

新型阻燃剂 DOPO 的合成工艺改进

Improvement on Synthetic Technology of DOPO

孟长春 职慧珍 于春红 (南通江山农药化工股份有限公司, 江苏 南通 226017)

Meng Chang chun Zhi Hui zhen Yu Chun hong (Nantong Jiangshan

Agrochemical & Chemicals Co., Ltd., Jiangsu Nantong 226017)

摘要: 以邻苯基苯酚和三氯化磷为主要原料, 在无水氯化锌的催化下合成高含量的新型阻燃剂 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO)。通过实验确定最佳工艺条件: 中间体 CDOP 反应温度: 150-160℃, 催化剂的量 1%, 水解时间: 4h, 甲醇重结晶水量: 2.5 倍甲醇, 产品收率 ≥ 98.0%, 含量 ≥ 99.0%。

关键词: 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物; 合成; 水解

Abstract: 9,10-Dihydro-9-Oxa-10-Phosphaphenanthrene-10-Oxide was synthesized by reaction of O-phenylphenol and phosphorus under the catalysis of anhydrous zinc chloride. By design, the optimum technological conditions were obtained: reaction temperature (CDOP) 150-160 °C, catalyst's mole fraction, 1%, hydrolysis time: 4h, methanol recrystallization water: 2.5 methanol. The yield is over 98% and content is over 99%.

Keywords: 9,10-Dihydro-9-Oxa-10-Phosphaphenanthrene-10-Oxide; synthesis; dehydration

0 引言

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 作为一种新型阻燃剂中间体, 比一般未成环的有机磷酸酯阻燃体系具有更高的热稳定性和化学稳定性,^[1] DOPO 及其衍生物阻燃剂无卤、无烟、无毒, 不迁移, 阻燃性能持久, 可用于线性聚酯^[2]、聚酰胺、环氧树脂^[3]、聚氨酯^[4]等多种高分子材料阻燃处理。

国外已广泛用于电子设备用塑料、铜衬里压层、电路板等材料阻燃。^[5]

目前比较典型的合成工艺主要有以下三种:

① 采用连续加料先合成 CDOP, 于高真空下纯化, 再长时间定量滴加水解工艺合成了 DOPO^[6] 该方法存在工艺控制要求高、反应终点不易控制等缺陷;

② 在 80℃ 下向邻苯基苯酚中滴加 PCl₃, 然后加入催化剂 ZnCl₂, 并在 210℃ 反应 5h 得到反应中间体 CDOP, 再高温脱水得到 DOPO^[7-9];

③ 采用一次性投料, 室温反应 2.5h 后加入催化剂 ZnCl₂ 在 210℃ 反应 5h 得到反应中间体 CDOP, 最后在 160℃ 脱水得到 DOPO。

上述②\③两种方法都需要高温反应, 会导致杂质增多, 产品收率、含量偏低。本文主要对工艺进行了改进, 对参数进行了考察, 合成出收率高、含量高的 DOPO 产品。

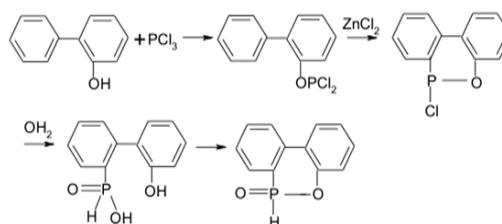
1 实验

1.1 主要原料

邻苯基苯酚:

含量 ≥ 99%; 三氯化磷: 含量 ≥ 99%。

1.2 反应原理



1.3 实验步骤

向四颈烧瓶中投入适量的邻苯基苯酚和三氯化磷, 加入适量的催化剂, 在 100℃ 反应, 等无 HCl 放出时, 缓慢升高温度并缓慢滴加 PCl₃, 最后在 155℃ 保温一段时间, 取样分析, 当原料邻苯基苯酚与 CDOP 的比值 ≤ 0.5% 时, 反应结束。得到中间体 CDOP。将 CDOP 溶解在甲苯中, 回流半小时, 冷却过滤, 滤液加入水, 水解约 4h, 当体系中 CDOP 的量由不断下降到反过来上升时, 水解结束。冷却, 结晶, 真空抽滤, 得固体中间体。将上述所得产物溶解于适量的甲醇中, 再一次在 50℃ 的温度下过滤, 在 0℃ 左右缓慢滴加水至滤液, 保温 1h, 然后抽滤, 得白色固体产物 HPPA。

将反应液降温至 110℃, 向第一步反应液中加入适量的水, 再向溶液中缓慢滴加氢氧化钠溶液, 溶液偏碱性时, 停止滴加, 过滤。将滤液倒入四颈烧瓶中, 50℃ 左右滴加 25% 的硫酸溶液, pH 达到 1.5 时停止滴加, 静置过滤, 得白色固体、水洗、干燥, 取样分析, 白色固体为 HPPA 和 DOPO 的混合物。

将上一步 HPPA 和 DOPO 的混合物加入烧瓶中, 130℃ 真空加热, 直至无水分蒸出时, 温度升至 150℃, 保温 1h, 冷却至 140℃, 倒入托盘中, 结晶得到白色的固体 DOPO, 产品收率 98.0%, 含量 ≥ 99.0%。元素

分析结果: C66.74% (66.67%), H 4.32% (4.17%), P14.36% (14.35%), O14.45% (14.81%)。核磁共振 ($^1\text{H NMR}$): 7.24~7.29 (2H), 7.36~7.40 (1H), 7.50~7.55 (1H), 7.70~7.74 (1H), 7.86~7.96 (3H), 8.77 (1H)。

2 实验结果与讨论

2.1 CDOP 合成中反应温度的影响

反应温度对 CDOP 合成的反应影响很大, 高温有利于反应的进行, 能够缩短反应进行的时间, 但是温度的提高, 会使得副反应增多, 反应液颜色加深, 直接影响产品产率; 相反, 温度过低则会导致反应过慢, 甚至不能反应, 考察了不同的反应温度对产品收率影响, 结果见表 1:

表 1 反应温度对产率的影响

Table1 Influence of reaction temperature on the yield

反应温度/°C	140-150	150-160	160-170	170-180	200-210
产率 %	65	98.2	98.1	98.3	87.6

由表 1 可知, 反应最佳温度在 150~160°C。

2.2 催化剂量的对收率的影响

CDOP 合成反应中, 在物料配比、反应温度、反应时间不变的情况下, 考察了催化剂的量对产品收率的影响, 结果见表 2:

表 2 催化剂的量对产率的影响

Table2 Influence of catalyst's mole fraction on the yield

催化剂的量 %	0.6%	0.8%	1.0%	1.2%	1.5%
产率 %	72.5	89.6	98.0	98.1	96.7%

由表 2 可知, 合成反应中催化剂的量对反应时间有较大的影响, 增加催化剂的量可以缩短反应进行的时间, 减少副产物的产生, 提高产物的收率和含量, 但是当催化剂量增加到一定量的时候, 反应时间不再缩短, 同时反应中杂质的量在增加, 因此, 催化剂量最佳量为 1%。

2.3 水解时间的影响

由于在液相色谱上, DOPO 和 CDOP 的保留时间相同, 在同一位置出峰, 所以在图上表现出, 开始随着反应的进行, 水解产物 HPPA 的量逐渐在增加, 但反应到 4h 左右时, 在 CDOP 处的峰又增加, 最后达到平衡, 结果如图 1:

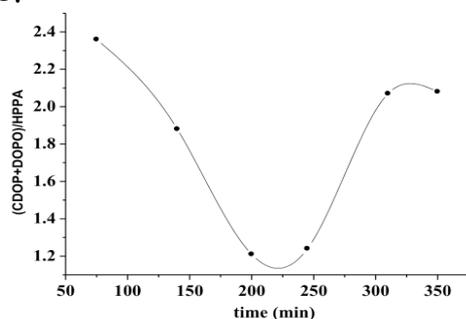


图 1 水解时间对反应速率的影响

Fig: 1 Effect of hydrolysis time on the reaction rate

由图 1 可知, 水解时间 4h 最佳。

2.4 甲醇重结晶水量的影响

水解产物经甲醇重结晶后, 在低温下向产物中滴加

适量的水, 将产物结晶析出。水解产物的收率受水量的影响很大。考察了分别加入甲醇量 1 倍、1.5 倍、2 倍、2.5 倍以及 3 倍量的水对水解产物收率影响情况, 结果如图 2:

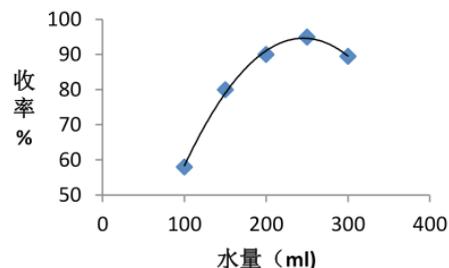


图 2 甲醇重结晶水量对收率的影响

Fig: 2 Effect of methanol recrystallization water on the yield

由图 2 可知, 重结晶水量为甲醇量的 2.5 倍最佳。

3 结论

本文采取先进工艺合成 DOPO, 最佳工艺条件为: 中间体 CDOP 反应温度: 150~160°C, 催化剂的量 1%, 水解时间: 4h, 甲醇重结晶水量: 2.5 倍甲醇, 产品收率 $\geq 98.0\%$, 含量 $\geq 99.0\%$ 。此合成工艺绿色环保, 工艺简单, 能耗低, 产品的收率高, 质量好能达到电子材料的使用要求, 成本低廉且易产业化。

参考文献:

- [1] 李昶红, 李薇, 李玉林. 一种新型含希夫碱 DOPO 衍生物磷氮阻燃剂及其制备方法和应用: 中国, CN113264960A[P].
- [2] Wang C S, Shieh J Y, Sun Y M. Synthesis and properties of phosphorus containing PET and PEN(I) [J]. Journal of Application polymer science, 1998(70):1959-1964.
- [3] Wang C S, Shieh J Y. Synthesis and properties of epoxy resin [J]. Polymer, 1998(39):5819-5826.
- [4] Wu C S. Preparation of Phosphorus-containing poly (epichlorohydrin) and polyurethane [J]. Journal of Application polymer science, 2002(85):2254-2259.
- [5] Ulrich W, Franck M. Benzoxazine fireproofing agents in theroplastic or thermosetting composition [P]. WO:0257279, 2002-05-25.
- [6] 钱立军, 佟斌等. 磷酸酯类阻燃剂 DOPO 合成工艺的改进 [J]. 塑料助剂, 2006, 60(6):16-19.
- [7] Saito, Toranosuke, Kitani. Organophosphorus. Compounds and Process for the Production Thereof [P]. US4086206, 1978.
- [8] Buysch Hans-josef, Glock. Process for Preparing 6-oxo-(6H)-dibenz-[c,e][1,2]-phosphorinenes (ODOPs) [P]. US5650530, 1997.
- [9] Buysch Hans-josef, Glock. Process for Preparing 6-oxo-(6H)-dibenz-[c,e][1,2]-phosphorinenes [P]. DE19505353, 1996.

作者简介:

孟长春 (1974-), 男, 高级工程师, 主要从事阻燃剂生产技术管理、新产品研发和技术改进研究等工作。