(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 23 日(23.08.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/111265 A1

(51) 国際特許分類:
C07F 9/38 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/000610

(22) 国際出願日: 2012 年 1 月 31 日(31.01.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-028176 2011 年 2 月 14 日(14.02.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ＡＤＥＫＡ (**ADEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 米澤　豊 (**YONEZAWA, Yutaka**) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡５丁目２番１３号　株式会社ＡＤＥＫＡ内 Saitama (JP). 中村　総夫 (**NAKAMURA, Michio**) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡５丁目２番１３号　株式会社ＡＤＥＫＡ内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 滝田　清暉, 外 (**TAKITA, Seiki** et al.); 〒1600021 東京都新宿区歌舞伎町２－４１－１２岡埜ビル７階ＩＰ国際技術特許事務所 Tokyo (JP).

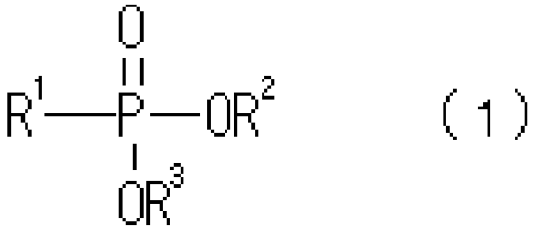
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

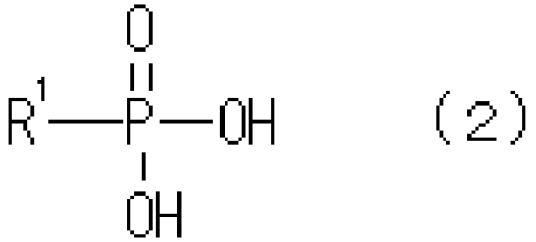
添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METHOD OF PRODUCING ALKYL PHOSPHONIC ACID, ARALKYL PHOSPHONIC ACID AND SALTS OF THESE

(54) 発明の名称 : アルキルホスホン酸、アラルキルホスホン酸及びこれらの塩の製造方法



(1)



(2)

(57) **Abstract**: A method of producing alkyl phosphonic acid or an aralkyl phosphonic acid represented by general formula (2), characterized by involving a step of adding water dropwise to produce a hydrolysis reaction in an alkyl phosphonic acid alkyl ester or aralkyl phosphonic acid alkyl ester represented by general formula (1) while maintaining the same in a temperature range of 120-200°C in the presence of an nonvolatile acid; a method for producing an alkyl phosphonic acid amine salt or an aralkyl phosphonic acid amine salt, or, an alkyl phosphonic acid alkali metal salt or an aralkyl phosphonic acid alkali metal salt, characterized by involving a step (B) or (C) in which, following the aforementioned step (A), an amine or alkali metal hydroxide is added; and a method of producing an alkyl phosphonic acid metal salt or an aralkyl phosphonic acid metal salt, characterized by involving a step (D) in which, following the aforementioned step (C), a metal chloride of a metal other than alkali metals is added, causing a salt exchange reaction. Therein, R^1 in general formulae (1) and (2) represents an alkyl group of 1 to 20 carbon atoms that is unsubstituted or has a substitutuent, or, an aralkyl group of 7 to 20 carbon atoms that is unsubstituted or has a substitutuent, R^2 and R^3 are independently an alkyl group of 1-8 carbon atoms or a hydrogen atom, and at least one of R^2 and R^3 is the aforementioned alkyl group of 1-8 carbon atoms.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/111265 A1

下記一般式（１）で表されるアルキルホスホン酸アルキルエステル又はアラルキルホスホン酸アルキルエステルを、不揮発性の酸の存在下で、１２０～２００℃の温度範囲に保持しながら水を滴下して加水分解反応させる工程（Ａ）を有することを特徴とする、下記一般式（２）で表されるアルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸の製造方法；前記工程（Ａ）に続き、アミン又はアルカリ金属水酸化物を添加する工程（Ｂ）又は（Ｃ）を有することを特徴とする、アルキルホスホン酸アミン塩又はアラルキルホスホン酸アミン塩、若しくは、アルキルホスホン酸アルカリ金属塩又はアラルキルホスホン酸アルカリ金属塩の製造方法；及び、前記工程（Ｃ）に続き、アルカリ金属以外の金属塩化物を添加して、塩交換反応させる工程（Ｄ）を有することを特徴とする、アルキルホスホン酸金属塩又はアラルキルホスホン酸金属塩の製造方法。 但し、一般式（１）及び（２）中のR^1は、置換基を有するか又は非置換の炭素原子数１～２０のアルキル基、若しくは、置換基を有するか又は非置換の炭素原子数７～２０のアラルキル基であり、R^2及びR^3は、各々独立して、炭素原子数１～８のアルキル基又は水素原子であって、R^2及びR^3の少なくとも一方は、前記炭素原子数１～８のアルキル基である。

明　細　書

発明の名称 ：

アルキルホスホン酸、アラルキルホスホン酸及びこれらの塩の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルキルホスホン酸、アラルキルホスホン酸及びこれらの塩の製造方法に関し、特に、アルキルホスホン酸、アラルキルホスホン酸、並びに、それらのアミン塩及び金属塩を、特殊な設備を使用することなく製造することを可能にする製造方法に関する。

背景技術

[0002] アルキルホスホン酸及びアラルキルホスホン酸、これらのアミン塩及び金属塩は、難燃剤や金属抽出剤等に広く用いられているので、安価に供給されることが望まれている。

アルキルホスホン酸及びアラルキルホスホン酸の製造方法の例として、ベンジルホスホン酸ジエチルを塩酸で加水分解してベンジルホスホン酸を製造する方法が提案されている（特許文献１）。しかしながら、この方法では、濃塩酸を用いるため、これに耐え得る特殊な反応設備が必要になる。更に、副生物として低沸点のエチルクロライドが発生するため、反応中に温度が低下して製造の効率が低下したり、エチルクロライドの回収のために特別な冷却設備が必要となったりするという問題点があるので、この製造方法は実用的ではない。

[0003] また、アルキルホスホン酸エステル又はアラルキルホスホン酸エステルを、不揮発性の酸の存在下、１００℃以上で水蒸気ガスを吹き込んで加水分解し、アルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸を製造する方法が提案されている（特許文献２）。しかしながら、この方法では、水蒸気ガスを必要とするため、特殊な設備が必要となるという問題があった。

更に、この製造方法によって得られたアルキルホスホン酸等からアルキルホスホン酸塩等を製造する場合には、アルキルホスホン酸等を精製しなけれ

ばならないので、製造工程が煩雑となり、効率的ではない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：ＵＳ２００７／０００４９３７

特許文献2：特開２０１０－２４２１４号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 従って本発明の第１の目的は、アルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸を、簡易な化学反応設備を用い、工業的に効率よく製造する方法を提供することにある。

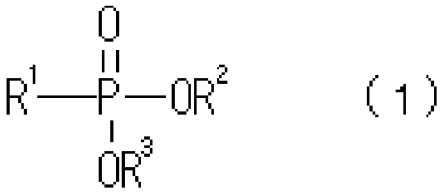
本発明の第２の目的は、簡便且つ工業的に、アルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸の塩を効率よく製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

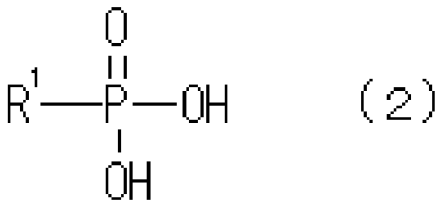
[0006] 本発明者らは、上記の諸目的を達成すべく鋭意検討した結果、（１）不揮発性の酸の存在下で、アルキルホスホン酸アルキルエステル又はアラルキルホスホン酸アルキルエステルを一定の温度範囲に保持しながら水を滴下して加水分解反応させることにより、容易に高純度のアルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸を得ることができること、（２）得られたアルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸を原料として用いた場合には、特に精製工程を必要とすることなく、それらのアミン塩やアルカリ金属塩を製造することができること、及び、（３）得られたアルカリ金属塩とアルカリ金属以外の金属塩化物を塩交換反応させることにより、アルカリ金属以外の金属について、アルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸との金属塩を容易に得ることができることを見出し、本発明に到達した。

[0007] 即ち本発明は、下記一般式（１）で表されるアルキルホスホン酸アルキルエステル又はアラルキルホスホン酸アルキルエステルを、不揮発性の酸の存在下で、１２０～２００℃の温度範囲に保持しながら水を滴下して加水分解

反応させる工程（Ａ）を有することを特徴とする、下記一般式（２）で表されるアルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸の製造方法；前記工程（Ａ）の後に、前記一般式（２）で表されるアルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸を精製することなく、アミンを添加する工程（Ｂ）を有することを特徴とするアルキルホスホン酸アミン塩又はアラルキルホスホン酸アミン塩の製造方法；前記工程（Ａ）の後に、前記一般式（２）で表されるアルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸を精製することなく、アルカリ金属の水酸化物を添加する工程（Ｃ）を有することを特徴とする、アルキルホスホン酸アルカリ金属塩又はアラルキルホスホン酸アルカリ金属塩の製造方法、並びに、前記工程（Ｃ）の後に、アルカリ金属以外の金属塩化物を添加して、塩交換反応させる工程（Ｄ）を有することを特徴とする、アルキルホスホン酸金属塩又はアラルキルホスホン酸金属塩の製造方法である。



（１）



（２）

一般式（１）及び（２）中のＲ[1]は、置換基を有する又は非置換の炭素原子数１～２０のアルキル基、若しくは、置換基を有する又は非置換の炭素原子数７～２０のアラルキル基であり、Ｒ[2]及びＲ[3]は、各々独立して、炭素原子数１～８のアルキル基又は水素原子であって、少なくともＲ[2]及びＲ[3]の一方は前記炭素原子数１～８のアルキル基である。

本発明で使用する前記不揮発性の酸は、硫酸又はヘテロポリ酸であることが好ましい。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、簡易な化学反応設備で、アルキルホスホン酸及びその塩、並びにアラルキルホスホン酸及びその塩を、工業的に効率よく製造することができる。

図面の簡単な説明

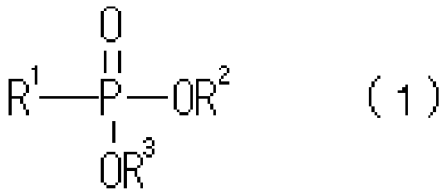
[0009] [図1]図１は、実施例１で使用した原料のメチルホスホン酸ジメチルエステルについて測定した^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートである。

[図2]図２は、実施例１における反応完了後の反応液について測定した^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートである。

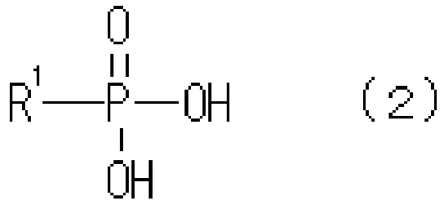
発明を実施するための形態

[0010] 以下本発明について詳述する。

本発明のアルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸の製造方法は、下記一般式（１）で表されるアルキルホスホン酸アルキルエステル又はアラルキルホスホン酸アルキルエステルを、不揮発性の酸の存在下、１２０～２００℃の温度範囲に保持しながら、水を滴下して加水分解反応させる工程（Ａ）により、下記一般式（２）で表されるアルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸を生成させる方法である。



（１）



（２）

[0011] 前記一般式（１）及び（２）中のＲ^{1}は、置換基を有するか又は非置換の炭素原子数１～２０のアルキル基、若しくは、置換基を有するか又は非置換の炭素原子数７～２０のアラルキル基である。

非置換の炭素原子数１～２０のアルキル基としては、メチル、エチル、ｎ

ープロピル、イソプロピル、ｎーブチル、イソブチル、ｓｅｃーブチル、ｔｅｒｔーブチル、ｎーペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ｔｅｒｔーアミル、１，２ージメチルプロピル、ｎーヘキシル、シクロヘキシル、１，３ージメチルブチル、１ーイソプロピルプロピル、１，２ージメチルブチル、ｎーヘプチル、２ーヘプチル、１，４ージメチルペンチル、ｔｅｒｔーヘプチル、２ーメチルー１ーイソプロピルプロピル、１ーエチルー３ーメチルブチル、ｎーオクチル、ｔｅｒｔーオクチル、２ーエチルヘキシル、２ーメチルヘキシル、２ープロピルヘキシル、ｎーノニル、イソノニル、ｎーデシル、イソデシル、ｎーウンデシル、イソウンデシル、ｎードデシル、イソドデシル、ｎートリデシル、イソトリデシル、ｎーテトラデシル、イソテトラデシル、ｎーペンタデシル、イソペンタデシル、ｎーヘキサデシル、イソヘキサデシル、ｎーヘプタデシル、イソヘプタデシル、ｎーオクタデシル、イソオクタデシル、ｎーノナデシル、イソノナデシル、ｎーイコシル、イソイコシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロドデシル、４ーメチルシクロヘキシル等が挙げられる。

これらのアルキル基が有する置換基は、後述する硫酸等の不揮発性の酸に対して反応しない不活性の基であることが好ましい。好ましい置換基としては、例えばアルコキシ基、ハロゲン原子、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、スルホン基等が挙げられる。

[0012] また、炭素原子数７～２０の非置換のアラルキル基（アリール基で置換されたアルキル基）の例としては、ベンジル、フェネチル、２ーフェニルプロパンー２ーイル、スチリル、シンナミル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル等が挙げられる。

これらのアラルキル基が有する置換基は、後述する硫酸等の不揮発性の酸に対して反応しない不活性の基であることが好ましい。好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、スルホン基等が挙げられる。

本発明においては、反応効率の観点から、R^1は炭素原子数１～２０のアルキル基であることが好ましく、特にメチル基であることが好ましい。

[0013] 一般式（１）におけるR^2及びR^3は、各々独立して、炭素原子数１～８のアルキル基又は水素原子であって、R^2及びR^3の少なくとも一方は前記炭素原子数１～８のアルキル基である。

炭素原子数１～８のアルキル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、ｔｅｒｔ－アミル、シクロペンチル、ヘキシル、２－ヘキシル、３－ヘキシル、シクロヘキシル、ビシクロヘキシル、１－メチルシクロヘキシル、ヘプチル、２－ヘプチル、３－ヘプチル、イソヘプチル、ｔｅｒｔ－ヘプチル、ｎ－オクチル、イソオクチル、ｔｅｒｔ－オクチル、２－エチルヘキシル基等が挙げられる。

本発明においては、上記R^2及びR^3がメチル基であることが好ましい。これは、副生したメタノールが水と共沸するので、容易に系外へ除去することができ、系外へ除去することによって、反応の効率が良好となるからである。

[0014] 前記工程（Ａ）では、一般式（１）で表されるアルキルホスホン酸アルキルエステル又はアラルキルホスホン酸アルキルエステルの加水分解反応の触媒として不揮発性の酸を使用する。この不揮発性の酸は、加水分解反応中に反応系外に流出せず、反応系内に留まるため、反応中に補充する必要がなく経済的である。

[0015] 不揮発性の酸としては、例えば、硫酸、ヘテロポリ酸、ｐ－トルエンスルホン酸、リン酸、ポリリン酸等が挙げられる。本発明においては、特に、硫酸又はヘテロポリ酸を使用することが好ましく、更に、反応時間を短縮するという観点から、ヘテロポリ酸を使用することが好ましい。

[0016] ヘテロポリ酸とは、無機酸と結合してできるポリ酸のうち、２種以上の金属によって生成される酸をいい、一般的には１種の金属（又はヘテロ原子）を中心として、それに酸素等を介して他の金属（ポリ原子）が配位して形成

された酸の総称である。ここで、ヘテロ原子としては、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素、ジルコニウム、スズ、テルル等を例示することができる。また、ポリ原子としてはモリブデン、タングステン、パナジウム又はニオブ等を例示することができる。具体的には、モリブドリン酸、モリブドケイ酸、モリブドヒ酸、モリブドテルル酸、モリブドアルミン酸、タングストケイ酸、タングストリン酸、タングストホウ酸、タングストチタン酸、タングストスズ酸等であり、これらのなかでもモリブドリン酸、モリブドケイ酸、タングストリン酸、タングストケイ酸等が好ましく用いられる。

なお、これらのヘテロポリ酸は、水和物の形で用いてもよい。

[0017] 不揮発性の酸の使用量は、前記一般式（１）で表されるアルキルホスホン酸アルキルエステル又はアラルキルホスホン酸アルキルエステル１００質量部に対して０．５～１０．０質量部であれば十分な触媒効果を奏することができるが、特に１．０～７．５質量部であることが好ましく、１．２～５．０質量部あることがより好ましい。

不揮発性の酸の使用量を１０．０質量部以上としても、触媒効果は向上しないので、却ってコストが高くなる。

[0018] 工程（Ａ）の加水分解反応は、反応液中に水を滴下することにより行なう。反応温度を１２０～２００℃に保持することにより、加水分解反応が速やかに進行し、短時間で反応を完結させることができる。また、１２０～２００℃の温度範囲に保持された反応液中に水を滴下しても、突沸等が起こることなく反応が進行する。

前記反応温度は１３０～１７０℃であることが好ましく、１４０～１６０℃であることがより好ましい。

前記工程（Ａ）は、常圧、加圧下、減圧下のいずれでも行なうことができるが、簡易な設備で反応を行なうことができるという点から、常圧で行なうことが好ましい。

[0019] 滴下する水の温度は、簡易な滴下設備を利用できる液体状態であればよく

、特に加温等の処理をする必要はないので、室温の水でよい。水の滴下速度は、反応液の温度範囲が１２０～２００℃、好ましくは１３０～１７０℃、より好ましくは１４０～１６０℃の間に保持できるような速度で、適宜滴下すればよい。水は加水分解反応が完了するまで滴下する。

本発明の工程（Ａ）における加水分解反応の時間は、反応温度及び基質の種類や量により適宜設定される。

[0020] また、加水分解反応の終点の確認は、一般式（１）で表されるアルキルホスホン酸アルキルエステル又はアラルキルホスホン酸アルキルエステルの消失を確認する方法、一般式（２）のアルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸の生成量を確認する方法、及び、加水分解反応により生成するアルコールの量を確認する方法の何れでもよい。

工程（Ａ）においては、加水分解反応を継続しながら、生成したアルコールを系外に排出して回収する。本発明においては、副成したアルコールを、滴下した水と共沸させて系外に排出することができるので、加水分解工程とアルコールの回収工程とを分けて行なう必要がなく、工程数が少なくなるので工業的に有利である。

[0021] 本発明の工程（Ａ）で得られた、前記一般式（２）のアルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸は、反応終了後に、再結晶、或いはイオン交換樹脂や吸着剤等を使用した吸着処理等によって精製してもよいが、通常は、精製工程を経ずに、アルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸のアミン塩及び金属塩を製造することができる。

[0022] アルキルホスホン酸アミン塩又はアラルキルホスホン酸アミン塩の製造方法は、工程（Ａ）の終了後に、反応容器中に目的とするアミン塩に対応するアミンを添加する工程（Ｂ）を有する。

アミンは、反応系中のアルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸のモル量に合わせて添加してもよいが、過剰に加え、反応が終了した後に、残余分を除去してもよい。

また、アミンの添加量を調整することにより、アルキルホスホン酸アミン

塩又はアラルキルホスホン酸アミン塩は、正塩としてのみならず、酸性塩としても得られる。

更に、アミンを加えた場合、触媒として使用された不揮発性の酸を失活させることができるだけでなく、塩となるため除去も容易となる。

[0023] 工程（Ｂ）で使用されるアミンとしては、アンモニア、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、アクリルグアナミン、２，４－ジアミノ－６－ノニル－１，３，５－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－ハイドロキシ－１，３，５－トリアジン、２－アミノ－４，６－ジハイドロキシ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－メトキシ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－エトキシ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－プロポキシ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－イソプロポキシ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－メルカプト－１，３，５－トリアジン、２－アミノ－４，６－ジメルカプト－１，３，５－トリアジン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルジアミノメタン、エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジエチルエチレンジアミン、ピロリン酸Ｎ，Ｎ－ジメチルエチレンジアミン、ピロリン酸Ｎ，Ｎ－ジエチルエチレンジアミン、ピロリン酸Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、ピロリン酸１，２－プロパンジアミン、ピロリン酸１，３－プロパンジアミン、ピロリン酸テトラメチレンジアミン、ピロリン酸ペンタメチレンジアミン、ピロリン酸ヘキサメチレンジアミン、ピロリン酸１、７－ジアミノヘプタン、ピロリン酸１，８－ジアミノオクタン、ピロリン酸１，９－ジアミノノナン、ピロリン酸１，１０－ジアミノデカン、ピロリン酸ピペラジン、ピロリン酸ｔｒａｎｓ－２，５－ジメチルピペラジン、ピロリン酸１，４－ビス（２－アミノエチル）ピペラジン、ピロリン酸１，４－ビス（３－アミノプロピル）ピペラジン等が挙げられる。

本発明においては、特に、反応効率の観点から、メラミンを使用することが好ましい。

[0024] アミンを添加するときの温度は特に限定されるものではないが、添加するアミンの沸点以下の温度であることが好ましい。

アミン添加後、再結晶、溶媒抽出、吸着剤を使用した吸着処理等によって、得られたアルキルホスホン酸アミン塩又はアラルキルホスホン酸アミン塩を精製してもよい。

[0025] 本発明のアルキルホスホン酸アルカリ金属塩又はアラルキルホスホン酸アルカリ金属塩の製造方法では、前記工程（Ａ）の終了後に、反応容器中に目的とするアルカリ金属塩に対応するアルカリ金属の水酸化物を添加する工程（Ｃ）を有する。

工程（Ｃ）で使用するアルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等が挙げられる。これらを使用した場合に、対応するアルキルホスホン酸アルカリ金属塩又はアラルキルホスホン酸アルカリ金属塩を得ることができる。

[0026] アルカリ金属水酸化物は、反応系中のアルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸のモル量に合わせて添加すればよいが、過剰に加えて反応させた後、残余分を除去してもよい。

アルカリ金属水酸化物を添加する温度は特に限定されず、適宜設定すればよい。

また、アルキルホスホン酸アルカリ金属塩又はアラルキルホスホン酸アルカリ金属塩は、アルカリ金属水酸化物の添加量を調整することにより、正塩及び酸性塩のどちらでも得ることができる。

[0027] また、アルカリ金属水酸化物を加えた場合には、触媒として使用していた不揮発性の酸を失活させることができるだけでなく、塩となるため除去も容易となる。

アルカリ金属水酸化物の添加後、再結晶、溶媒抽出、吸着剤を使用した吸着処理等によって、得られたアルキルホスホン酸アルカリ金属塩又はアラルキルホスホン酸アルカリ金属塩を精製してもよい。

[0028] 本発明のアルキルホスホン酸金属塩又はアラルキルホスホン酸金属塩の製

造方法は、前記工程（Ｃ）の終了後に、アルカリ金属以外の金属塩化物を反応容器中に添加して、塩交換反応させる工程（Ｄ）を有する。上記金属塩化物は、工程（Ｃ）の終了後に添加してもよいし、工程（Ｃ）の終了後、得られたアルキルホスホン酸アルカリ金属塩又はアラルキルホスホン酸アルカリ金属塩を精製した後に添加してもよい。

工程（Ｄ）で使用されるアルキルホスホン酸アルカリ金属塩又はアラルキルホスホン酸アルカリ金属塩は、反応効率や原料の価格等の観点から、ナトリウム塩であることが好ましい。

[0029] 工程（Ｄ）で添加する金属塩化物の例としては、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ジルコニウム等が挙げられる。これらの金属塩化物を用いることにより、対応するアルキルホスホン酸金属塩又はアラルキルホスホン酸金属塩を得ることができる。

本発明における金属塩化物を添加する温度は、特に限定されず、適宜設定することができる。

金属塩化物を添加し、副生したアルカリ金属塩の除去を行なった後、更に再結晶、溶媒抽出、吸着剤を使用した吸着処理等によって、得られたアルキルホスホン酸金属塩又はアラルキルホスホン酸金属塩を精製してもよい。

[0030] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

実施例 1

[0031] 〔メチルホスホン酸の製造〕

メチルホスホン酸ジメチルエステル２５４．１４ｇ（２．０５ｍｏｌ）及び硫酸４．１１ｇを、分水器とジムロート冷却器の付いた三つ口フラスコ中に入れ、窒素雰囲気下で撹拌しながら、１５０℃に昇温した。

１５０℃に昇温した後、１４５～１５５℃の温度範囲を維持しながら２５℃の水を滴下し、加水分解反応を行なった。

反応液をサンプリングし、^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定（溶媒は、ＤＭＳＯ－ｄ６）を行った。^{1}Ｈ－ＮＭＲのピークから、原料のメチルホスホン酸ジメチルエス

テルの消失と目的物のメチルホスホン酸の生成を確認し、加水分解反応の終点を決定した。原料及び反応終了後の反応液について測定した^{1}Ｈ－ＮＭＲの結果を、それぞれ図１及び図２に示した。反応開始後１０時間でメチルホスホン酸ジメチルエステル固有のピークが消失したことから反応率が１００％となったことを確認し、メチルホスホン酸を得た。

実施例 2

[0032] 〔メチルホスホン酸メラミン塩の製造〕

実施例１の加水分解反応を完了させた後、フラスコ内を撹拌しながら、２５℃でメラミン２７３．８８ｇ（２．１７ｍｏｌ）を添加した。次いで、８０℃で４時間攪拌し、生成した白色固体を濾過した後、蒸留水で洗浄して精製し、白色固体のメチルホスホン酸メラミン塩２８９．４３ｇを得た。

実施例 3

[0033] 〔メチルホスホン酸ナトリウム塩の製造〕

実施例１で行った加水分解反応を完了させた後、フラスコ内を撹拌しながら、２５℃で水酸化ナトリウム１６５．０２ｇ（４．１３ｍｏｌ）を添加し、メチルホスホン酸ナトリウム塩を製造した。

実施例 4

[0034] 〔メチルホスホン酸亜鉛塩の製造〕

実施例３の工程が終了した後、フラスコ内を撹拌しながら、２５℃で塩化亜鉛２７９．５１ｇ（２．０５ｍｏｌ）を添加した。次いで、生成した白色固体を濾過した後、蒸留水で洗浄して精製し、白色固体のメチルホスホン酸亜鉛塩３２０．００ｇを得た。

実施例 5

[0035] 〔メチルホスホン酸アルミニウム塩の製造〕

実施例３の工程が終了した後、フラスコ内を撹拌しながら、２５℃で塩化アルミニウム２７３．３５ｇ（２．０５ｍｏｌ）を添加した。次いで、生成した白色固体を濾過した後、蒸留水で洗浄して精製し、白色固体のメチルホ

スホン酸アルミニウム塩１３０ｇを得た。

実施例 6

[0036] 〔メチルホスホン酸の製造〕

メチルホスホン酸ジメチルエステル２４７．９４ｇ（２．００ｍｏｌ）及びタングストケイ酸３．７２ｇ（メチルホスホン酸ジメチルの１．５質量％）を、分水器とジムロート冷却器の付いた三つ口フラスコ中に入れ、窒素雰囲気下で撹拌しながら、１５０℃に昇温した。

１５０℃に昇温した後、１４５～１５５℃の温度範囲を維持しながら、加水分解反応が完結するまで２５℃の水を滴下した。

加水分解反応の終点は、実施例１の場合と同様に反応液をサンプリングし、^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定（溶媒ＤＭＳＯ－ｄ６）を行い、そのピークから、原料のメチルホスホン酸ジメチルエステルの消失と目的物のメチルホスホン酸の生成を確認することによって決定した。反応開始後９時間経過後に、メチルホスホン酸ジメチルエステル固有のピークが消失したことから反応率が１００％であることを確認し、メチルホスホン酸を得た。

実施例 7

[0037] 〔メチルホスホン酸メラミン塩の製造〕

実施例６の加水分解反応が完了した後、フラスコ内を撹拌しながら、２５℃でメラミン２７３．８８ｇ（２．１７ｍｏｌ）を添加し、８０℃で４時間攪拌した。生成した白色固体を濾過した後、蒸留水で洗浄して精製し、白色固体のメチルホスホン酸メラミン塩２９５．４４ｇを得た。

実施例 8

[0038] 〔メチルホスホン酸ナトリウム塩の製造〕

実施例６の加水分解反応が完了した後、フラスコ内を撹拌しながら、２５℃で水酸化ナトリウム１６０．０８ｇ（４．０２ｍｏｌ）を添加し、メチルホスホン酸ナトリウム塩を得た。

実施例 9

[0039] 〔メチルホスホン酸亜鉛塩の製造〕

実施例８の工程後、フラスコ内を撹拌しながら、２５℃で塩化亜鉛２８０．８２ｇ（２．０６ｍｏｌ）を添加した。生成した白色固体を濾過した後、蒸留水で洗浄して精製し、白色固体のメチルホスホン酸亜鉛塩３２０．７２ｇを得た。

[0040] ［比較例１］

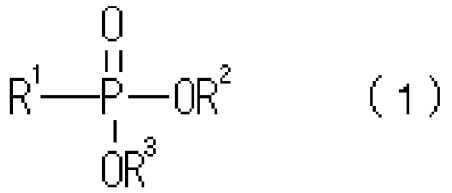
メチルホスホン酸ジメチルエステル２５４．１４ｇ（２．０５ｍｏｌ）及び３５％の塩酸４．２８ｇを、ジムロート冷却器の付いた三つ口フラスコ中に入れ、窒素雰囲気下で撹拌しながら、８０℃で反応させた。しかしながら、１５時間還流させても反応が完結しなかった。

産業上の利用可能性

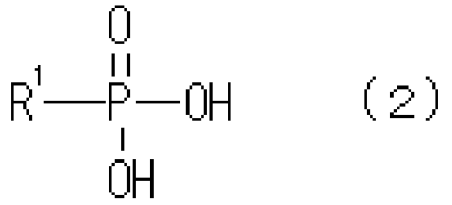
[0041] 本発明は、アルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸、若しくはアルキルホスホン酸塩又はアラルキルホスホン酸塩を簡易に製造することができるため、各種樹脂、塗料等に用いる難燃剤や金属抽出剤等の製造、特に合成樹脂に用いる難燃剤の製造に有用である。

請求の範囲

［請求項1］ 下記一般式（１）で表されるアルキルホスホン酸アルキルエステル又はアラルキルホスホン酸アルキルエステルを、不揮発性の酸の存在下で、１２０～２００℃の温度範囲に保持しながら、水を滴下して加水分解反応させる工程（Ａ）を有することを特徴とする、下記一般式（２）で表されるアルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸の製造方法；



（１）



（２）

一般式（１）及び（２）中のＲ[1]は、置換基を有するか又は非置換の炭素原子数１～２０のアルキル基、若しくは、置換基を有するか又は非置換の炭素原子数７～２０のアラルキル基であり、Ｒ[2]及びＲ[3]は、各々独立して、炭素原子数１～８のアルキル基又は水素原子であって、Ｒ[2]及びＲ[3]の少なくとも一方は前記炭素原子数１～８のアルキル基である。

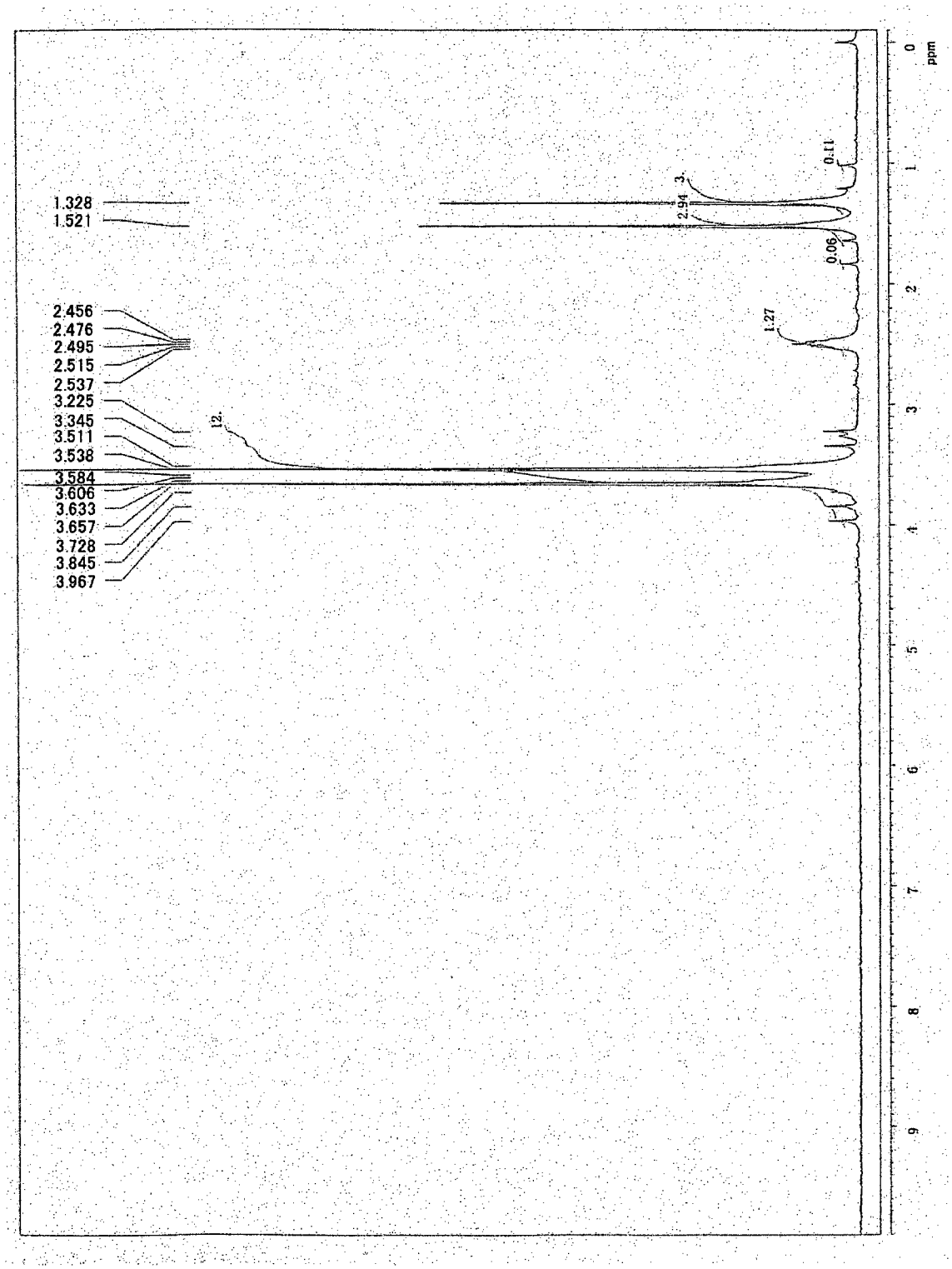
［請求項2］ 前記不揮発性の酸が硫酸又はヘテロポリ酸である、請求項１に記載されたホスホン酸の製造方法。

［請求項3］ 請求項１又は２に記載された工程（Ａ）の後に、前記一般式（２）で表されるアルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸を精製することなく、アミンを添加する工程（Ｂ）を有することを特徴とするアルキルホスホン酸アミン塩又はアラルキルホスホン酸アミン塩の製造方法。

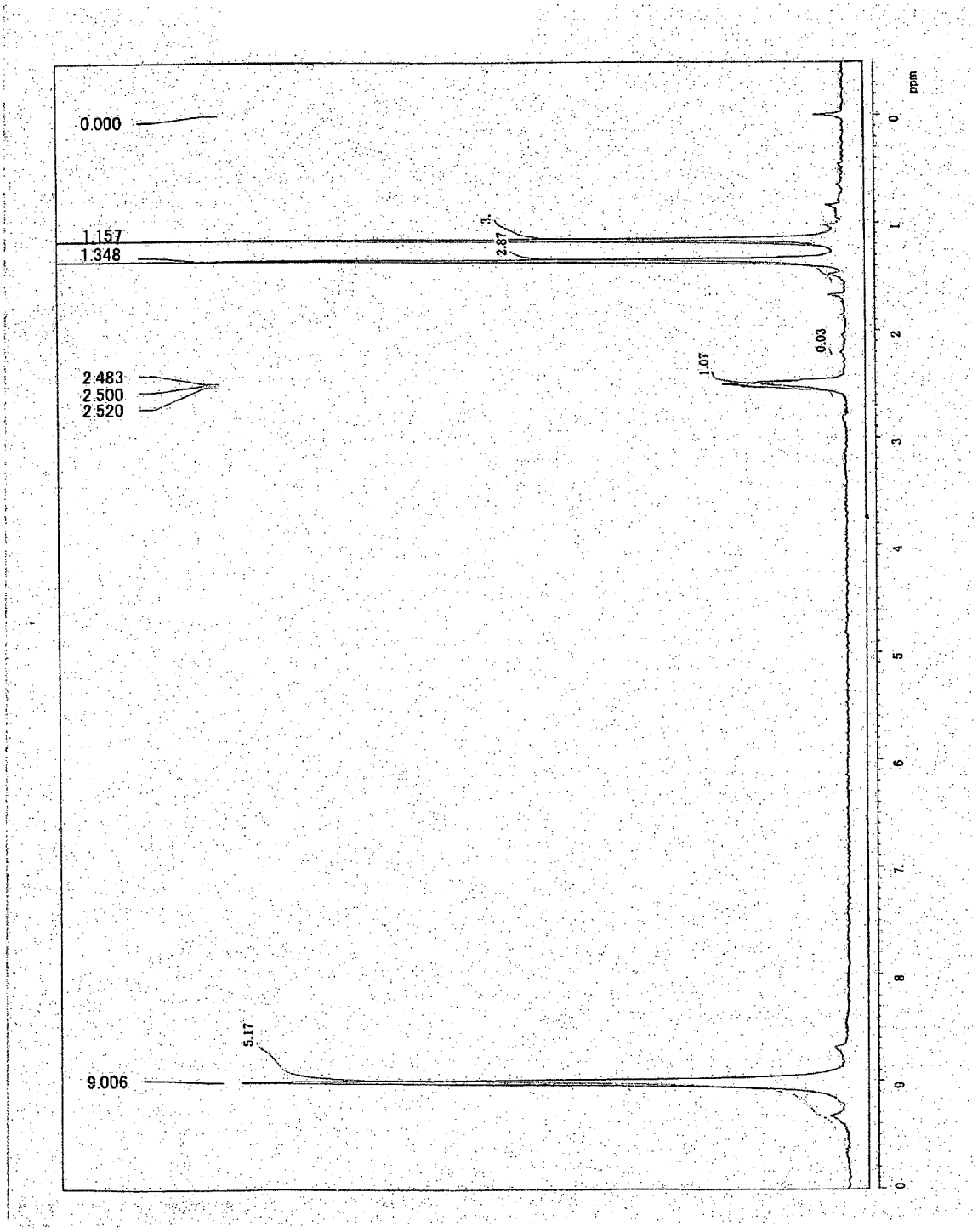
［請求項4］ 請求項１又は２に記載された工程（Ａ）の後に、前記一般式（２）で表されるアルキルホスホン酸又はアラルキルホスホン酸を精製することなく、アルカリ金属水酸化物を添加する工程（Ｃ）を有することを特徴とする、アルキルホスホン酸アルカリ金属塩又はアラルキルホスホン酸アルカリ金属塩の製造方法。

［請求項5］ 請求項４に記載された工程（Ｃ）の後に、アルカリ金属以外の金属塩化物を添加して、塩交換反応させる工程（Ｄ）を有することを特徴とする、アルキルホスホン酸金属塩又はアラルキルホスホン酸金属塩の製造方法。

【図１】


1.328
1.521
2.456
2.476
2.495
2.515
2.537
3.225
3.345
3.511
3.538
3.584
3.606
3.633
3.657
3.728
3.845
3.967
12.
3.
2.94
0.11
0.06
1.27
ppm

【図２】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/000610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07F9/38(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07F9/38, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-24214 A (Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), claims; paragraphs [0017], [0026] to [0029]; examples (Family: none)	1-5
A	US 2007/0004937 A1 (FERRO CORP.), 04 January 2007 (04.01.2007), claims; examples 1, 2 (Family: none)	1-5
A	JP 11-193292 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 21 July 1999 (21.07.1999), paragraphs [0050], [0053] to [0054]; examples & US 5880309 A & EP 855400 A1	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 April, 2012 (19.04.12)	01 May, 2012 (01.05.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/000610

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-279185 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 12 October 1999 (12.10.1999), paragraphs [0054], [0059]; examples (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０００６１０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07F9/38(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07F9/38, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2010-24214 A（大八化学工業株式会社）2010.02.04, 特許請求の範囲、段落【００１７】、【００２６】－【００２９】、実施例（ファミリーなし）	1-5
A	US 2007/0004937 A1 (FERRO CORPORATION) 2007.01.04, クレーム、EXAMPLE 1、EXAMPLE2（ファミリーなし）	1-5

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１９．０４．２０１２	０１．０５．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　３９６８
水島　英一郎
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 11-193292 A（日産化学工業株式会社）1999.07.21，段落【００５０】、【００５３】－【００５４】、実施例 & US 5880309 A & EP 855400 A1	1-5
A	JP 11-279185 A（日産化学工業株式会社）1999.10.12，段落【００５４】、【００５９】、実施例（ファミリーなし）	1-5