

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本； 2004.11.02； 特願 2004-319529

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係關於一種不受原料之含有醇性羥基的磷酸酯
5 的種類所限制，不需使用氯化鎂之類的觸媒，而僅使用含
鹼性化合物，即能夠以高純度及高收率製備可用作樹脂
材料的難燃劑之在一分子中具有磷酸酯-磷酸酯鍵結的磷
化合物之新穎製造方法。

本發明中「磷酸酯-磷酸酯鍵結」意指磷原子間亦可具
10 有取代基之以烷撐基和氧原子的連結基形鍵結之構造。

【先前技術】

發明背景

磷化合物通常是當作多機能化合物而使用在各種領域
中，目前已有多種化合物被開發出來。尤其，磷化合物作
15 為難燃劑具有優異的機能，從過去以來即被多所應用。構
成其難燃化對象的樹脂範圍廣泛，可舉例如，聚碳酸酯、
ABS樹脂、聚苯醚(PPE)、聚酯(例如，聚對苯二甲酸乙二醇
酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯)、等之熱可塑性樹脂，聚氨酯、
環氧樹脂、酚樹脂等之熱硬化性樹脂等。而且，這些樹脂
20 的形態並不限於成形品，而是包括了纖維製品等多種範圍。

樹脂的難燃性通常是視磷化合物中的磷含有率而定，
但是為了賦與所需的難燃性而在樹脂中添加磷化合物時，
會有其添加量增多，樹脂本身的物性，尤其是機械特性顯
著降低的情形。因此，為了能以較少的磷化合物添加量來

賦與樹脂足夠的難燃性，就需要有磷含有率高的磷化合物。

另外，因為樹脂在混練和成形加工的過程中會曝露在非常高的溫度下，故所添加的磷化合物也必需是在高溫中安定性高的化合物。

5 磷化合物的構造主要可以區分成磷酸酯(鹽)(phosphate)、磷酸酯(鹽)(phosphonate)、次磷酸酯(鹽)(phosphinate)、亞磷酸酯(鹽)(phosphite)、亞磷酸酯(鹽)(phosphonite)、磷鹽(phosphinite)、氧化磷(phosphine oxide)、磷(phosphine)等。磷化合物在1分子中具有該等化合物中之至少1種構造，具有2種以上的不同構造之磷化合物也是存在的。

15 磷酸酯-磷酸酯為其一例，已知者有例如，1分子中含有氯和溴等之鹵素原子的磷酸酯-磷酸酯、1分子中含有醇性羥基之磷酸酯-磷酸酯、含有乙基之類的低烷基之磷酸酯-磷酸酯。

此種磷酸酯-磷酸酯的製造方法已知有各種方法。

20 例如，美國專利第4697030號說明書(專利文獻1)中記載，在作為觸媒的氯化鎂之類的路易士酸，和作為氯化氫捕捉劑的三乙胺之共存下，使含有醇性羥基的磷酸酯與氧化磷(Phosphorus oxychloride)或磷醯氯(phosphorochloridate)反應以合成磷酸酯-磷酸酯的方法。

然而，該方法有可以使用作為原料的磷酸酯在種類上受到限制的問題。亦即，當使用含有1級羥基的磷酸酯作原料時，如上述說明書的實施例所載地進行反應並無問題。

但是，使用含有2級或3級羥基的磷酸酯作原料時，和具有五價的 $P(=O)-Cl$ (磷-氯)鍵之化合物的反應性非常低，其結果就有目標化合物的收率降低之問題。

另外，即使以4-二甲氨基吡啶(4-dimethylaminopyridine)、1,8-二氮雜環十一烯(1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene, DBU)等之強鹼性觸媒作觸媒與三乙胺併用時，也無法使反應性提高多少，而且觸媒價格高，因此在成本面上亦非所欲。此外，因為使用這些觸媒，故有雜質的副生增加之問題。

而，英國專利第941706號說明書(專利文獻2)記載使用亞磷酸三烷基酯(trialkyl phosphite)、酮類和醛類等之羰基化合物(carbonyl compound)、氯合亞磷酸酯(phosphorochloridite)的三價亞磷酸化合物之合成法。磷酸酯-磷酸酯可藉氧化用前述方法所獲得之三價亞磷酸化合物的方式而取得。

但是，亞磷酸化合物有在酸性霧圍氣下容易分解的缺點。上述說明書的合成方法係在不使用觸媒的氯合亞磷酸酯(phosphorochloridite)中添加羰基化合物使其反應之所謂的酸性霧圍氣下的合成，故有生成物分解，其結果造成收率下降的問題。

專利文獻1：美國專利第4697030號說明書

專利文獻2：英國專利第941706號說明書

【發明內容】

發明概要

發明所欲解決的課題

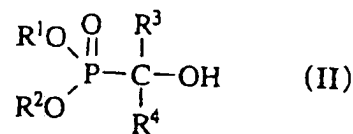
本發明之課題在於提供一種不受原料之含有醇性羥基的磷酸酯的種類所限制，不需使用氯化鎂之類的觸媒，而僅需使用含氮鹼性化合物，即能夠在副生成物少，且在高純度及高收率下製備在一分子中具有磷酸酯-磷酸酯鍵結的磷化合物之新穎製造方法。

用以解決發明的手段

本發明人等為解決上述課題而多方銳意研究的結果，發現藉使用反應活性高的二取代鹵絡亞磷酸酯 (di-substituted phosphorohalidite)，可以進行與含有醇性羥基之磷酸酯的脫鹵化氫反應，在不受磷酸酯的種類所限制，不需使用氯化鎂之類的觸媒，僅使用含氮鹼性化合物下，就可以獲得副生成物少，高純度且高收率的磷酸酯-磷酸酯，從而完成本發明。

像這樣，若依據本發明可以提供一種磷化合物之製造方法，特徵在於，將具有以一般式(II)：

[化1]



20

(式中， R^1 及 R^2 彼此相同或互異，或為直鏈狀或分枝狀的烷基、環烷基或芳基，或 R^1 及 R^2 與其等所鍵結之氧原子及磷原子一起形成環狀構造； R^3 及 R^4 彼此相同或互異，

(式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 具有和上述相同的意義)

表示之具有磷酸酯-膦酸酯鍵結的磷化合物。

發明效果

- 5 若依據本發明，可以在不受原料之含有醇性羥基的膦酸酯的種類所限制，不需使用氯化鎂之類的觸媒，僅使用含氮鹼性化合物下，製造副生成物少，而且高純度且高收率之一分子中含有磷酸酯-膦酸酯鍵結的磷化合物。

【實施方式】

- 10 用以實施發明之最佳態樣

本發明之磷化合物的製造方法特徵在於，將膦酸鹽(II)與二取代鹵絡亞磷酸酯(III)，在含氮鹼性化合物的存在下進行脫鹵化氫反應而獲得反應生成物(I')，接著使反應生成物(I')氧化而製得具有磷酸酯-膦酸酯鍵結的磷化合物(I)。

- 15 含氮鹼性化合物的機能是作為鹵化氫捕捉劑。

膦酸酯(II)中之 R^1 及 R^2 彼此相同或互異，或為直鏈狀或分枝狀的烷基、環烷基或芳基，或者 R^1 及 R^2 亦可與其等所鍵結之氧原子及磷原子一起形成環狀構造。

- 20 R^1 及 R^2 為直鏈狀或分枝狀的烷基時可舉例如甲基、乙基、n-丙基、iso-丙基、n-丁基、iso-丁基、sec-丁基、n-戊基、n-己基、n-辛基、2-乙基己基等，其中尤以 $C_2 \sim C_8$ 烷基為佳。

當 R^1 及 R^2 中之至少一者為甲基時，由於容易發生加水分解，其結果因而有磷化合物(I)收率降低之虞，所以 R^1 及

R^2 以碳數在2以上的烷基為佳。另外，當 R^1 及 R^2 中之至少一者為碳原子數在9以上的烷基時，於製造磷酸酯(II)時會有最終生成物中殘存著所由來之碳原子數大的醇的情形，而其除去又恐怕會很困難，所以並不合適。

- 5 R^1 及 R^2 為環烷基時可舉例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基等，其中尤以 $C_5\sim C_7$ 環烷基為佳，環己基特別合適。

當形成環烷基之環狀構造的碳原子數在8以上時，或者形成環烷基之環狀構造的碳原子數在4以下時，因為該環烷基環容易變得不安定，結果會有因環開裂而生成的化合物在反應系中造成不良影響之虞，所以並不適用。

- 10 R^1 及 R^2 亦可為具有取代基的環烷基。其取代基可舉例如 $C_1\sim C_7$ 的直鏈狀或分枝狀烷基，其中尤以例如甲基、乙基、n-丙基、n-丁基、iso-丁基、sec-丁基、tert-丁基之類的
- 15 $C_1\sim C_4$ 烷基特別合適。

具有取代基的環烷基可舉例如，3-甲基環己基、4-甲基環己基等，具有這些取代基的磷酸酯(II)因為在合成磷酸酯(II)上容易取得原料，故而合適。

R^1 及 R^2 為芳基時可舉例如苯基、1-萘基、2-萘基等。

- 20 R^1 及 R^2 的芳基亦可具有取代基。其取代基可舉例如， $C_1\sim C_9$ 的直鏈狀或分枝狀烷基，其中尤以例如甲基、乙基、n-丙基、n-丁基、iso-丁基、sec-丁基、tert-丁基之類的 $C_1\sim C_4$ 烷基特別合適。

具有取代基的芳基可舉例如2-甲基苯基、3-甲基苯基、

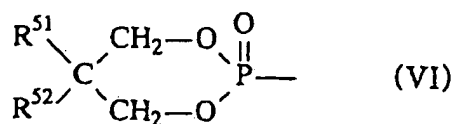
4-甲基苯基、2,6-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2,6-二-tert-丁基-4-甲基苯基等之 $C_6 \sim C_{15}$ 芳基。

上述芳基中尤以具有苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基的磷酸酯(II)，因為在合成磷酸酯(II)上容易取得原料，故而適用。

另外， R^1 及 R^2 亦可與其等所鍵結之氧原子及磷原子一起形成環狀構造。 R^1 及 R^2 鍵結而形成之連結基 $-R^1-R^2-$ 以 R^1 及 R^2 中所包含的碳原子數之和為2~9的烯烴基為佳，為2~6的烯烴基更佳。而，環狀構造中的環以5~7元環為佳，5元環或6元環更佳，6元環特佳。當該環為8元環以上或4元環以下時，環容易變得不安定，其結果，因環開裂而生成的酸成分[P-OH]有對反應的進行造成不良影響之虞，故而並不適用。

特別合適的環狀構造可舉例如以下之一般式(VI)所表示的環狀構造：

[化5]



(式中， R^{51} 及 R^{52} 彼此相同或互異，為氫原子或直鏈狀或分枝狀的烷基)。

R^{51} 及 R^{52} 以其等所包含的碳原子數之和為0~6者為佳，具體者可舉例如， R^{51} 及 R^{52} 都是甲基的組合，或者 R^{51}

及 R^5 分別為乙基和n-丁基的組合。

磷酸酯(II)中之 R^3 及 R^4 彼此相同或互異，或為氫原子、直鏈狀或分枝狀之烷基或芳基，或者 R^3 及 R^4 亦可和其等所鍵結之碳原子一起形成環狀構造。

5 R^3 及 R^4 為直鏈狀或分枝狀的烷基時可舉例如甲基、乙基、n-丙基、iso-丙基、n-丁基、iso-丁基、sec-丁基、n-戊基、n-己基等，其中尤以 $C_1 \sim C_6$ 烷基特別合適。

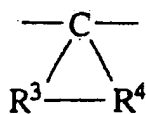
R^3 及 R^4 之芳基可舉例如苯基、1-萘基、2-萘基等。

R^3 及 R^4 的芳基亦可具有取代基。其取代基可舉例如，
10 甲基、乙基、n-丙基、n-丁基、iso-丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-戊基等之 $C_1 \sim C_5$ 的直鏈狀或分枝狀烷基。

具有取代基的芳基可舉例如具有甲基的苯基、具有甲基的萘基等。

此外， R^3 及 R^4 亦可與其等所鍵結的碳原子一起形成以
15 下式所示之環狀構造。

[化6]



20 R^3 及 R^4 鍵結而形成之連結基 $-R^3-R^4-$ 以 R^3 及 R^4 中所包含的碳原子數之和為4~10的烯烴基為佳。而，環狀構造中之環以5~7元環為佳，6元環更佳，不具有取代基的6元環尤佳。當該環為8元環以下或4元環以下時，環變得不安定，其結果會有因環開裂而生成之化合物對於反應的進行

造成不良影響之虞，故而不適用。

烯烴基亦可具有取代基。其取代基可舉例如甲基、乙基、n-丙基、n-丁基、iso-丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-戊基等之 $C_1 \sim C_6$ 的直鏈狀或分枝狀烷基。

5 R^3 及 R^4 所含的碳原子數之和以1~12為佳。

另外，磷酸酯(II)的 R^3 及 R^4 所含之碳原子數分別為1以上，而且磷酸酯(II)的 R^3 及 R^4 所含之碳原子數的和以2~12為佳。

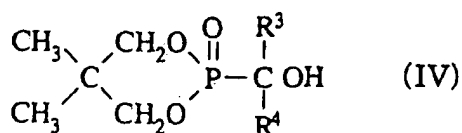
10 R^3 及 R^4 都是烷基時，或者 R^3 及 R^4 一起形成環狀構造時，磷酸酯會變成在立體上有容積高的取代基，其結果，雖然推測其與二取代鹵絡亞磷酸酯(III)的反應性會降低，但是依據本發明之製造方法，反應卻和推測相反，順利地進行。

15 磷酸酯(II)中之 R^3 及 R^4 以從甲基和氫原子、甲基和甲基、甲基和乙基、甲基和異丁基、苯基和氫原子、苯基和甲基、苯基和苯基的組合，以及 R^3 及 R^4 與其等所鍵結的碳原子一起形成6元環的連結基中所選擇者為佳。

磷酸酯(II)以從式(IV)：

20

[化7]



(式中， R^3 及 R^4 具有和上述相同的意義)

所表示的化合物， R^1 及 R^2 都是n-丁基的化合物，以及 R^1 及 R^2 都是2-乙基己基的化合物中所選擇者為佳。

磷酸酯(II)可藉由例如，對亞磷酸酯進行醛或酮的加成反應來合成(例如，參見特開昭49-126623號公報)。

5 上述加成反應中所使用的亞磷酸酯可舉例如，亞磷酸二乙酯、亞磷酸二n-丙酯、亞磷酸二n-丁酯、亞磷酸二n-辛基酯及亞磷酸二(2-乙基己基)酯等之亞磷酸二烷基酯，亞磷酸新戊烯酯(neopentylene phosphite)等之環狀亞磷酸酯等。在作為原料的取得容易性和價格上，以如所例示之被
10 同種烷基取代的亞磷酸二烷基酯及環狀亞磷酸酯特別合適。

另外，醛類可舉例如甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛(benzaldehyde)等；酮類可舉例如丙酮、丁酮、甲基異丁基酮(MIBK)等之鏈狀酮類，苯乙酮、二苯甲酮(benzophenone)
15 等之芳香族酮類，以及環戊酮、環己酮、甲基環己酮等之環狀酮類等。

上述加成反應中以使用觸媒為宜。此種觸媒可以舉例如，金屬鈉、金屬鉀等之鹼金屬類，氫化鈉、烷氧化鈉(natrium alkoxide)、氨基鈉(natrium amide)等之含鹼金屬鹼
20 類，三乙胺、四丁胺等之脂肪族3級胺類，吡啶、二甲基吡啶(lutidine)、甲基吡啶(picoline)等之芳香族胺類等的鹼性觸媒，其中尤以脂肪族3級胺類為佳。另外，其等亦可混合2種以上來使用。

另外，觸媒亦可併用氯化鎂、氯化銨、氯化鋅、四氯

化鈦、三氟化硼醚絡合物等之金屬鹵化物。其等亦可混合2種以上來使用。

上述加成反應中，從其反應性及處理的觀點，以併用鹼性觸媒的三乙胺和金屬鹵化物的氯化鎂為佳。

- 5 二取代鹵絡亞磷酸酯(III)中之 R^5 及 R^6 彼此相同或互異，或為直鏈狀或分枝狀的烷基、環烷基或芳基，或 R^5 及 R^6 亦可與其等所鍵結之氧原子及磷原子一起形成環狀構造，X為鹵原子。

- 10 R^5 及 R^6 的直鏈狀或分枝狀烷基可舉例如甲基、乙基、n-丙基、iso-丙基、n-丁基、iso-丁基、sec-丁基、n-戊基、n-己基、n-辛基、2-乙基己基等，其中尤以 $C_2 \sim C_8$ 烷基特別合適。

- 15 R^5 及 R^6 當中至少有一者為甲基時，合成變得困難，其結果，因為有磷化合物(I)的收率降低之虞，所以 R^5 及 R^6 以碳數在2以上的烷基為佳。而， R^5 及 R^6 當中至少有一者的烷基之碳原子數在9以上時，於二取代鹵絡亞磷酸酯(III)的製造時，會有最終生成物中殘存著所由來的碳原子數大之醇類，由於其難以除去，故而並不合適。

- 20 作為 R^5 及 R^6 的環烷基者可舉例如，環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基，其中尤以 $C_5 \sim C_7$ 環烷基為佳，以環己基為特佳。

形成環烷基之環狀構造的碳原子數在8以上時，或者形成環烷基之環狀構造的碳原子數在4以下時，該環烷環容易變得不安定，其結果，因環開裂而生成的化合物有在反應

系中造成不良影響之虞，故而並不適用。

R^5 及 R^6 的環烷基亦可具有取代基。其取代基可舉例如 $C_1 \sim C_7$ 的直鏈狀或分枝狀烷基，其中尤以例如，甲基、乙基、*n*-丙基、*n*-丁基、*iso*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基之類的
5 $C_1 \sim C_4$ 烷基為特別合適。

具有取代基的環烷基可舉例如3-甲基環己基、4-甲基環己基等，因為具有這些取代基的二取代鹵絡亞磷酸酯(III)易於取得作為原料，故而合適。

作為 R^5 及 R^6 之芳基者可舉例如，苯基、1-萘基、2-萘基
10 等。

R^5 及 R^6 之芳基亦可具有取代基。其取代基可舉例如 $C_1 \sim C_9$ 的直鏈狀或分枝狀烷基，其中尤以例如甲基、乙基、*n*-丙基、*n*-丁基、*iso*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基之類的 $C_1 \sim C_4$ 烷基為特別合適。

15 具有取代基之芳基可舉例如，2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2,6-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2,6-二-*tert*-丁基-4-甲基苯基等之 $C_6 \sim C_{15}$ 芳基。

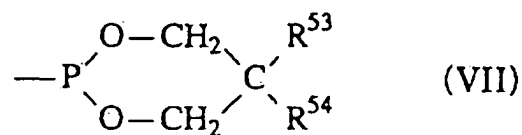
上述芳基中尤以具有苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基之二取代鹵絡亞磷酸酯(III)因為易於取得以作為原料，故而合
20 適。

另外， R^5 及 R^6 亦可與其等所鍵結之氧原子及磷原子一起形成環狀構造。 R^5 及 R^6 鍵結而形成之連結基 $-R^3-R^4-$ 以 R^5 及 R^6 所含有的碳原子數之和為2~9的烯烴基為佳，2~6的烯烴基更佳。而，環狀構造中之環以5~7元環為佳，5

元環或6元環更佳，以6元環為特佳。當該環為8元環以上或4元環以下時，環容易變成不安定，其結果，因環開裂而生成的酸成分[P-OH]有對反應之進行造成不良影響之虞，故而並不適用。

- 5 特別合適的環狀構造可舉例如以下列之一般式(VII)表示的環狀構造：

[化8]



- 10 (式中， R^{53} 及 R^{54} 彼此相同或互異，為氫原子或直鏈狀或分枝狀的烷基)。

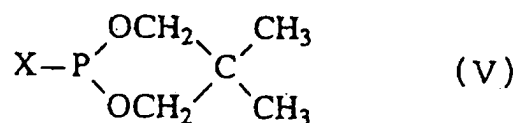
R^{53} 及 R^{54} 以其等所含有的碳原子數合計為0~6者為佳；具體而言可舉例如， R^{53} 與 R^{54} 都是甲基的組合，或者 R^{53} 與 R^{54} 分別為乙基和n-丁基的組合等。

- 15 二取代鹵絡亞磷酸酯(III)中之X的鹵素原子可舉例如氟、氯、溴、碘等。因反應性高的理由而以氯、溴較佳，氟更佳。

二取代鹵絡亞磷酸酯(III)較佳者為以式(V)：

20

[化9]



(式中，X為鹵素原子)表示者。

二取代鹵絡亞磷酸酯(III)可以利用例如，環狀烯烴基鹵絡亞磷酸酯(cycloalkylene phosphorohalidite)與鹵化磷和二醇系化合物的反應來合成(例如，參見特開平2-273688號公報)。

5 上述反應中所使用的鹵化磷可以舉例如，三氯化磷、三溴化磷等。就作為原料的取得容易性和價格的觀點，以三氯化磷特別合適。

當使用氯氧化磷和溴氧化磷等之5價鹵氧化磷作為原料時，可以獲得二取代鹵絡亞磷酸酯(III)的氧化物。該氧化物與磷酸酯(II)之反應性極低，因為無法以高收率製得本發明之目的物磷化物(I)，故而並不合適。本發明之磷化合物的製造方法特徵在於，使磷酸酯(II)與二取代鹵絡亞磷酸酯(III)反應之後，再使所獲得之反應生成物氧化，尤其是當二取代鹵絡亞磷酸酯(III)具有環狀構造時，磷化合物(I)的收率會顯著表現出差異來。

另外，二醇系化合物可舉例如1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2,2-二烯丙基-1,3-丙二醇等。就作為原料的取得容易性和價格的觀點而言，以2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、新戊二醇特別合適。

較佳者為上述磷酸酯(II)中， R^1 和 R^2 一起形成環狀構造，及/或上述二取代鹵絡亞磷酸酯(III)中， R^5 和 R^6 一起形成環狀構造。

接著將就本發明之磷酸酯(II)與二取代鹵絡亞磷酸酯

(III)的反應詳為說明。

本發明之製造方法係以，先將磷酸酯(II)與二取代鹵絡亞磷酸酯(III)，在含氮鹼性化合物方存在下進行脫鹵化氫反應(步驟(1))；接著，使所獲得的反應生成物(I')氧化而製得
5 磷化合物(I)(步驟(2))的方式進行。

在步驟(1)中所使用之含氮鹼性化合物可以舉例如，三乙胺、四丁胺等之脂肪族3級胺、吡啶等之芳香族胺，其中尤以脂肪族3級胺為佳，以四丁胺為特佳。

含氮鹼性化合物的使用量係相對於1莫耳的二取代鹵絡亞磷酸酯(III)為1.0~1.2莫耳左右。
10

步驟(1)中之二取代鹵絡亞磷酸酯(III)的使用量以相對於1莫耳的磷酸酯(II)為1.0~1.5莫耳較佳，1.01~1.2莫耳更佳。

當二取代鹵絡亞磷酸酯(III)的使用量相對於1莫耳的
15 磷酸酯(II)不滿1.0莫耳時，未反應的磷酸酯(II)殘存在反應物中的比率會增高，其結果，要從最終目的物中除去磷酸酯(II)會變得有困難，因此並不合適。另外，二取代鹵絡亞磷酸酯(III)的使用量相對於1莫耳的磷酸酯(II)如果超過1.5莫耳，則在步驟(1)的反應結束後，雖然即使殘存著未反應
20 的二取代鹵絡亞磷酸酯(III)，依然可以利用水洗很容易地使之分解除去，但是從原料損失的觀點來說並不合適。

步驟(1)中之反應溫度以10~100°C為佳，20~70°C更佳。當反應溫度未達10°C時，因為反應性會降低故而不宜。而，反應溫度如果超過100°C，則因為含氮鹼性化合物會飛

散，二取代鹵絡亞磷酸酯(III)也有引發副反應的可能性，故而並不合適。

而，反應時間雖然亦視反應溫度等條件而定，惟通常1~5小時左右即已足夠。

5 步驟(1)的反應依需要亦可在有機溶劑的存在下進行。

有機溶劑只要是對該反應為非活性的溶劑即可，並無特殊限定，可舉例如，己烷、環己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯及汽油等之烴系溶劑；三氯甲烷、四氯化碳、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、四氯乙烷、氯苯及二氯
10 苯等之含鹵素烴系溶劑；二異丙醚、二丁基醚、1,4-二氧六環(1,4-dioxane)及乙二醇二乙醚(ethylene glycol diethyl ether)等之醚系溶劑等。就取得容易性的觀點而言，其中尤以甲苯、氯苯等之芳香烴特別合適。

將製造膦酸酯(II)及二取代鹵絡亞磷酸酯(III)的反應和
15 步驟(1)的反應當作一系列反應連續實施時，以使用相同的溶劑為佳。藉此，由於可使溶劑的回收程序簡略化，故而有利。

較佳者係於步驟(1)的反應結束後，再除去副生而成的胺之鹵化氫鹽。除去方法可舉例如過濾、水洗等之公知方法。

20 接著，在步驟(2)將步驟(1)所製得之反應生成物(I')以公知的方法予以氧化，獲得以上述之一般式(I)表示的磷化合物。例如，使反應生成物(I')和過氧化氫在鹼性條件下反應(例如，參見特開平11-100391號公報)。

因為反應系如果在步驟(2)中形成酸性條件，反應生成

物(I')就會分解，所以必須將反應系一直保持為鹼性。

為了將反應系保持在鹼性，可以使用公知的鹼性化合物。

此種鹼性化合物可以舉例如，氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼金屬氫氧化物；以碳酸鈉為代表的碳酸鹽；氨水；二甲胺、三甲胺、四甲胺、四乙胺、四丁胺、N,N-二甲基苯胺等之胺類；吡啶、甲基吡啶等之芳香族複合環鹼基等；其中尤以氫氧化鈉、三乙胺為特別合適。另外，這些鹼性化合物也可以混合2種以上來使用。

步驟(2)中之過氧化氫的使用量以相對於1莫耳反應生成物(I')使用1.0~1.5莫耳為佳，1.01~1.2莫耳更佳。

當過氧化氫水溶液的使用量相對於1莫耳反應生成物(I')下降至1.0莫耳以下時，反應無法完全結束，未反應的反應生成物(I')殘存在反應物中的比率增高，其結果，因為磷化合物(I)的收率有下降之虞，所以並不適當。而，過氧化氫水溶液的使用量越多，雖然氧化反應會充分進行，磷化合物(I)的收率升高，惟其反面是具有爆炸危險性的未反應過氧化氫殘存下來，在安全面上並不合適。此外，因為必須額外進行將過氧化氫還原成水的步驟，所以過氧化氫的使用量上限還是以相對於1莫耳反應生成物(I')到1.5莫耳左右為止為適當，到1.2莫耳為止為實用。

步驟(2)中的反應溫度以0~80°C為佳，10~70°C更佳。當反應溫度未達0°C時，因為具有爆炸危險性的過氧化氫會蓄積在反應系內，而有引發急遽反應的危險性，故而不適當。而，反應溫度如果超過80°C，則因為過氧化氫本身的

分解受到促進，所以也不合適。

另外，反應時間雖然也視反應溫度等條件而定，但是，通常1~5小時左右就足夠了。

步驟(2)的反應可依需要而在有機溶劑的存在下進行。

- 5 有機溶劑只要是對該反應為非活性的溶劑即可，並無特殊限制，可舉例如在步驟(1)中所例示者。在步驟(1)和步驟(2)中使用相同溶劑時，因為可以將溶劑的回收步驟簡略化成1次，故而合適。

從如此處理所獲得之反應混合物減壓除去溶劑和低沸
10 點成分，可以獲得目的化合物之磷化合物(I)。

另外，為了避免含氮鹼性化合物和酸性成分等雜質的殘存，以使用公知的方法除去該等雜質為佳。該除去方法可舉例如，酸洗淨處理、鹼洗淨處理、水洗處理、減壓蒸餾等。但是，將磷化合物(I)當作難燃劑添加於樹脂時，這
15 些雜質對於聚氨酯發泡塑料(polyurethane foam)和OA機器等之成形品的物性並未到達會造成不良影響的程度，在使用極少量的情形中，並無特地進行精製處理的必要。因此，只須依需要進行精製處理即可。

用酸洗淨處理可以除去反應混合物中的含氮鹼性化合物。具體而言，可以使用鹽酸、硫酸、草酸、硝酸、磷酸
20 及檸檬酸等之酸性水溶液，只要可以洗淨所獲得之反應混合物即可。

用鹼洗淨處理可以藉中和作用除去反應混合物中的酸性成分和未反應的過氧化氫。具體而言可以使用氫氧化

鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、碳酸鈉等之鹼性水溶液，只要
可以洗淨所獲得的反應混合物即可。

如上所述，雖用本發明之合適的實施態樣說明本發明，惟本發明之解釋並不限定於該等實施態樣。熟習此項
5 技術者可以從本發明所記載之具體的較佳實施態樣，根據
本發明之記載及技術常識而在等效範圍內實施技術。本說明
書中所引用的專利文獻，其內容本身和具體記載於本說明
書者同樣地，其內容理應被援引作為對於本說明書的參考。

(實施例)

10 以下將根據實施例及比較例更具體的說明本發明，但
是這些實施例並非本發明範圍之限定。

(實施例1)

(原料1的合成)

將新戊二醇112.3g (1.08莫耳)及甲苯123.5g (相對於新
15 戊二醇為110重量%)充填於配備了攪拌機、溫度計、滴漏裝
置、鹽酸回收裝置及回流管的1公升四口燒瓶中。氮雰圍氣
下，在20°C一邊攪拌該混合溶液，一邊以4小時的時間追加
三氯化磷148.5g (1.08莫耳)。之後，在相同溫度(20°C)攪拌1
小時，最後昇溫到60°C為止，回收所產生的氯化氫氣體
20 (75.6g)。然後，達到約33kPa為止緩緩地進行減壓，除去殘
存的氯化氫氣體，從而獲得以氯合亞磷酸新戊烯酯
(neopentylene phosphorochloridite)(原料1)為主成分的溶
液。再者，因為使用作為溶劑的甲苯在下一個步驟還要使
用，所以在此並不回收。

(原料2的合成)

接著，將亞磷酸二丁酯213.4g (1.1莫耳)、三乙胺5.6g (0.06莫耳)及氯化1.9g (0.020莫耳)充填於配備了攪拌機、溫度計、滴漏裝置及回流管的2公升四口燒瓶。一邊在40°C攪拌該混合溶液，一邊以1小時的時間追加丙酮70.2g (1.2莫耳)。進一步在相同溫度(40°C)攪拌1小時以使反應完全結束。之後，依序用1%稀鹽酸水溶液、飽和碳酸鈉水溶液洗淨所得到的反應溶液，再進行2次水洗，除去三乙胺及氯化鎂。接著，一邊將反應混合物加熱昇溫到80°C，一邊在約2.7kPa的減壓下回收水。進一步在相同條件下進行氮氣蒸餾(nitrogen topping)，除去低沸點成分，得到254.6g磷酸二丁基(1-羥基-1-甲乙基)酯(dibutyl(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)phosphonate)(原料2)。

以凝膠滲透層析儀(gel permeation chromatography, GPC)測定所獲得之生成物的純度時，結果為99.0面積%(表2)。

(步驟(1))

上述反應結束後，將甲苯22.5g及三乙胺114.3g (1.13莫耳)充填到殘存著原料2的2公升四口燒瓶，加以攪拌。接著，一邊用恆溫裝置將混合溶液保持於60°C，一邊從滴漏裝置(追加漏斗)以2小時的時間追加含有原料1的混合溶液。其後，在相同溫度(60°C)攪拌反應混合物1小時以使反應完全結束。

在反應混合物中加入水209.1g(相對於反應混合物為30重量%)，在相同溫度(60°C)攪拌30分鐘後，靜置使其分相。

另外，根據 GC 和表 2 的數值計算收率時，結果為 96.2%(表 1)。

利用 IR、NMR、元素分析及吸光法所得到之 P% 來決定所獲得之生成物的構造。

5 IR (KBr) :

2976, 1469, 1376, 1306, 1261, 1213, 1149, 1056, 1014, 915, 851, 813, 742, 624 cm^{-1}

NMR :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400MHz); δ 4.26 (2H, d, $J_{\text{HH}}=10\text{Hz}$,
10 $\text{POCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$), 4.144 (2H, t, $J_{\text{HH}}=7\text{Hz}$, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$),
4.141 (2H, t, $J_{\text{HH}}=7\text{Hz}$, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.86 (2H, dd,
 $J_{\text{HH}}=10\text{Hz}$, $J_{\text{PH}}=23\text{Hz}$, $\text{POCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$), 1.80 (3H, s, $\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{O}$),
1.76 (3H, s, $\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 1.69 (4H, m, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.43
15 $(4\text{H}, \text{tq}, J_{\text{HH}}=7\text{Hz}, \text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, 1.29 (3H, s, $\text{POCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$
-), 0.96 (6H, t, $J_{\text{HH}}=7\text{Hz}$, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.86 (3H, s,
 $\text{POCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$)ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100MHz); δ 80.3 (dd, $^1J_{\text{PC}}=179\text{Hz}$,
 $^2J_{\text{PC}}=8\text{Hz}$, $\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}$), 77.7 (d, $^2J_{\text{PC}}=7\text{Hz}$, $\text{POCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$
-), 66.5 (d, $^2J_{\text{PC}}=7\text{Hz}$, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 32.5 (d,
20 $J_{\text{PC}}=6\text{Hz}$), 31.9 (d, $^3J_{\text{PC}}=5\text{Hz}$, $\text{POCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$), 23.3, 21.7,
20.1, 18.6, 13.4ppm

利元素分析及吸光法所得到之 P% :

C : 47.9%, H : 8.5%, P : 15.5%

實施例 2

應混合物為30重量%)加入反應混合物中，在相同溫度(60°C)攪拌30分鐘後，靜置使其分相。回收水相，除去副生而成之三乙胺鹽酸鹽。

(步驟(2))

5 和實施例1之(步驟(2))同樣地處理進行反應，獲得無色透明的液體433.0g。

和實施例1同樣地處理測定所得到之生成物的純度，並計算收率時，其結果分別為98.1面積%及96.1%(表1)。

10 利用IR、NMR、元素分析及吸光法所得到之P%來決定所獲得之生成物的構造。

IR (KBr) :

2976, 1469, 1376, 1306, 1251, 1152, 1072, 992, 918, 899, 848, 806, 736, 624 cm^{-1}

NMR :

15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400MHz); δ 4.41 (2H, d, $J_{\text{HH}}=10\text{Hz}$, $\text{POCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$), 4.15 (4H, m, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.84 (2H, m, $\text{POCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$), 2.12 (1H, m, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.93 (2H, dd, $J_{\text{HH}}=6\text{Hz}$, $^3J_{\text{PH}}=14\text{Hz}$, $\text{POC}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$), 1.84 (3H, d, $^3J_{\text{PH}}=16\text{Hz}$, $\text{POC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{P}$), 1.68
20 (4H, m, CH_2), 1.43 (4H, m, CH_2), 1.28 (3H, s, $\text{POCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$), 1.07–0.92 (12H, m, CH_3), 0.86 (3H, s, $\text{POCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -)ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100MHz); δ 83.9 (dd, $^1J_{\text{PC}}=173\text{Hz}$, $^2J_{\text{PC}}=8\text{Hz}$, $\text{PC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{OP}$), 77.9 (d, $^2J_{\text{PC}}=7\text{Hz}$,

POCH₂C(CH₃)₂-), 77.4 (d, ²J_{PC}=7Hz, POC_HCH₂C(CH₃)₂-), 66.7 (d, ²J_{PC}=7Hz, POC_HCH₂CH₂CH₂CH₃), 66.2 (d, ²J_{PC}=8Hz, POC_HCH₂CH₂CH₂CH₃), 45.9, 32.6 (d, J_{PC}=6Hz), 32.5 (d, J_{PC}=6Hz), 31.9 (d, ³J_{PC}=5Hz, POC_HCH₂C(CH₃)₂), 24.5, 24.3, 5 23.9 (d, J_{PC}=6Hz), 21.9, 21.7, 20.2, 18.7, 13.5ppm

利元素分析及吸光法所得到之P%：

C：51.5%，H：9.2%，P：13.9%

實施例3

(原料1的合成)

10 和實施例1之(原料1的合成)同樣地實施，獲得以氯合亞磷酸新戊烯酯(neopentylene phosphorochloridite)(原料1)為主成分的溶液。

(原料4的合成)

15 除使用環己烷117.6g(1.2莫耳)取代丙酮以外，和實施例1之(原料2的合成)同樣地進行合成反應，得到膦酸二丁基(1-羥基環己基)酯(dibutyl (1-hydroxycyclohexyl) phosphonate) (原料4)297.4g。

和實施例1同樣地處理，測定所獲得之生成物的純度時，結果為98.2面積%(表2)。

20 (步驟(1))及(步驟(2))

上述反應結束後，除了用原料4取代原料2以外，和實施例1同樣地處理並進行反應，獲得無色透明的液體432.8g。

和實施例1同樣地處理，測定所得到之生成物的純度，

並計算收率時，其結果分別為98.4面積%及96.8%(表1)。

利用IR、NMR、元素分析及吸光法所得到之P%來決定所獲得之生成物的構造。

IR (KBr) :

5 2960, 1469, 1376, 1309, 1248, 1152, 1075, 1008, 922,
896, 883, 848, 816, 784, 726, 659, 618, 582cm⁻¹

NMR :

¹H-NMR (CDCl₃; 400MHz); δ 4.26 (2H, d, J_{HH}=10Hz, POCH₂C(CH₃)₂-), 4.14 (4H, t, J_{HH}=7Hz, POCH₂CH₂CH₂CH₃),
10 4.12 (2H, t, J_{HH}=7Hz, POCH₂CH₂CH₂CH₃), 3.84 (2H, dd, J_{HH}=10Hz, J_{PH}=23Hz, POCH₂C(CH₃)₂-), 2.37 (2H, m, cyclo-CH₂), 1.91 (2H, m, cyclo-CH₂), 1.69 (10H, m, CH₂), 1.41 (4H, fq, J_{HH}=7Hz, POCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.28 (3H, s, POCH₂C(CH₃)₂-), 0.95 (6H, t, J_{HH}=7Hz, POCH₂CH₂CH₂CH₃),
15 0.85 (3H, s, POCH₂C(CH₃)₂-)ppm

¹³C-NMR (CDCl₃; 100MHz); δ 83.7 (dd, ¹J_{PC}=171Hz, ²J_{PC}=9Hz, PCOP), 77.6 (d, ²J_{PC}=7Hz, POCH₂C(CH₃)₂-), 66.5 (d, ²J_{PC}=7Hz, POCH₂CH₂CH₂CH₃), 32.6 (d, ³J_{PC}=6Hz, POCH₂CH₂CH₂CH₃), 31.9 (d, ³J_{PC}=6Hz, POCH₂C(CH₃)₂-),
20 31.3 (d, m, cyclo-CH₂), 24.6, 22.0, 21.0, 20.9, 20.2, 18.7, 13.6ppm

利元素分析及吸光法所得到之P% :

C : 51.8%, H : 8.8%, P : 14.0%

實施例4

(原料1的合成)

和實施例1之(原料1的合成)同樣地實施，獲得以氯合亞磷酸新戊烯酯(neopentylene phosphorochloridite)(原料1)為主成分的溶液。

5 (原料2的合成)

除使用亞磷酸二丁酯194.0g(1.0莫耳)、三乙胺5.1g(0.05莫耳)、氯化鎂1.7g(0.018莫耳)及丙酮63.8g(1.1莫耳)，不實施洗淨及低沸點成分的除去，且未將三乙胺及氯化鎂除去以外，和實施例1之(原料2的合成)同樣地進行合成反應，得
10 到以磷酸二丁基(1-羥基-1-甲乙基)酯(dibutyl (1-hydroxy-1-methylethyl)phosphonate)(原料2)為主成分之溶液264.6g。

(步驟(1))及(步驟(2))

和實施例1同樣地處理並進行反應，獲得無色透明的液
15 體393.0g。

和實施例1同樣地處理，測定所得到之生成物的純度，並計算收率時，其結果分別為96.8面積%及95.1%(表1)。

另外，使用在實施例1所製得之生成物進行確認。

實施例5

20 (原料1的合成)

和實施例1之(原料1的合成)同樣地實施，獲得以氯合亞磷酸新戊烯酯(neopentylene phosphorochloridite)(原料1)為主成分的溶液。

(原料5的合成)

除使用亞磷酸二丁酯194.0g(1.0莫耳)、三乙胺5.1g(0.05莫耳)及氯化鎂0.14g(0.0015莫耳)，以48.1g(1.1莫耳)乙醯乙醛(acetoaldehyde)取代丙酮，不實施洗淨及低沸點成分的除去，且未將三乙胺及氯化鎂除去以外，和實施例1之(原料2
5 的合成)同樣地進行合成反應，得到以磷酸二丁基(1-羥基乙基)酯(dibutyl(1-hydroxyethyl)phosphonate)(原料5)為主成分之溶液247.6g。

(步驟(1))及(步驟(2))

除了用原料5取代原料2以外，和實施例1同樣地處理並
10 進行反應，獲得無色透明的液體381.8g。

和實施例1同樣地處理，測定所得到之生成物的純度，並計算收率時，其結果分別為96.1面積%及95.1%(表1)。

利用IR、NMR、元素分析及吸光法所得到之P%來決定所獲得之生成物的構造。

15 IR (KBr) :

2976, 1469, 1376, 1302, 1248, 1056, 1014, 918, 854, 838, 742, 624 cm^{-1}

NMR :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400MHz); δ 4.56 (1H, m, POCH
20 (CH_3)P), 4.26 (2H, d, $J_{\text{HH}}=10\text{Hz}$, POCH $_2$ C (CH_3) $_2$ -), 4.14 (2H, t, $J_{\text{HH}}=7\text{Hz}$, PO CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$), 4.12 (2H, t, $J_{\text{HH}}=7\text{Hz}$, POCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$), 3.86 (2H, dd, $J_{\text{HH}}=10\text{Hz}$, $J_{\text{PH}}=23\text{Hz}$, POCH $_2$ C(CH_3) $_2$ -), 1.98 (3H, d, $J_{\text{HH}}=7\text{Hz}$, POCH(CH_3)P), 1.43 (4H, tq, $J_{\text{HH}}=7\text{Hz}$, POCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$), 1.29 (3H, s,

POCH₂C(CH₃)₂-), 0.98 (6H, t, J_{HH}=7Hz, POCH₂CH₂CH₂CH₃),
0.86 (3H, s, POCH₂C(CH₃)₂-)ppm

¹³C-NMR (CDCl₃; 100MHz); δ 79.4 (dd, ¹J_{PC}=180Hz,
²J_{PC}=8Hz, PCH(CH₃)OP), 77.7 (d, ²J_{PC}=7Hz, POCH₂C(CH₃)₂
5 -), 66.5 (d, ²J_{PC}=7Hz, POCH₂CH₂CH₂CH₃), 32.5 (d, ³J_{PC}=6Hz,
POCH₂CH₂CH₂CH₃), 31.9 (d, ³J_{PC}=5Hz, POCH₂C(CH₃)₂-),
23.3, 21.7, 20.1, 13.4ppm

利元素分析及吸光法所得到之P%：

C：46.6%，H：7.8%，P：16.1%

10 比較例1

(原料6的合成)

將新戊二醇117.5g (1.13莫耳)及甲苯129.3g (相對於新
戊二醇為110重量%)充填於配備了攪拌機、溫度計、滴漏裝
置、鹽酸回收裝置及回流管的1公升四口燒瓶中。在50°C一
15 邊攪拌該混合溶液，一邊以1小時的時間追加氧氯化磷
(Phosphorus Oxychloride)171.9g (1.12莫耳)。追加結束後，
以1小時的時間昇溫至75°C為止使之進行反應，回收所產生
的氯化氫氣體(70.9g)。然後，達到約33kPa為止緩緩地進行
減壓，除去殘存的氯化氫氣體，從而獲得以氯合磷酸新戊
20 烯酯(neopentylene phosphorochloridate)(原料6)為主成分的
溶液。再者，因為使用作為溶劑的甲苯在下一個步驟還要
使用，所以在此並不回收。

(原料2的合成)

和實施例4之(原料2的合成)同樣地處理，得到以磷酸二

丁基(1-羥基-1-甲乙基)酯(原料2)為主成分的溶液。

上述反應結束後，將以原料2為主成分的溶液及氯化鎂
3.2g(0.03莫耳)充填到以原料6為主成分的溶液中，加以攪
拌。接著，一邊以恆溫裝置將混合溶液保持於50°C，一邊
5 從滴漏裝置(追加漏斗)以2小時的時間追加三乙胺
113.1g(1.12莫耳)。其後，在相同溫度(50°C)攪拌反應混合
物12小時。

然後，加入2.5%稀鹽酸水溶液並予攪拌，將過剩的三
乙胺進行中和處理除去三乙胺的鹽酸鹽，並進一步進行水
10 洗以除去殘存的鹽酸鹽。接著，用飽和碳酸鈉水溶液將副
生而成的焦磷酸新戊烯酯(neopentylene pyrophosphate)施
以分解處理，並進一步實施2次水洗除去雜質。接著，一邊
將反應混合物加熱到100°C為止，在13.3kPa的減壓回收水與
甲苯。進一步在100~110°C，2.7kPa的減壓下依序進行水蒸
15 氣蒸餾及氮氣蒸餾，除去低沸點成分，獲得無色透明液體
275.3g。

和實施例1同樣地處理，測定所得到之生成物的純度，
並計算收率時，其結果分別為86.8面積%及59.7%(表1)。

另外，使用在實施例1所得到的生成物來進行確認。

20 比較例2

(原料6的合成)

和比較例1之(原料6的合成)同樣地處理，得到以氯合磷
酸新戊烯酯(neopentylene phosphorochloridate)(原料6)為主
成分的溶液。

(原料5的合成)

和實施例5之(原料5的合成)同樣地處理，得到以膦酸二丁基(1-羥基乙基)酯(原料5)為主成分的溶液。

上述反應結束後，將以原料5為主成分的溶液及氯化鎂
5 1.2g(0.013莫耳)充填到以原料6為主成分的溶液中，加以攪拌。接著，一邊以恆溫裝置將混合溶液保持於40°C，一邊從滴漏裝置(追加漏斗)以2小時的時間追加三乙胺113.1g(1.12莫耳)。其後，在相同溫度(40°C)攪拌反應混合物4小時。

10 然後，加入1.0%稀鹽酸水溶液並予攪拌，將過剩的三乙胺進行中和處理除去三乙胺的鹽酸鹽，並進一步進行水洗以除去殘存的鹽酸鹽。接著，用飽和碳酸鈉水溶液將副生而成的焦磷酸新戊烯酯(neopentylene pyrophosphate)施以分解處理，並進一步實施2次水洗除去雜質。接著，一邊
15 將反應混合物加熱到100°C為止，在13.3kPa的減壓回收水與甲苯。進一步在100~110°C，2.7kPa的減壓下依序進行水蒸氣蒸餾及氮氣蒸餾，除去低沸點成分，獲得茶褐色透明液體342.4g。

和實施例1同樣地處理，測定所得到之生成物的純度，
20 並計算收率時，其結果分別為96.6面積%及85.7%(表1)。

另外，使用在實施例5所得到的生成物來進行確認。

比較例3

除使用進行了洗淨及低沸點成分除去處理而除去三乙胺和氯化鎂所精製成之原料5，於該精製成的原料5和以原

料6為主成分的溶液進行反應時並未使用氯化鎂以外，和比較例2同樣地處理，試著使其反應。

但是，用GC分析反應結束後的溶液時，目的物並未生成，僅生成副產物焦磷酸新戊烯酯，反應並未進行。

5 比較例4(英國專利第941706號說明書，實施例57的類似反應)

將亞磷酸三丁酯(東京化成工業株式會社製)250.0g(1.0莫耳)及，將以原料1為主成分的溶液加以精製而獲得之氯合亞磷酸新戊烯酯168.5g(1.0莫耳)充填到配備了攪拌機、溫度計、滴漏裝置及回流管的1公升四口燒瓶，加以攪拌。接著，一邊用恆溫裝置將混合溶液保持在10°C，一邊從滴漏裝置(追加漏斗)以1小時的時間追加丙酮58.0g(1.0莫耳)。

用GC分析追加結束後的反應物，以及進一步昇溫到70°C並在相同溫度(70°C)保持1小時後的反應混合物時，得知目的化合物完全未生成，判斷是無法獲得目的化合物。

比較例5(英國專利第941706號說明書，實施例57的類似反應之改良法)

將亞磷酸三丁酯(東京化成工業株式會社製)250.0g(1.0莫耳)及，將以原料1為主成分的溶液加以精製而獲得之氯合亞磷酸新戊烯酯168.5g(1.0莫耳)充填到配備了攪拌機、溫度計、滴漏裝置及回流管的1公升四口燒瓶，加以攪拌。接著，一邊用恆溫裝置將混合溶液保持在10°C，一邊從滴漏裝置(追加漏斗)以1小時的時間追加丙酮58.0g(1.0莫耳)及三乙胺101.0g(1.0莫耳)的混合溶液。

由表1的結果可知，透過將具有醇性羥基的磷酸酯與二取代鹵絡亞磷酸酯，在含氮鹼性化合物的存在下進行脫鹵化氫反應，再將所得到的反應生成物予以氧化的方式，可以不須要氯化鎂之類的觸媒而以高純度及高收率合成磷酸酯-磷酸酯(實施例1~5)。

尤其可知，即使以反應性低的3級醇(實施例1)和推測應有立體性障礙且反應性低的3級醇(實施例2及3)作原料時，其等之反應性依然良好，而且可以合成高純度且高收率的磷酸酯-磷酸酯。

10 另外可知，即使在步驟(1)的反應中使用未精製品的原料，依然可以合成高純度且高收率的磷酸酯-磷酸酯(實施例4及5)。

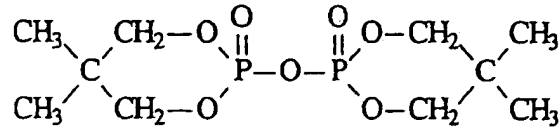
此外，即使採用如磷酸二丁基(羥甲基)酯之類的1級醇作為原料，亦可當然地獲得和上述相同的效果。

15 另一方面，當採用5價的磷化合物取代3價的磷化合物(二取代鹵絡亞磷酸酯)時(比較例1及2)，雖然有不須要氧化反應，反應步驟數減少的優點，但是和實施例1~5相比，不論純度及收率都較差。

20 在比較例1及2中會生成以下式表示的副產物焦磷酸新戊烯酯。

該化合物無法以水蒸氣蒸餾和氮氣蒸餾從目的化合物除去，只能夠透過用鹼的加水分解來除去。然而，因為在該加水分解作用中，目的化合物也有部分會發生分解，所以收率降低。

[化10]



5 當使用5價的磷化合物取代3價的磷化合物，並僅使用三乙胺作為含氮鹼性化合物，且未使用氯化鎂作觸媒時(比較例3)，反應完全不會進行。

由該情形可知，當使用5價的磷化合物作原料時，不得使用氯化鎂作觸媒，而且和比較例1及比較例2同樣地，會發生副產物而降低收率。

10 英國專利第941706號說明書中記載的合成法及其改良法(比較例4及5)雖然是可以將形成原料之具有醇性羥基的磷酸酯之合成和步驟(1)省略成1步驟的效率良好的方法，而且有不需觸媒的優點，但是在試驗中無法製得目的化合物。

15 在比較例4中，反應雰囲気為強酸性下，推測即便生成了目的化合物還是會立即分解掉。因此，在比較例5中雖然採用三乙胺使得反應雰囲気成為在鹼性下，試圖阻止目的化合物的分解，然而和比較例4同樣地，只獲得不明成分而無法製得目的化合物。

20 本發明係與2004年11月2日所提申之日本專利申請第2004-319529號相關，並以該案為優先權主張提出申請者，該內容一併併入作為參考。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

本發明提供一種以高純度及高收率製備在一分子中具有磷酸酯-磷酸酯鍵結的磷化合物，伴隨的副產物僅有小量，而且不受原料之具有醇性羥基的磷酸鹽種類所限制，不需使用氯化鎂之類的觸媒，而僅需使用含氮鹼性化合物。

六、英文發明摘要：

A novel process for preparing in a high purity and in a high yield phosphorus compounds having a phosphate-phosphonate bond within one molecule, along with only a small amount of a by-product, without being restricted by the kind of a phosphonate having an alcoholic hydroxyl group which is a raw material, without using a catalyst such as magnesium chloride, but only using a nitrogen-containing basic compound.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94137462

※ 申請日期：94.10.16

※IPC 分類：C07F 9/40 (2006.01)

C07F 9/6574 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具有磷酸酯-麟酸酯鍵結之磷化合物的製造方法

PROCESS FOR PREPARING PHOSPHORUS COMPOUNDS HAVING

PHOSPHATE-PHOSPHONATE BOND

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

大八化學工業股份有限公司 / DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

吉川均 / YOSHIKAWA, HITOSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本大阪府大阪市中心區平野町1丁目8番13號

8-13, HIRANOMACHI 1-CHOME, CHUO-KU, OSAKA-SHI, OSAKA 541-0046

JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 / JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 藤本和男 / FUJIMOTO, KAZUO

2. 田中左希子 / TANAKA, SAKIKO

國籍：(中文/英文)

日本 / JAPAN

回收水相，除去副生而成之三乙胺鹽酸鹽。

(步驟(2))

修正
97.9.16
編克

接著，將所得到的反應溶液冷卻至20°C，加入三乙胺
3.0g (0.03莫耳)，調整混合溶液成為pH10。接著，使溫度不
5 脫離20~40°C的範圍，一邊注意發熱情形一邊從滴漏裝置
(追加漏斗)以2小時的時間加入35%過氧化氫水溶液
104.9g(過氧化氫為1.08莫耳)。之後，在40°C攪拌1小時。

然後，將反應溶液加熱昇溫至60°C，依序以1%稀鹽酸
水溶液、飽和碳酸鈉水溶液洗淨，最後再進行2次水洗。接
10 著，一邊將反應混合物加熱到100°C，在13.3kPa的減壓下回
收水與甲苯。進一步在100~110°C，2.7kPa的減壓下依序進
行水蒸氣蒸餾及氮氣蒸餾，除去低沸點成分，獲得無色透
明的液體390.3g。

以下列條件，用氣相層析儀(GC)測定所得到之生成物
15 的純度時，結果為98.6面積%(表1)。

GC分析條件

| | | |
|--------|----------------|---------------------------|
| 裝置名 | : 株式会社島津製作所製 | GC-17A |
| 管柱 | : DB-1(J&W公司製) | |
| | | 0.25mmφ×30m，膜厚0.25μm |
| 20 檢測器 | : FID | |
| 載送氣體 | : He | |
| 溫度 | : INJ. 200°C | |
| | | DET. 200°C |
| | | COL. 100°C→(10°C/分)→200°C |

(原料1的合成)

和實施例1之(原料1的合成)同樣地實施，獲得以氯

磷酸新戊烯酯(neopentylene phosphorochloridite)(原料1)為主成分的溶液。

5 (原料3的合成)

將亞磷酸二丁酯213.4g (1.1莫耳)、三乙胺5.6g (0.06莫耳)及氯化鎂1.05g (0.011莫耳)充填於配備了攪拌機、溫度計、滴漏裝置及回流管的2公升四口燒瓶。一邊在25°C攪拌該混合溶液，一邊以1小時的時間追加甲基異丁基酮(MIBK)

10 120.0g (1.2莫耳)。進一步在相同溫度(25°C)攪拌1小時以使反應完全結束。之後，和實施例1之(原料2的合成)同樣地處理，進行洗淨並除去低沸點成分，得到除去三乙胺及氯化鎂之膦酸二丁基(1-羥基-1,3-二甲基丁基)酯(dibutyl

(1-hydroxy-1,3-dimethylbutyl)phosphonate)(原料3)298.8g。

15 和實施例1同樣地處理以測定所獲得之生成物的純度時，結果為98.4面積%(表2)。

(步驟(1))

上述反應結束後，將甲苯22.5g及三乙胺114.3g (1.13莫耳)充填到殘存著原料3的2公升四口燒瓶，加以攪拌。接著，一邊用恆溫裝置將混合溶液保持於25°C，一邊從滴漏裝置(追加漏斗)以2小時的時間追加含有原料1的混合溶液。其後，在相同溫度(25°C)攪拌反應混合物1小時以使反應完全結束。

20

將反應混合物昇溫至60°C為止，將水222.3g(相對於反

70°C並在相同溫度(70°C)保持1小時後的反應混合物時，
 知生成了約10%左右的不明成分，大體上是仍以原料狀態
 殘存著，判斷是無法獲得目的化合物。

得
 知
 97.9.16
 克
 克

5

[表1]

| | 實施例 | | | | | 比較例 | | |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3~5 |
| 純度(%) | 98.6 | 98.1 | 98.4 | 96.8 | 96.1 | 86.8 | 96.6 | 未反應 |
| 收率(%) | 96.2 | 96.1 | 96.8 | 95.1 | 95.1 | 59.7 | 85.7 | — |

[表2]

| | 步驟(1) | | | | | | | 步驟(2) | | | | |
|------|-------|------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|-------|------|
| | 使用原料 | | 使用原料 | | | | | 最終目的物 | | | | |
| | | mol | | A | B | 實重量 | | 得量 | D | 真實 | 理論 | 收 |
| | | | | | | AxB | | | | C | | |
| | | | g | GPC % | g | mol | g | GC % | g | g | % | |
| 實施例1 | 原料1 | 1.08 | 原料2 | 254.6 | 99.0 | 252.1 | 1.00 | 390.3 | 98.6 | 384.8 | 400.0 | 96.2 |
| 實施例2 | 原料1 | 1.08 | 原料3 | 298.8 | 98.4 | 294.0 | 1.00 | 433.0 | 98.1 | 424.8 | 442.0 | 96.1 |
| 實施例3 | 原料1 | 1.08 | 原料4 | 297.4 | 98.2 | 292.0 | 1.00 | 432.8 | 98.4 | 425.9 | 440.0 | 96.8 |
| 實施例4 | 原料1 | 1.08 | 原料2 | — | — | — | 1.00 | 393.0 | 96.8 | 380.4 | 400.0 | 95.1 |
| 實施例5 | 原料1 | 1.08 | 原料5 | — | — | — | 1.00 | 381.8 | 96.1 | 366.9 | 386.0 | 95.1 |
| 比較例1 | 原料6 | 1.12 | 原料2 | — | — | — | 1.00 | 275.3 | 86.8 | 239.0 | 400.0 | 59.7 |
| 比較例2 | 原料6 | 1.12 | 原料5 | — | — | — | 1.00 | 342.4 | 96.6 | 330.8 | 386.0 | 85.7 |

表中的數值是在以下的假設基礎下計算出來。

假設1：以原料1為主成分的溶液中存在1.08莫耳的原料1。

10 假設2：以原料6為主成分的溶液中存在1.12莫耳的原料6。

假設3：實施例4及比較例1中，以原料2為主成分的溶液中存在1.00莫耳的原料2。

假設4：實施例5及比較例2中，以原料5為主成分的溶液中存在1.00莫耳的原料5。

15 假設5：視各成分之利用GPC及GC分析所得到的面積%=重量%。

假設6：視步驟(2)中之氧化反應率為100%。

(式中，X為鹵素原子)表示者。

7. 如申請專利範圍第1項之磷化合物的製造方法，其中膦酸酯(II)的 R^3 及 R^4 所含之碳原子數分別為1以上，而且膦酸酯(II)的 R^3 及 R^4 所含之碳原子數的和為2~12。
- 5 8. 如申請專利範圍第1項之磷化合物的製造方法，其中膦酸酯(II)之 R^3 及 R^4 係從甲基和甲基、甲基和乙基、甲基和異丁基、苯基和甲基、苯基和苯基的組合，以及 R^3 及 R^4 與其等所鍵結的碳原子一起形成6元環的連結基中選出。
- 10 9. 如申請專利範圍第1項之磷化合物的製造方法，其中含氮鹼性化合物的使用量係相對於1莫耳的二取代鹵絡亞磷酸酯(III)為1.0~1.2莫耳左右。
10. 如申請專利範圍第1項之磷化合物的製造方法，係相對於1莫耳反應生成物(I')使用1.0~1.5莫耳過氧化氫以使反應生成物(I')氧化。
- 15