



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89106790.6

[51] Int.Cl⁵

C07F 9/14

[43] 公开日 1991年3月13日

[22] 申请日 89.8.29
 [71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
 地址 吉林省长春市斯大林大街109号
 [72] 发明人 杨继华 逢东芬 孙涛 嵇显忠

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
 代理人 曹桂珍 宋天平

说明书页数: 7 附图页数:

[54] 发明名称 磷酸三芳酯的制备新工艺

[57] 摘要

本发明属于有机合成中的有关磷酸三芳酯的制备工艺。

该工艺通过苯酚或其同系物与氯氧化磷在20% NaOH 水溶液及少量甲苯存在下, 剧烈搅拌分两步或多步进料, 在25℃下反应后, 再提高温度50-60℃继续反应, 再经减压脱水等工艺, 最后得到胶片使用级质量的磷酸三芳酯近90%。

20

权 利 要 求 书

1. 一种制备磷酸三芳酯的工艺，是通过苯酚或其同系物与氯氧化磷在20%NaOH水溶液及少量甲苯存在下，剧烈搅拌后维持18—28℃，分两步或多步加入反应物料，在25℃下继续反应30分钟后，将有机相中甲苯、水和未反应的酚类蒸除后，即得产物。本发明的特征是，在25℃下继续反应30分钟，再提高温度50—60℃，继续反应30分钟，然后再将有机相在减压下蒸除水、甲苯少量未反应的酚及少量付产物，再于60℃下分别以0.1—5%的NaOH溶液洗涤，水洗剩余物，最后在100℃下减压脱水，得胶片使用级质量的磷酸三芳酯近90%。

磷酸三芳酯的制备新工艺

本发明属于有机合成中的有关磷酸三芳酯的制备工艺。

磷酸三芳酯(典型的如磷酸三苯酯、三甲苯酯、三二甲苯酯等)是一类重要的化工产品,被广泛用做为增塑剂、阻燃剂、润滑剂、功能流体等。这类产品的生产一般采用苯酚或其同系物与氯氧化磷(POCl_3)在高温及催化剂存在下进行酯化的工艺。该工艺过程有较明显缺点,如反应温度高达 $150-300^\circ\text{C}$,反应时间长达8小时以上,而收率只在 $70-80\%$ 且需在酚过量情况下,因反应过程中放出 HCl 及高温反应易导致反应产物变色或引起付产物的生成,故需蒸馏精制方得合格产品,同时,反应放出的 HCl 易造成设备的腐蚀。

W. ter Horst和W. Autenrieth曾分别在专利(U.S.P1, 837, 176)和报导(Chem. Ber., 30, 2369(1933))中提出由苯酚或其同系物与 POCl_3 在 NaOH 水溶液存在下(前者还在少量有机溶剂存在下)反应制备相应的磷酸酯类,可使反应在较温和条件下进行,但收率均较低,仅达 $60-75\%$,故不适于工业规模生产。反应收率不高的原因在于 POCl_3 在新采取的反应条件下易被 NaOH 水溶液部分或全部水解,水解产物不能进一步与酚类反应生成磷酸酯。

1979年H. Selbeck等申请专利(U.S.P4, 267, 127)对上述反应作了改进,主要将反应物料的一次加入改为二次或多次加入,使苯酚或其同系物与 POCl_3 在 20% NaOH 水溶液及少量甲苯存在下,于快速搅拌及维持 $18-25^\circ\text{C}$ 温度下反应,继之于 25°C 下再反应30分钟,将有机相中甲苯、水和未反应的酚类蒸除后,剩余物不经任何精制即做为产品,据称可将磷酸酯收率提高到 90% 以上。

然而，该专利作者忽视了对产品质量的检测，实际上，按该专利所述合成方法不能保证产品质量，所得产物中含高量酸性物质（如磷酸苯酚酯产物呈明显酸性， n_D^{25} 一般为1.5540—1.5550，而且随放置时间延长，颜色变深，酸性越强， n_D^{25} 愈下降）不符合工业试剂标准，如通过精制手段使产品达到试剂指标，则该专利所述方法的产物实际收率最多为70%左右。我们认为这一结果系因该专利所述反应在所用条件下也未能充分进行以及产物未经精制而致。

本发明目的在于提供一个可真正克服旧工艺缺点、产品收率较高而质量又好的新制备工艺。

本发明工艺主要由如下过程组成，使苯酚或其同系物与 $POCl_3$ 在20%NaOH水溶液及少量甲苯存在下，剧烈搅拌及维持18—28℃下，分两步或多步加入反应物料进行反应，反应液于25℃继续反应30分钟后，再提高温度到50—60℃反应30分钟，将有机相于减压下蒸除水、甲苯和未反应的酚及少量付产物后，分别以5—0.1%的NaOH水溶液以及蒸馏水于60℃下洗涤剩余物，最后于100℃下减压脱水，则最终得到—90%收率的高质量的磷酸芳酯，如磷酸三苯酯产物， n_D^{25} 达1.5563，各项指标均达胶片使用级水平。

本发明确认，所述工艺中采取使反应液于50—60℃继续反应30分钟以及以碱液洗涤粗产物的措施，对于保证反应充分进行，提高产品收率以及保证产品质量是绝对必要的。这些措施的作用原理是，前者可使反应中含一氯或二氯苯酚的中间产物充分转化，使反应充分进行，后者可使粗产物得以清除任何酸性杂质，从而保证整个工艺以高收率高质量获得最佳产品。

本发明所述工艺可运用于一系列产品的制备，如磷酸三苯酯、

三甲苯酯、三二甲苯酯、三异丙苯酯以及它们之间的混合型三芳酯等。

本发明工艺中可采用的反应物料配比及反应条件的最佳范围是：

反应中，每克分子酚类化合物使用1—1.3克分子当量最好是1—1.2克分子当量的磷卤化物（如每3个克分子的酚类化合物使用1—1.2个克分子的氧氯化磷）。

反应中，每当量的磷卤化物使用1—1.4当量最好是1—1.2当量的氢氧化钠，其水溶液浓度最好在5—50%更可取的是10—30%重量浓度范围内。

甲苯的使用量最好是基于磷卤化物重量计算的30—1500%，更好的是在50—1000%重量范围内。

反应物料以两步加入进行反应。如使全量的酚类化合物先与30—95%（最好是50—90%）需用量的NaOH溶液及氧氯化磷溶液反应，继而将剩余的5—70%（最好是10—50%）的NaOH溶液及氧氯化磷溶液在第二步中依序加入（此为两步反应），或将剩余量分成几个份额交替加入（此为多步反应），多数情况下，两步反应是以达到90%的高收率，为经济起见，反应通常不超过五步进行。在反应过程中，溶液PH值最好始终保持在7.5—13.5范围内，这可保证反应的顺利进行以及避免放出HCl引起设备腐蚀。

加入物料时的反应温度可在0℃—40℃范围内，最好在20—30℃范围内进行。反应所需时间非常短，大多数情况下反应经5—60分钟即告完成。

本发明方法的特点在于反应物料在室温维持反应30分钟后，接着提高到50—80℃，最好是在50—60℃，再反应30分，将有机相减压蒸除水、甲苯、少量未反应的酚类及少量付产物后，对剩余物再施之以碱洗（NaOH溶液浓度在0.1—5%，最好在0.5—1%重量浓度范围内）水洗、减压脱水等精制步骤，由此得到较高收率（—90%），较高质量的磷酸芳酯产物。

本发明提供的工艺方法与磷酸酯生产原工艺相比有如下特点。

1、反应温度低（20—30℃），反应时间短（1—2小时），反应条件温和、粗放，可用工业品原料，2、反应简单，付产物少，易分离精制，产品质量高，如磷酸三芳酯产品很易达到胶片使用级水平，3、可免除产物蒸馏精制步骤，节约能源和时间，4、收率可提高约10%并无须强调酚过量，5、免除HCl放出，避免设备腐蚀。

本发明提供的实施例如下。

实施例1。

在一配有滴液漏斗、电动搅拌和温度计的三口烧瓶中加入282.3克（3克分子）苯酚和512克20%NaOH（2.56克分子）溶液以及100克甲苯，在剧烈搅拌和良好冷却下于30分钟内滴加入123克POCl₃（0.8克分子）在300克甲苯中的溶液，其间维持反应温度在18—25℃，再将128克20%NaOH（0.64克分子）溶液及30.6克POCl₃（0.2克分子）在100克甲苯中的溶液先后于5分钟内加入，使反应液于25℃继续搅拌30分钟，而后再提高到50—60℃反应30分钟，以上各步反应中反应相一直保持碱性，分出有机层，以蒸馏水洗三次可达中性，减压下从有机相蒸出水、甲苯、少量未反应的

酚，并继续蒸除少量付产物（—5mmHg柱），直到瓶内温度达220℃止，瓶中剩余油状透明物298克（粗收率91·3%， $n_D^{20}1·5561$ ），将粗产物以300ml1%NaOH溶液于60℃下洗涤1小时，再以300ml0·5%NaOH溶液60℃下洗涤半小时，以300ml蒸馏水60℃下每次洗10分钟，经三次达中性，再于100℃下减压（5mmHg）脱水最终得无色透明（冷后凝固）产物294克，收率90·0%， $n_D^{20}1·5563$ ，其它各项指标均达到或超过胶片使用级水平（见表1）。

在实施例1中所述装置中加入324·3克（3克分子）间对甲酚（*m,p*-45,55）和176克20%NaOH（0·88克分子）溶液以及100克甲苯，在剧烈搅拌和良好冷却下于30分钟内滴加入123克POCl₃（0·8克分子）在300克甲苯中的溶液，其间维持反应温度在20—28℃，再将132克20%NaOH（0·66克分子）溶液及30·6克POCl₃（0·2克分子）在100克甲苯中的溶液先后于5分钟内加入，使反应液于25℃继续搅拌30分钟，而后再提高到50—60℃，反应30分钟，以上各步反应中反应相均保持碱性。分出有机层，以蒸馏水洗三次可达中性，减压下（—5mmHg柱）从有机相蒸除水、甲苯、少量未反应的酚，并继续蒸除少量付产物，直到瓶内温度达230℃止，将瓶中剩余物以300ml1%NaOH溶液于60℃下洗涤1小时，以300ml0·5%NaOH溶液60℃下洗涤半小时，以300ml蒸馏水60℃下每次洗10分钟，经三次达中性，再于100℃下减压（5mmHg）脱水，最终得微黄透明油状产物，328·5克，收率89·2%， $n_D^{20}1·5580$ ，质量符合工业一级品指标（见表1）。

表1 以本发明工艺制得的部分磷酸三芳酯的性质

产物	收率 %	折光指数	外观	色泽 (Pt-Co)	凝固点 ℃	酸值 mgKOH/g	游离酚 %	闪点 ℃
磷酸三甲酯	90.0	1.5563	白色结晶	20	48.5	0.012	0.071	
			(白色结晶)	<80	47-49	<0.10	<0.10	※
磷酸三甲酯	89.2	1.5580	微黄油状	200		0.024	0.017	239
			(微黄油状)	<250		<0.15	<0.20	>220) ※※

※系磷酸三甲酯电影胶片使用级性能指标

※※系磷酸三甲酯工业一级的性能指标

表2列出了实施3—6以类似于实施例1、2所述方法制得的磷酸三混酯。

磷酸三异丙酯，磷酸三甲酯混合酯，磷酸苯异丙酯混合酯的结果。

表2 其它磷酸三芳酯实例

实例	酚类化合物	物料配比		收率	质量
		第一步	第二步		
3	混甲酚(邻甲 酚:二甲酚) 1,1	磷酸三混酚酯 3克分子混甲酚 2.6克分子NaOH20% 0.8克分子POCl ₃	0.64分子NaOH 0.2克分子POCl ₃ /100克甲苯	84	✓
4	m-异丙苯酚 磷酸三异 丙苯酯	/500克甲苯 3克分子异丙苯酚 2.48克分子NaOH20% 0.8克分子POCl ₃	0.62克分子NaOH 0.2克分子POCl ₃ /100克甲苯	90	✓
5	苯酚 (m,p-45,55) 甲苯酚 磷酸三苯酚 甲苯酚酯	/500克甲苯 2克分子苯酚, 1克 分子甲苯酚 2.56 克分子NaOH20%, 0.8克 分子POCl ₃	0.64克分子NaOH 0.2克分子POCl ₃ /100克甲苯	89	✓
6	苯酚 m-异丙苯酚 磷酸二苯酯 单异丙苯酯	/500克甲苯 2克分子苯酚, 1克 分子异丙苯酚 2.56克分子NaOH 0.8克分子POCl ₃ /500克甲苯	0.64克分子 NaOH, 2克分子 POCl ₃ /100克甲苯	88	✓

✓表示产品质量符合试剂品指标。