiczną plastifikatów, szczególnie polichloroku winylu na skutek stosunkowo łatwego odszczepiania chlorowcowodoru.

Istota wynalazku przedstawiona na schemacie reakcji polega na tym, że 1 mol tlenohalogenku fosforu esryfikuje się 0,1–2,9 molami alkilofenolu względnie mieszaniny alkilofenoli wobec 0,2–2% wagowych metali II lub III grupy układu okresowego jako katalizatora, najkorzystniej magnezu, w temperaturze 313–523 K, najkorzystniej 333–408 K, przy ciśnieniu 6,67–1113,2 hPa, najkorzystniej 53,3–133,3 hPa, aż do całkowitego przereagowania substratów i usunięcia ze środowiska reakcji chlorowcowodoru, a następnie otrzymany produkt pośredni w postaci mieszaniny alkilofenyloch- lorowcofosforanów wraz z zawieszonym chlorkiem metalu katalizującym pierwszy etap reakcji estryfikuje się 0,2–3,9 molami tlenku alkilenowego w temperaturze powyżej 373 K, najkorzystniej 313–353 K, aż do całkowitego przereagowania substratów, po czym oddestylowuje się nadmiar tlenku alkilowego w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę nowych fosforanów alkilofenylo-2- chlorowcoalkilenowych o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1 i R_2 oznaczają wodór oraz proste lub rozgałęzione rodniki alkilowe o 1–12 atomach węgla, R_3 — wodór względnie prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy o 1–4 atomach węgla, X — chlorowiec, zaś m — liczbę całkowitą lub ułamkową zawartą w granicach 0,1–2,9.

Zasadniczą korzyścią wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku jest otrzymywa- nie mieszaniny nowych fosforanów alkilofenylo-2-chlorowcoalkilenowych, które posiadają zdol- ność zmiękczenia tworzyw sztucznych i gumy, przy czym nie obniżają stabilności termicznej plastifikatów. Ponadto obecność w cząsteczce tych fosforanów atomów chlorowca w znacznym stopniu zmniejsza ich odporność na palenie. Również okazało się nieoczekiwane, że obecność w mieszaninie reakcyjnej po pierwszym etapie estryfikacji chlorku metalu zastosowanego jako katali- zator powoduje dużą szybkość i selektywność reakcji estryfikacji alkilofenylochlorowcofosfora- nów z tlenkami alkilenowymi i stopień przereagowania wynoszący powyżej 99% wydajności teoretycznej. W minimalnym stopniu bieżą reakcje uboczne tlenków alkilenowych o czym świad- czy czystość otrzymanych fosforanów określona w oparciu o zawartość fosforu i chlorowca przedstawiona w przykładach. Nie zachodzi więc konieczność zobojętniania produktu po estryfi-

kacji czynnikiem alkalicznym, co eliminuje dodatkową operację technologiczną oraz powstawanie uciążliwych ścieków o dużej zawartości alkilofenoli. Stosowany w reakcji estryfikacji nadmiar tlenu alkilenowego jest łatwy do usunięcia po reakcji na drodze prostej destylacji. Ponadto reakcja pomiędzy alkilofenylochlorowcofosforanami i tlenkiem alkilenowym nie ma tak gwałtownego charakteru jak reakcja pomiędzy tlenohalogenkiem fosforu i tlenkiem alkilenowym.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. W ogrzanej elektrycznie kolbie o pojemności 750 cm³, zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem hydraulicznym, chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz i barbotkę, umieszcza się 153 g (1 mol) tlenochloru fosforu i 0,3 g metalicznego magnezu, zaś po wkraplaczu umieszcza się 26,2 g (0,1 mola) p-dodecylofenolu. Następnie włącza się mieszadło i ogrzewanie, a po podgrzaniu zawartości kolby do temperatury 333 K rozpoczyna się skraplanie p-do-decylofenolu, które prowadzi się przez około 1,8 ks przy równoczesnym barbotowaniu mieszaniny reakcyjnej azotem. Po zakończeniu skraplania p-dodecylofenolu reakcję estryfikacji prowadzi się jeszcze przez 3,6 ks podnosząc stopniowo temperaturę reakcji do 353 K, po czym oznacza się liczbę kwasową mieszaniny poreakcyjnej, która wynosi 1820 wobec teoretycznej wynoszącej 1851, co świadczy o usunięciu ze środowiska reakcji chlorowodoru. Następnie zawartość kolby ochładza się do temperatury 313 K. W tym czasie do wkraplacza wprowadza się 171 g (3,9 mola) tlenu etylenowego, ochłodzonego do temperatury 273 K. Następnie tlenek etylenowy wkrapla się przy równoczesnym chłodzeniu kolby na łaźni wodnej z taką szybkością aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 313 K. Wkraplanie tlenu etylenowego prowadzi się przez około 7,2 ks, po czym reakcję estryfikacji prowadzi się dalej podnosząc stopniowo temperaturę do 333 K. Po upływie około 3,6 ks pobiera się próbkę i oznacza liczbę kwasową. Gdy liczba kwasowa ma wartość 0,3 reakcję uważa się za zakończoną. Nadmiar tlenu etylenowego usuwa się przez intensywne przedmuchiwanie azotem w temperaturze 333–353 K. Otrzymany produkt mieszanina fosforanów do decylofenylo-2-chloroetylenowych ma następującą charakterystykę, a mianowicie liczbę kwasową 0,3, zawartość fosforu 10,1% wobec teoretycznej 10,2%, zawartość chloru 33,9% wobec teoretycznej 33,9%, gęstość d^{20}_4 –1,254, współczynnik załamania światła n^{20}_D –1,4823.

Przykład II. W kolbie jak w przykładzie I umieszcza się 153 g (1 mol) tlenochloru fosforu i 3 g metalicznego magnezu, zaś we wkraplaczu umieszcza się 272,6 g (2,9 mola) stopionego fenolu. Następnie włącza się mieszadło i ogrzewanie, a po podgrzaniu zawartości kolby do temperatury 333 K rozpoczyna się wkraplanie fenolu, które prowadzi się przez około 7,2 ks podnosząc stopniowo temperaturę do 383 K. Po zakończeniu wkraplania fenolu reakcję estryfikacji prowadzi się jeszcze przez 3,6 ks w temperaturze 408 K, a następnie przez 7,2 ks pod zmniejszonym ciśnieniem 53,3 hPa. Po tym czasie redukuje się próżnię, pobiera próbkę mieszaniny reakcyjnej i oznacza liczbę kwasową, której wartość wynosi 34,5 wobec teoretycznej 35, a następnie ochładza się zawartość kolby do 313 K, w której wkrapla się 11,6 g (0,2 mola) tlenu propylenowego w ciągu 1,8 ks. Następnie zawartość kolby przez 1,8 ks ogrzewa się do temperatury 342 K i oznacza liczbę kwasową, która wynosi 0,3. Nadmiar tlenu propylenowego usuwa się jak w przykładzie I. Otrzymany produkt mieszanina fosforanów fenilo-2-chloropropylenowych na liczbę kwasową 0,35, zawartość fosforu 9,4% wobec teoretycznej 9,47%, zawartość chloru 1,1% wobec teoretycznej 1,09% temperaturę topnienia 309,5 K, gęstość d^{20}_4 –1,065.

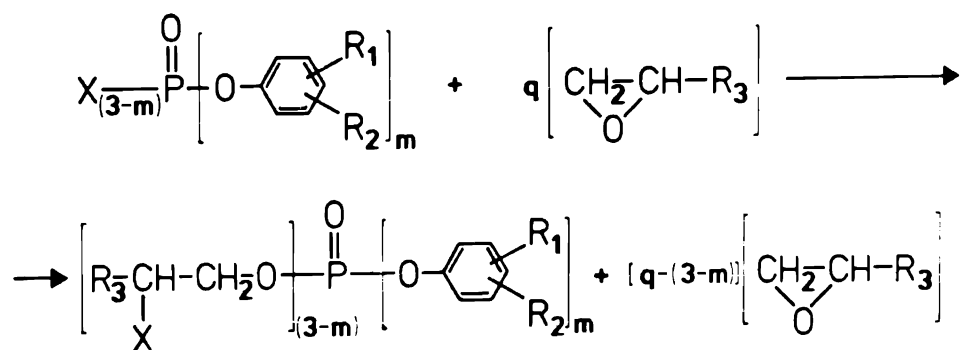
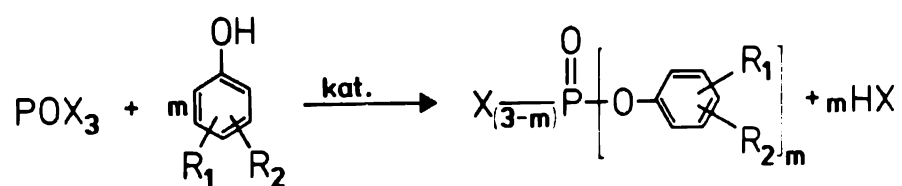
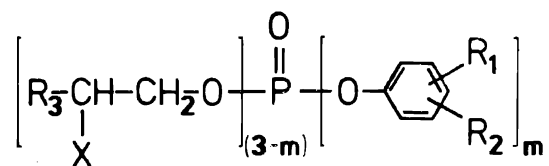
Przykład III. W kolbie jak w przykładzie I umieszcza się 153 g (1 mol) tlenochloru fosforu i 1,5 g magnezu, zaś we skraplaczu umieszcza się 180 g (1,5 mola) technicznej frakcji izopropylofenylowej zawierającej 50% molowych izopropylofenolu i 50% molowych fenolu. Następnie włącza się mieszadło i ogrzewanie, a po podgrzaniu zawartości kolby do temperatury 333 K rozpoczyna się wkraplanie frakcji izopropylofenylowej, które prowadzi się przez 3,6 ks podnosząc stopniowo temperaturę reakcji do 393 K. Po zakończeniu wkraplania frakcji izopropylofenylowej reakcję estryfikacji prowadzi się jeszcze przez 3,6 ks w temperaturze 413 K pod normalnym ciśnieniem, a następnie przez 7,2 ks pod zmniejszonym ciśnieniem 666,6 hPa. Po tym czasie redukuje się próżnię i ochładza zawartość kolby do 323 K, pobiera próbkę mieszaniny reakcyjnej i oznacza liczbę kwasową wynoszącą 610 wobec teoretycznej wynoszącej 602. Następnie wkrapla się 118 g (mola) tlenu propylenowego w ciągu 5,4 ks. Po zakończeniu wkraplania tlenu propylenowego zawartość kolby ogrzewa się jeszcze przez 3,6 ks do temperatury 343 K i oznacza liczbę kwasową, który wynosi 0,3. Nadmiar tlenu propylenowego usuwa się jak w przykładzie I. Otrzymany produkt mieszanina

fosforanów izopropylofenylo-2-chloropropylenowych ma liczbę kwasową 0,3, zawartość fosforu 8,6% wobec teoretycznej 14,3%, gęstość d^{20}_4 —1,321, współczynnik załamania światła n^{20}_D —1,485.

Przykład IV. W kolbie jak w przykładzie I umieszcza się 287 g (1 mol) tlenobromku fosforu i 1,5 g metalicznego magnezu, zaś we wkraplaczu umieszcza się 183 g (1,5 mola) technicznej frakcji ksilenoli. Następnie włącza się mieszadło i ogrzewanie, a po podgrzaniu zawartość kolby do temperatury 353 K rozpoczyna się wkraplanie frakcji ksilenoli, które prowadzi się przez 3,6 ks, podnosząc stopniowo temperaturę reakcji do 393 K. Po zakończeniu wkraplania frakcji ksilenoli reakcję estryfikacji prowadzi się dalej przez 3,6 ks w temperaturze 413 K, po czym obniża się ciśnienie do 133,3 hPa i w dalszym ciągu prowadzi się reakcję estryfikacji przez następne 7,2 ks. Następnie redukuje się próżnię i ochładza mieszaninę reakcyjną do 313 K, pobiera próbkę mieszaniny reakcyjnej, oznacza liczbę kwasową, która wynosi 401 wobec teoretycznej 405. Następnie wkrapla się w czasie około 7,2 ks w 132 g (3 mola) tlenu etylenowego ochłodzonego do temperatury 273 K, utrzymując za pomocą łaźni wodnej temperaturę 313 K. Po zakończeniu wkraplania tlenu etylenowego mieszaninę reakcyjną ogrzewa się jeszcze przez 3,6 ks podnosząc stopniowo temperaturę do 333 K. Następnie pobiera się próbkę i oznacza liczbę kwasową, która wynosi 0,4. Nadmiar tlenu etylenowego usuwa się przez intensywne przedmuchiwanie azotem. Otrzymany produkt mieszanina fosforanu ksilenylo-2-bromoetylenowych na liczbę kwasową 0,45, zawartość fosforu 7,5% wobec teoretycznej 7,87%, zawartość bromu 28,9% wobec teoretycznej 31,3%, gęstość d^{20}_4 —1,519, współczynnik załamania światła n^{20}_D —1,4820.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania mieszaniny nowych fosforanów alkilofenylo-2-chlorowcoalkilenowych o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1 i R_2 oznaczają wodór oraz proste lub rozgałęzione rodniki alkilowe o 1–12 atomach węgla, R_3 —wodór względnie prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy o 1–4 atomach węgla, X — chlorowiec, zaś m — liczbę całkowitą lub ułamkową zawartą w granicach 0,1–2,9, **znamienny tym**, że 1 mol tlenohalogenku fosforu estryfikuje się 0,1–2,9 molami alkilofenolu względnie mieszaniny alkilofenoli wobec 0,2–2% wagowych metali II i III grupy układu okresowego jako katalizatora, najkorzystniej magnezu, w temperaturze 313–523 K, najkorzystniej 333–408 K, przy ciśnieniu 6,67–1113,2 hPa, najkorzystniej 53,3–133,3 hPa, aż do całkowitego przereagowania substratów i usunięcia ze środowiska reakcji chlorowcowodoru, a następnie otrzymany produkt pośredni w postaci mieszaniny alkilofenylochlorowcofosforanów wraz z zawieszonym chlorkiem metalu katalizującym pierwszy etap reakcji estryfikuje się 0,2–3,9 molami tlenu alkilowego w temperaturze powyżej 373 K, najkorzystniej 313–353 K, aż do całkowitego przereagowania substratów, po czym oddestylowuje się nadmiar tlenu alkilenowego.



SCHEMAT