(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C07F 9/6518

(45) 공고일자 2003년01월24일
(11) 등록번호 10-0358923
(24) 등록일자 2002년10월16일

(21) 출원번호 10-1995-0006959
(22) 출원일자 1995년03월30일

(65) 공개번호 특1995-0032249
(43) 공개일자 1995년12월20일

(30) 우선권주장 220069 1994년03월30일 미국(US)
220339 1994년03월30일 미국(US)
399253 1995년03월06일 미국(US)
400077 1995년03월07일 미국(US)

(73) 특허권자 로디아인코포레이티드
미합중국뉴저지주08512-7500크랜버리프로스펙트플레인스로드씨엔7500

(72) 발명자 로버트엘.레이어슨
미합중국뉴저지주08512그랜버리루티스런1

(74) 대리인 박종길

심사관 : 김희진

(54) 인산염화시약및그제조방법

요약

본 발명은 121-123%의 바람직한 유효당량 폴리인산 농도를 가진 인산염화 시약 및 이러한 시약을 사용하여 낮은 인산디알킬, 인산트리알킬, 인산 및 다른 비이온(통상 잔여 알콜)성분과 조합하여 인산모노알킬함량이 높은 알킬인산염 에스테르를 분리하여 또는 현지에서 제조하는 방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규의 인산염화 시약 및 제조된 시약을 사용하여, 낮은 인산디알킬, 인산트리알킬, 인산 및 알콜출발물질과 같은 기타 비이온성분과 조합하여 높은 인산모노알킬 함량을 가지는 인산염에스테르조성물을 분리하여 또는 현지에서 제조하는 간단하고 신뢰성 있는 제조방법에 관한 것이다.

디알킬함량에 비하여 모노알킬에스테르함량이 많은 지방 알콜계 음이온인산염에스테르의 우수한 효능은 특히 화장용 및 개인위생용 세척제로 사용되는 계면활성제 에스테르에 대하여 증명된 바 있다. 이들 고인산모노알킬 계면활성제는 특히 황산알킬 또는 술폰산알킬 계면활성제에 비하여 우수한 세정성 및 낮은 피부자극성의 독특한 조합을 나타낸다. 주어진 인산알킬 혼합물에 있어서는, 인산디알킬함량이 증가할수록, 용해성, 포말성 및 세정성이 감소하고, 크라프트포인트(krafft point)가 증가한다. 인산" 모노알킬" 조성물용으로 상업적으로 바람직한 범위는 모노알킬 대 디알킬 인산염의 비가 최소한 80:20중량%로 되도록 규정되어 있다(미합중국특허 제4,139,485호). 허용가능한 효능은 70:30으로 발견되었고, 90:10 이상에서는 비교적 약간의 개선이 이루어졌다.

전형적인 인산염화 공정은 저인산디알킬, 저인산 및 저잔여 알콜함량과 함께 고인산모노알킬 혼합물을 제조하지 않는다.

한 예에 있어서, 인산과 알콜을 반응시켜서, 고인산모노알킬 및 저인산디알킬 또한 고인산의 혼합물을 제조한다. 이것은 폴리인산인 각 쇄의 " 테일엔드(tail-end)" 로부터 인산의 한 분자를 제조할 선형쇄로 구성되어 있기 때문으로 생각된다.

약 117% 폴리인산의 시료의 완전한 알콜리시스(alcoholysis)에 의하며 쇄끝으로부터 제조될 인산의 양은 23.2몰%로 되는 것으로 산출되었다. 117% 폴리인산의 등몰량의 단순알콜의 반응은 21.0-23.8% 오르소인산으로부터 제조되는 것으로 보고되었다. 반응을 종료하기 위하여는, 과잉의 알콜을 요한다(F. Clark 및 J Lyons, J. Am. Chem. Soc. 88 4401, 1966).

이론적으로 인산디알킬 오염이 없는 인산모노알킬을 제조하는 것은 피로인산으로부터 할 수 있었다, 알콜리시스는 1몰의 인산과 1몰의 인산모노알킬을 산출할 것이다.

실온 내지 65℃에서 2시간이상, 이어서 71 -72℃에서 14시간 등몰의 피로인산내의 라우릴알콜과 105% 폴리인산내의 트리폴리인산과의 반응은 약 69몰%인산, 20몰% 인산모노라우릴 및 11% 피로인산염 중간체를 함유한 크림의 매우 점성의 덩어리를 제조하였다. 피로인산염의 변환을 종료하기 위하여 실온에서 52℃까지 3시간이상 가열한 덩어리에 과잉의 알콜을 분자비가 76% 인산, 24% 인산모노라우릴, 및 단지 약간의 인산디라우릴의 용액에 가했다. 원래 105% 폴리인산조성물에 기초한 이론적 배분은 73 % 인산 및 27% 인산라우릴이었다.

알콜을 가지는 피로인산염 중간체의 비교적 낮은 반응성 때문에, 반응물증 하나는 통상 과잉으로 사용되었다. 미합중국특허 제3,235,627호에는 알콜 몰당 1.2-4.0 폴리인산의 당량비가 85-100% 인산모노알킬의 혼합물을 만들고, 또한 과잉의 폴리인산이 사용되지 않으면 큰 퍼센트의 비반응의 알콜이 남는다는 것이 개시되어 있다. 이 특허에는 또한 고레벨의 인산디알킬이 제조되기 때문에 과잉의 알콜의 사용은 바람직하지 않다는 것이 기재되어 있다.

100-115% 폴리인산의 범위에 걸쳐서, 그 데이터를 나타내는 그래프에 있어서, 구로사끼 등의 문헌(Comun. Jorn. Com Esp. Deterg. 19, 191, 1988)에는 평가된 가장 농축된 산의 화학양론 당량 약 113%가 단지 60% 알콜 변환을 생성하고, 약 95% 변환을 달성하기 위하여 2배의 몰과잉을 요하는 것으로 나타났다. 이 문헌은 고순도 인산모노알킬을 제조하기 위하여, 혼합물로부터 과잉의 인산부산물의 제거를 요한다는 것을 결론짓고 있다.

이 참고문헌에 의하여 사용된 " 폴리인산" 시약은 최소 118중량%를 가지는 본 발명의 예의 시약보다 더 낮은 유효당량 폴리인산중량%이다.

종래에 따른 제법에서 이와 같이 불가피하게 제조된 다량의 인산, 약 115% 폴리인산은 화장품, 전해용액, 에멀젼에서 그리고 합성섬유의 방적에서 특히 귀찮은 바람직하지 않은 부산물이고, 산 및 유기인산염을 분리될 수 있는 수성 및 유기층으로 구획하기 위한 많은 정제방법의 개발을 요하게 되었다.

다른 극단의 제품조성물은 인무수물, P_4O_{10} 의 사용에 의하여 제조된다. 115% 점성 액체폴리인산에 대조적으로, P_4O_{10} 는 실온에서조차 알콜과 높은 반응성을 가진 백색분말이다. 그것은 강력한 탈수제이고, 그것과 반응하는 것을 제외하고는 대부분 통상의 유기용제내에서 비교적 불용성이다. 과잉량이거나 또는 반응용액내에서 적절히 분산되지 않으면, 바람직하지 않은 부산물을 형성한다. 바람직한 조건하에서, P_4O_{10} 반응은 아직 복합시리즈의 중간체를 통하여 진행한다. 선택성을 제어하는데 따른 문제는 각 폴리인산염 중간체가 그 특유의 용해성 및 반응속도를 가진다는 사실로부터 발생한다.

외래의 물 또는 알콜의 혼합물과 같은 기타 히드록시 기능 종(種)의 존재에 있어서, 제품배분은 농축의 기능 (그것은 용해성에 관련됨), 및 각 인산염 중간체와 각 히드록시 화합물의 경쟁적인 반응속도이다. 이러한 조건은 많은 반응종이 선택적으로 소비되고, 그 상대농도가 감소하므로 반응의 과정을 통하여 변한다.

이론적으로, 인산모노알킬(MAP) 및 인산디알킬(DAP)의 등몰 혼합물은 이상적인 조건하에 형성되고, 실제로 표준 연구실조건하에서, P_4O_{10} 과 2배 화학양론적 과잉량, 즉 P_4O_{10} 당 12몰의 라우릴알콜의 반응은 약 0.509 MAP:0.485 DAP:0.007 H_3PO_4 의 몰비로 인산염의 혼합물을 제조하였다.

인산의 직접적인 에스테르화인 제3의 선택은 그 낮은 반응성 및 극성 그리고 점증의 점성인 생성혼합물로부터의 제거된 물에 실현쥘 곤란성때문에 실용적이 아니다. 최소한 120℃의 고온, 300 torr 이하의 강하된 압력, 바람직하기로는 50 torr 이하의 압력 및/또는 반응을 종료하기 위하여 사용되는 공비(共濟)용제의 사용은 역시 바람직하지 않은 인산디알킬을 생성하고, 또한 바람직하지 않은 레벨의 비반웅 인산을 남긴다(구로사끼 등, Oil Chemistry, 39(4), 259, 1990). 대기압이하가 아닌 무수물 조건 (특히 85% 오르소인산과 같이)과, 공비시약 또는 상당한 100℃몰 비등점 이상의 온도의 조합은 현저한 양의 에스테르의 제조도 얻어지지 않을 것이다.

인산디알킬 부산물을 제조하기 위하여 인무수물의 경향을 감소하기 위한 여러 시도들이 보고되었다. 초기의 작업은 최적의 경우에 P_4O_{10} 를 오르소인산염으로 완전히 변환하기 위하여 요하는 2개의 6몰의 알콜을 위한 2몰의 물의 대체는 반드시 4몰의 인산모노알킬을 제조할 것이라고 가정하였다 (산요가세이공업주식회사, 일본국 특허공보 41(1966)-14416). 전술한 바와 같이, 반응 순서는 복잡하다. 모노알킬 대 디알킬의 몰비가 94 : 6까지의 높은 것으로 보고된 바 있으나, 인무수물의 인산으로의 실질적인 변환도 또한 발생하고, 이 예에서 수분함량의 " 적당한 범위" 의 상한에서 60몰%, 일반적으로 과잉의 고레벨의 인산은 시리즈 전체를 통하여 제조되었다. 비반응 알콜함량은 보고되지 않았으나, 인용예에 있어서 화학양론 당량의 언급된 조건하에서, 그것은 등몰의 인산 마이너스 등몰의 인산의 알걸 또는 약 58몰%와 동등하도록 추정된다. 저자는 명백하게 알콜에 의한 반응으로 이어지는 인무수물에 대한 물의 첨가는 부적절한 선택이었다는 것을 언급하였다.

거의 동시에, 또 다른 예 (다이이찌공업제약주식회사, 일본국 특허공보 42(1967)-6730)에는 85% 인산 (H_3PO_4 몰당 0.960몰의 물)의 유사한 사용을 보고하였다. 그러나, 이 시도는 명백히 85% 인산이 도입된 물의 존재하에 별도로 오르소인산과 인무수물을 알콜과 반응시키는 것이다. 42-6730 예의 복제는 명백히 85% 인산이 언급된 조건하에서는 알콜과 반응하지 않는다는 것을 보여주었다. 실험중 및 종료시의 반응 혼합물의 완전한 분석은 변환이 전술한 반응기간의 끝에서 종료되지 않았으나, 상당량은 모노알킬 에스테르제품의 분리 및 특성화를 위하여 후속의 명백하게 필요한 작업공정에서 종료된다는 것을 나타냈다. 다른 생성물 또는 생성 혼합물내의 성분의 양은 보고되지 않았다. 연구실에서의 예들의 복제시에 발견된 인산모노알킬의 양은 보고된 인산모노알킬의 높은 수율보다 현저하게 낮았다.

더 근래의 연구는 더 정밀하게, 인산염 생성조성물매 대한 물 알콜 및 인무수물사이의 비율, 다시 인산모노알킬과 인산디알킬의 비의 영향을 더 정밀하게 판정하였다(구로사끼 등, Comun. Jorn. Com. Esp. Deterg, 191, 1988), 고해상도의 인-31 핵자기공명스펙트로스코피가 인 종을 계량하기 위하여 사용되었다. 가장 유리한 비율 및 방법이 되는 것으로 나타난 것 하에서도, 아직 잔여 인산함량은 총 인 종의 15몰% 이상 및 약 60몰%의 레벨의 인산모노알킬이었다. 잔여 알콜레벨은 보고되지 않았다.

옥시염화인의 사용은 그것이 선택적이 아니기 때문에 좋은 선택이 아니고, 그것은 인산염의 몰당 3몰의 염화수소를 생성하고, 그것은 고도로 부식적이고, 환경오염을 방지하기 위하여 반응기 배출로부터 제거되어야 하고, 그것은 바람직하지 않은 염화알킬 부산물을 생성한다 (미합중국특허 제4,350,645호).

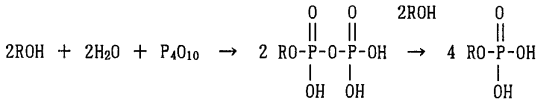
상기 인산염화 시약의 한계내에서도, 어떤 다단계 반응순서에 의하여 바람직한 중간체 생성혼합물을 얻는 것이 가능하다. 예를 들면, 다이제스트기간에 이어지는 4몰의 불포화 알콜에 1몰의 P_4O_{10} 의 첨가, 다음에 2몰의 물의 첨가 및 종료를 위해 계속된 가열은 중합가능한 비닐기를 함유하는 고인산모노알킬을 산출한다고 보고되었다 (미합중국특허 제3,686,371호).

더 복잡한 제법은 표준반응순서에 의한 인산염에스테르혼합물의 제조와, 다음에 추가의 인무수물, 알콜 및 물이 첨가되는 반응매체로서 얻어진 혼합물의 사용을 포함한다. 목적은 주제품으로서의 대칭 피로인산디알킬을 제조하기 위한 것이고, 다음에 최종단계에서 그것을 인산모노알킬로 가수분해하기 위한 것이다 (미합중국특허 제4,126,650호).

최선의 결과가 시약첨가 및 힐(heel)제조를 다단계화함으로써 얻어졌다. 즉, 초기에 형성된 별에 잔류 인무수물 및 알콜이 75-90℃의 반응온도에서 4정제수로 교대로 첨가된다. 혼합물은 다음에 2시간동안 85℃로 다이제스트되고, 물과 30% 과산화수소가 첨가되고, 반응은 80℃에서 종료되어, 80중량% 이상의 모노알킬 산 인산염을 함유하는 최종생성물을 산출한다 (적정(適定)분석).

또 다른 연구(미합중국특허 제4,350,645호)도 또한 2단계 공정을 이용하였으나 상기 2예와는 정반대로 하였다. 전술한 '371공정은 실제로 주 저자인 구로사끼에 의한 그의 1988 간행물에서 열등하다고 보고된 방법 2와 매우 유사하다 (상기 참조).

'645의 제1단계의 목적은 등몰의 물과 알콜의 혼합물을 인무수물(P_4O_{10} 몰당 각 2 몰)과 결합하여, 중간체조성물, 예를 들면 일을 제조하는 것이다 다음에, 이 모노알킬 피로인산염 털과 나머지의 2몰의 알콜과 반응시켜서,



피로인산염 중간체를 오르소인산염으로 변환한다. 인산라우릴에 대하여 실현된 최적의 생성물, 이 단순화된 2단계 공정을 위하여 약 0.821:0.081;0.099 MAP:DAP:H_3PO_4 (몰)및 0,829:0.134:0.037 (중량) (MAP:DAP 중량비 86.1:13.9)은 적정분석의 정밀도를 고려하여 다단계첨가공정에 비교되고 (미합중국특허 제4,126,650호), 단일 단계공정에 비하여 우수하다. 이 경우에, 구체적 증거가 비교예 1에 의하여 제공되었다. 85% 인산 및 P_4O_{10} 에 의한 라우릴알콜인산염화는 42-6730의 예1과 실질적으로 동일하다. 그러나, 더 완전하게 규정된 조성물은 42-6730에 보고된 " 도데실 모노인산염의 수율 : 94.7%" 와 대조적으로 66.2몫% 인산모노알킬, 18.9% 인산디알킬 및 14.9% 인산으로서 보고되었다.

상기 개요는 기본적으로 직접적 인산염화에 의한 강화된 인산모노알킬 조성물의 제조 및 이 조성물의 바람직한 특성, 특히 80:20 이상의 MAP:DAP 중량비를 가진 혼합물을 성물을 위해 존재하는 기술의 상태를 기술한다. 기타는 더 열악한 방법이라도, 중간체가 알콜기지를 인산화하기 위하여 사용된 후에 불순물 등으로 제거 및 분리되어야 하는 방해기를 가지는 다단계 공정에서 중간체의 제조를 포함하는 것이 알려져 있으나, 이 공정들은 너무 고가이므로, 대부분의 상업적 제품에는 적용할 수 없다.

본 발명은 단일 단계에서 인산염 에스테르조성물을 제조하기 위하여 분리하여 또는 현지에서 제조되어 사용될 수 있는 독특한 인산염화 약제, 및 모노알킬산 인산염 대 디알킬산 인산염의 중량비가 80:20 이상이고, 자유 인산 및 잔여 알콜의 낮은 레벨을 가지는 오염이 없는 제조방법에 관한 것이다.

최적의 인산염화 시약 조성물은 유효당량퍼센트의 폴리인산으로서 표시된 약 121-123%부터이다. 시약은 인무수물(P_4O_{10})과 인산(H_3PO_4)을 친밀혼합 및 배타반응시켜서 균일한 슬러리 또는 페이스트를 제조한다. 또는, 시약은 유기알콜(ROH)에 용해된 인산(H_3PO_4)과 인무수물(P_4O_{10})을 밀접혼합 및 배타반응시킴으로써 현지제조된다. 이 시약은 알콜매체내에서 최후로 알콜과 반음하여 본 발명의 인산염에스테르조성물을 생성한다.

본 발명의 인산염에스테르는 충분한 교반 및 온도제어로써 시약 페이스트 또는 슬러리를 유기알콜(ROH)과 접촉시켜서 시약을 알콜에 용해시키고, 반응을 종료한다.

현지의 시약공정의 다른 방법은 본 발명의 고도의 선택적 인산염화 시약이 필수적으로 비반응 온도조건하에서 유기알콜에 용해된 인산의 용액을 먼저 제조하고, 다음에 충분한 교반 및 온도제어로써 산-알콜용액으로 적절한 양의 인무수물을 밀접혼합하여, 인산염화 시약을 형성하고, 최종적으로 인산염화 반응을 종료함으로써, 단일 반응단계 인산염화 공정중에 제조되어 이용될 수 있다는 발견에 있다.

선행기술의 공정과 관련된 문제점들을 회피하는 강화된 모노알킬 인산염 에스테르 조성물을 제조하는 신규의 제조방법이 발견되었다. 인산이 방해기로서 사용되는 인무수물의 직접적 유도체인 독특한 인산염화 시약을 사용한다. 이 신규의 시약은 넓은 범위의 시간 및 온도하에서 독립하여 그리고 정량적으로 제조될 수 있고, 격리되면, 무수 상태에서 저장하기에 안정하다. 그것은 인무수물보다 더 용이하게 용해되고, 그 점성을 감소시키기 위하여 데워졌을 때 절정가능하고, 인무수물의 특성인 높은 발열의 반응 문제가 없이 알콜에 더 용이하게 첨가될 수 있다.

이 선택적 인산염화 시약은 또한 필수적으로 비반응 온도조건하에서 유기알콜에 용해된 인산의 반응용액을 먼저 제조하고, 이어서 인산염화 시약을 형성하기 위하여 충분한 교반 및 온도제어로써 반음총액에 적절한 양의 인무수물을 밀접혼합함으로써 단일 반응단계 인산염화 공정중에 제조되어 이용될 수 있다, 끝으로 독특한 시약과 알콜 사이의 인산염화 반응은 시약-알콜혼합물의 온도를 증가시킴으로써 종료될 수 있다.

명백히, 적절한 온도조건하에서, 우선적으로 무수물이 산-알콜용액에 첨가되는 것과 같이 인무수물과 인산의 -OH 기가 반응하여 인산염기 방해 인산염화 시약을 형성하고, 이 시약이 알콜에 첨가하기 전에 별도 공정으로 제조되었다면 시약이 반응되었을 같은 방식으로 알콜과 반응한다.

상업적으로 가능한 사용에 비하여, 115-117% 인산 단독으로 분리하여 또는 현지에서 제조된 이 인산염화 시약을 사용함으로써 양호한 변환율 및 낮은 잔여 알콜함량을 달성하기 위하여 알콜에 대하여 과잉의 산을 사용할 필요가 없다는 것이 발견되었다. 실제로, 화학양론적 등량의 알콜 및 인산염화 시약이 가장 바람직하다. 방해기로서 사용된 인산은 공정중에 소비되므로, 잔여량에 대하여 과잉으로 기여하지 않는다. 이어서, 잔여 인산농도는 전술한 가장 바람직한 다단계 고정에 의하여 얻어진 것과 비교할만하다.

모노알킬 대 디알킬 인산염의 중량비가 80:20 이상인 본 발명의 방법에서는, 잔여 알콜 및 인산이 각각 6중량% 이하이다.

이 신규의 인산염화 시약은 분리하여 제조되었을 때, 점성의 청정한 매트릭스내의 작고 " 보플이 있는" 백색 입자의 현탁액의 형태로 있다. 그것은 실온이상에서 교반가능하고, 따라서 펌핑가능하다. 그것은 입자크기가 대단히 크다해도, P_4O_{10} 보다 훨씬 용이하게 용해되고, P_4O_{10} 그 자체가 폴리에톡실화 알콜에 혼합될 때 봉착하는 경질의 천천히 용해되는 흑색의 덩어리를 생성하지 않는다, 사면체 P_4O_{10} 분자와 그 최초 2쇄 중간체의 링 인장에너지의 대부분이 해지되었기 때문에, 반응의 열은 일차적으로 단순 단일 쇄 또는 선형 중간체의 인-산소-인 무수를 결합의 변환으로부터 탄소-산소-인 에스테르 및 수소-산소-인산 결합으로 얻어지는 것이다. 이렇게 달성된 에너지의 단계적인 해지는 상업적 공정 스케일상에서 제어하기 대단히 용이하고, 보다 양호한 제어는 원하지 않는 부산물의 최소화가 가능하다.

일단 시약이 분리하여 제조되면, 반응물첨가의 순서는 중요하지 않다. 예를 들면, 알콜이 인산염화 시약을 함유하는 반응기에 첨가되거나 또는 인산염화 시약이 알콜에 첨가될 수 있다. 이 기술분야에서 공지된 바와 같이, P_4O_{10} 분말에 대한 알콜의 첨가는 활발하고 잠재적으로 제어불가능하고 위험한 반응을 가져올 수 있다.

현지의 공정의 알콜 매트릭스의 시약의 생성은 공정상의 또다른 제약을 가져올 수 있다. 알콜은 산 -OH기, 특히 용이하게 이용가능하고 방해되지 않은 $\overset{O}{\overset{\|}{-P}}-OH$ 기의 농도가 감소하면 경쟁적일 수 있고, 만일 알콜과만 반응되면, 더 높은 인산디알킬농도에 기여할 2쇄 인산염과 같은 반음종이 남을 수 있다. 그러므로, 알콜의 존재는 생성물조성의 감도를 원재료 순도, 특히 습기에 의한 오염에 대하여, 미묘한 변화로 확대될 수 있다.

이 독특한 인산염화 시약의 최초 조성의 상태의 표시는 알콜의 부재에서 제조된 인-31핵자기공명스펙트럼으로부터 얻어진다. 비교를 위하여, 105중량% 폴리인산내의 주성분은 피로인산 40몰%로 이어지는 인산 그 자체 50몰% 및 트리폴리인산 10몰%이다. 115중량% 폴리인산에 대한 스펙트럼은 아직 약간의 오르소인산 8몰%를 나타내고, 더 복잡한 패턴은 내부쇄 인산염기인 잔류 46몰%와 함께, 인 종의 46몰%를 산출하는, 고분자중량쇄의 말단에 대한 피로인산 및 인산염으로 이루어진다. 본 발명의 신규의 인산염화 시약의 스펙트럼은 대조적으로, 122.5중량% 인산과 등가인 조성을 위하여, 오르소인산, 11몰% 쇄말단 및 피로인산기, 및 87% 중간 및/또는 환식인산염기 및 2몰% 분지된 인산염기의 자취만을 나타낸다. 총망라한 해석은 가능한 구조들의 넓은 범위 때문에 어려울 것이나, P_4O_{10} 및 인산의 신호특성이 실질적으로 없고, 분지된 피로인산염을 위한 시그날은 최소이고, 인 종의 크기는 가장 바람직한 환식 또는 선형 무수물형태라는 것이 명백하다.

인산염화 시약이 독립하여 제조될 수 있는 공정은 2성분이 균일한 슬러리 또는 페이스트로 혼합되는 방식으로 인무수물(P_4O_{10})과 인산(H_3PO_4)을 접촉 및 배타 반응함으로써 이루어진다.

본 발명의 인산염화 시약의 조성은 중요하고, 좁은 범위내에 있다. 사용된 인산성분은 약 75-약 117% (약 54-약 85% P_4O_{10})의 농도 범위내에 있고, 기본적으로 약 85-약 115%의 범위에서 상업적으로 편리하게 이용가능하다. 인무수물은 고순도이고 반드시 무수물이다.

본 발명에 의하여 제조된 시약조성물은 분지쇄 및 한식중간체를 함유한다. 그러므로, 그들은 시약 그 자체 또는 그들이 그 사용과정중에 생성하는 중간체 알콜혼합물에서 이러한 고점성 문제로부터 영향받지 않는다. 115% 인산염화 시약조성물은 마치 115% 농도에서의 폴리인산인 것 같이 행하기 때문에, 시약은 상업적으로 이용가능한 폴리인산의 사용이 비실용적으로 되는 것인 유용한 범위, 약 117-118%의 낮은 제한으로 조성물의 연속체를 제공하도록 기대된다.

인산염화 시약 그 자체의 제조론 위한 공정의 시간이나 온도는 중요하지 않다. 시간은 P_4O_{10} 분말이 인산에 의하여 충분히 습윤되고, 혼합된 균일한 혼합물을 얻는데 요하는 최소한으로부터의 범위로 될 수 있다. 첨가의 순서는 중요하지 않고, 이용가능한 장비에 적합하게 할 수 있다.

최초온도는 주위실온에서 개시할 수 있고, 반응기 및 관련장비의 온도제어, 교반 및 펌핑능력에 의하여 지시되는 대로 약 180℃까지의 범위로 될 수 있다. 그러나, 온도가 상승되어 기간이 길어지는 것은 피하여야 한다.

인산염화 시약은 무수물상태가 저장용기에 유지되는 한 합리적 상태하에서 저장하기에 안정하다. 모든 농축된(탈수된) 인산재료와 같이, 인산염화 시약은 흡습성이고, 공기습기의 흡수는 조성의 변화를 가져올 것이다.

인산염화 에스테르화 반응에서 인산염화 시약의 사용에 대하여, 알콜이 인산염화 시약에 첨가될 수 있고, 또는 시약은 이 기술분야에서 공지된 표준 실시에 따라서, 반응기의 혼합 및 온도 제한내에서 알콜에 첨가될 수 있다, 반응을 단계적으로 할 필요는 없다. P_4O_{10} 의 등몰당 4몰의 알콜, 즉 등몰알콜-인의 적합한 화학량론적 몰비내의 유기알콜과 인산염화 시약의 단순한 조합은 모든 것을 요한다.

상기 특기한 바와 같이, 인산염화 시약과 알콜을 반응시키기 위하여 필요한 시간 및 온도는 이 분야기술자에 의하여 용

이하게 결정될 수 있고, 주로 반응기 및 관련장비의 혼합, 펌핑 및 온도제어능력의 함수이다. 초기혼합단계중에, 바람직하기로는 초기온도는 용이한 혼합 및 용해를 촉진하기에 충분이 높게, 즉 주위실온으로부터 약 80℃까지로 될 것이나, 쿡온도와 같을 수 있다. 마찬가지로, 쿡온도는 제품의 과잉의 탈색없이 합리적으로 짧은 주기시간을 얻기 위한 필요에 의하여 결정될 것이고, 전형적으로 약 75℃ - 약 100℃이다. 대표적인 반음시간은 약 3시간 - 약 12시간이다, 약 4 - 약 11시간이 바람직하나, 제품품질저하 및 색형성을 방지하는 온도에 따른다.

현지 공정의 산 - 알콜반응용액의 제조에 있어서, 첨가의 순서는 시약의 선택에 따라서 중요할 수 있다. 중요한 기준은 인산성분이 기본적으로 비반응상태하에 유기알콜에서 용해되는 것이다. 알콜에서 산의 용해를 촉진하기 위하여 열이 가해질 수 있으나, 바람직하기로는 용액의 온도는 약 65℃를 넘어서는 안 되고, 더욱 바람직하기로는 약 45℃를 넘어서는 안 되고, 바람직한 범위를 넘는 온도에서의 시간이 최소화되도록 한다. 약 105% 이하의 인산을 위하여, 이 기술분야에서 공지된 표준실시에 따라서 반 응기의 혼합 및 온도제한내에서 산이 알콜에 또는 알콜이 산에 첨가될 수 있다. 그러나, 105% 이상, 특히 약 115%의 농도에 대하여, 폴리인산의 고반응성 및 고점성 때문에 비반응상태하에서 원하는 용액을 얻는 것이 더 어렵다. 그러므로, 이 경우에는, 적절한 혼합 및 냉각으로 알콜에 폴리인산의 첨가가 바람직하다.

일반적으로, MAP:DAP비의 증가는 인산염화 시약의 조성이 인무수물이 많은 것으로부터 인산이 많은 것으로 변동할 때 발생한다. 70:30 MAP DAP비는 독립하여 제조된 125%조성물에 의하여 제조된다, 이것은 유용한 포말 및 용해성을 가지는 것으로 나타난 생성혼합물의 하한이고(미합중국특허 제5,254,691호), 점성 및 용해율과 같은 다른 공정요소들을 고려하여, 원하는 조성범위의 상한을 규정한다.

119.9% 조성에 의하여 마찬가지로 제조된 MAP:DAP비는 바람직한 범위내에 있으나, 잔여 인산 및 알콜 레벨은 모두 현저하게 증가한다 이들 경향은 115% 조성을 위하여 더 현저하다. 115% 폴리인산이 인산염화를 위하여 직접 사용되는 제어실험들은 유사한 결과를 생성하므로, 인산염화 시약조성 및 현지 또는 분리하여 제조된 시약을 위한 공정은 그 농도에서 이점을 제공하지 않는다. 폴리인산이 오르소인산 탈수에 의하여 제조된 상업적 공정의 상한은 약 117.5%이고, 긴 무수물폴리머쇄로부터 얻어지는 과잉의 높은 점성 때문이다.

이와 같이, 좁은 인산염화 시약 조성범위는 약 118% - 약 125%이고(효과적인 당량% 폴리인산으로서 표현됨), 바람직하기로는 약 119% - 124%, 그리고 가장 바람직하기로는 약 121% - 123%이다.

인산염화 시약을 제조하기 위하여 인산 및 인무수물의 적절한 양을 결정하면, 필요한 모든 것은 시약과 유기알콜이 P_4O_{10} 몰 당량, 즉 등몰 알콜 - 인당 4몰의 알콜의 적절한 화학량론적몰비에서 초기에 존재하는 것을 확보하는 것이다.

온화 과잉의 알콜은 MAP:DAP비를 현저하게 변화시키지 않으나, 최종 에스테르제품의 높은 잔여 알콜함량에 기여할 것이다. 화학량론적 당량의 알콜보다 현저히 적은 사용은 용해속도를 지연시키고, 추가의 알콜 및/또는 물의 첨가에 의하여 변환되어야 할 피로인산염 중간체의 바람직하지 않게 높은 레벨을 남긴다.

i) P_4O_{10} 첨가 전에 폴리인산에 의한 알콜 인산염화를 최소화하는 것이 바람직하고, ii) 시약형성은 발열반응이므로, 산 - 알콜용액은 인무수물의 첨가 전에 45℃ 이하로 냉각되는 것이 바람직하고, 인무수물첨가중에 약 60℃ 이하로 유지되는 것이 바람직하다. P_4O_{10} 분말에의 알콜의 첨가는 활발하고 제어불가능하고 잠재적으로 위험한 반응이기 때문에, P_4O_{10} 는 산 - 알콜용액에 첨가되어야 하고, 다른 방법은 안 된다.

다음에, 혼합된 인산염화 시약을 현지 제조한 유기알콜의 온도가 인산염화반응을 종료하기 위하여 상승된다. 인산염화 시약과 알콜을 반응시키기 위하여 요하는 시간과 온도는 이 분야의 기술자에 의하여 용이하게 결정될 수 있고, 기본적으로 반응기 및 관련장비의 혼합, 펌핑, 및 온도제어능력들의 함수이다. 반응온도는 70℃ - 110℃의 범위이다. 바람직하기로는, 반음의 온도범위는 약 75℃ - 약 100℃이고, 가장 바람직하기로는 약 79℃ - 약 90℃이다. 이 쿡온도는 제

품의 과도한 탈색없이 합리적인 짧은 반응시간을 얻기 위한 필요에 의하여 기본적으로 결정된다.

용액의 형성, 인산염화 시약의 현지형성, 및 인산염화반응은 무수물의 상태하에서 이루어지는 것이 바람직하다.

대표적 뱃치제법의 후-인무수물첨가 쿡시간은 반응온도에 따라서 약 3-12시간이다. 약 4-11시간이 온도범위에 있어서 바람직하고, 제품품질저하 및 색정성을 방지하기 위하여, 약 4-7시간이 더 바람직하다.

반응공정중에, 주잔여인산염 중간체가 비교적 비반응성 피로인산염인 점이 도달되고, 그것은 알콜과 더불어 낮은 농도이다. 조성의 낮아진 이로운 변화는 가열시간을 길게 하여 달성될 수 있기 때문에, 피로인산염의 오르소인산염으로의 변환을 종료하기 위하여 소량의 물을 첨가하는 것이 편리하다. 이 단계의 종료시에, 용액은 종래와 같이 약간 냉각되고, 과산화수소를 가하여 색을 감소시킨다. 상기 선택적인 첨가물을 위한 삽입의 양, 공급방법 및 시간은 이 분야의 기술자에게 공지되어 있고, 최소의 실험으로 결정될 수 있다.

본 발명의 인산염화 시약에 의하여 인산염화될 수 있는 유기히드록시화합물은 식 $RO\{C_nH_{2n}O\}_xH$이고, 여기서 R은 포화 또는 불포화 지방족 C_1-C_{30} 직쇄 또는 분지 탄소 쇄, 페닐, 모노-, 디- 또는 트리-치환 페닐, 페닐 C_1-C_6 알킬 및 모노-, 디- 또는 트리-치환페닐 C_1-C_6 알킬의 군에서 선택되고, 여기서 페닐치판기는 각각 합계 1-30의 탄소원자를 가지고, 여기서 각 치환은 포화 또는 불포화 직쇄 또는 분지 탄소쇄, 페닐, 알킬 페닐, 페닐 알킬, 또는 알걸 페닐 알킬기이고, 여기서 n은 2-4이고, 각 산화알킬렌유니트에 대하여 동일 또는 상이하고, 여기서 x는 0-100이다.

바람직한 알콜의 예는 라우릴, 미리스틸, 및 세틸알콜 및 그들의 에톡실레이트, 그들의 혼합물, 및 트리스티릴페놀 에톡실레이트이다.

인산염화 시약 그자체의 형성을 위한 상기 공정의 특징, 인산염화 시약의 현지형성, 및 인산임 에스테르생성혼합물을 제조하기 위한 알콜매체와의 반응은 공정이 동시에 또는 연속적으로 행하는 연속적인 공정에 적합할 것이라는 것을 시사한다. 만일 연속적인 공정의 일부분, 혼합(용해) 및 반응(글)온도가 각 영역에서의 체재시간이 더 짧아지기 때문에 더 높아질 수 있다.

본 발명에 대하여 다음의 예에 따라서 더 상세히 설명하며, 본 발명은 다음의 예에 한정되지 않는다.

예 I

인산염화 시약의 제조

실리콘유체버블러튜브(bubbler tube), 교반기, 온도계 및 스크류-이송분말첨가퍼넬을 통해 주입구, 드라이가스주입구 및 배출구에 고착된 2ℓ 플라스크에, 190.5g의 105% 인산(Rhone-Poulene Super Phos 105™)이, 첨가퍼넬에는 P_4O_{10} 가 드라이아르곤가스의 정상유동에 대해 신속하게 채워졌다. P_4O_{10} 는 액체온도 30-35℃를 유지하면서 42분에 걸쳐 연하게 교반된 산에 첨가되었다 단지 217.6g의 P_4O_{10} 만이 실제로 플라스크에 옮겨졌다. 균일하게 분산된 점성의 백색슬러리를 함유하는 플라스크는 53분에 걸쳐 100℃로 가열된 오일조(oil bath)에 침지되었다. 혼합물이 88℃의 최고온도로 도달되는 동안 추가의 10분 후에 오일조는 낮아져서 비교적 용이하게 교반되었고, 균일한 슬러리가 냉각되었다. 평균조성은 122.7% 폴리인산(88.84% P_4O_{10})으로 산출되었다.

예 2

라우릴 알콜의 인산염화

예 1의 플라스크내의 388.2g의 인산염화 시약혼합물에, 아르곤의 정상유동에 대해 911.7g의 라우릴 알콜이 신속하게

첨가되었다. 혼합물을 먼저 서서히 교반하면서 80℃로 데워지고, 온도는 혼합물이 가열되고, 고체가 분산됨에 따라서 증가되었다. 고체가용해전 후, 온도는 87℃로 증가되어, 290분동안 유지되었다. 이어서, 탈이온수(8.0g)를 첨가하여, 잔여 피로인산염 중간체를 가수분해하고, 온도가 78℃로 강온되는 동안 30분 후에 5.0g의 15% 과산화수소가 첨가되었다. 온도 및 교반은 추가의 30분동안 지속되고, 청정한 거의 무색의 용액은 70℃로 냉각되어 병에 넣었다.

프로톤핵자기공명스펙트럼으로부터 판정된 잔여 알콜함량은 1.8몰%였다. 정량적인 -31핵자기공명데이터로부터 판정된 인산면 몰비는 0.122 인산, 0.776 인산모노라우릴, 0.102 인산디라우릴이었다. 중량%로 환산하면 MAP:DAP 중량비 82.3:17.7에 대해 1,3% 비이온(잔여 알콜), 4.6% 인산, 77.5% 인산모노라우릴 및 16.7% 인산디라우릴로 되었다.

예 3-7

인산염화 시약 효능에 대한 숙성온도의 효과를 판정하기 위해 일련의 실험을 행하였고, 실험에서 시약내의 인산염화종(種)의 균질화와 평형을 위한 숙성시간 및 온도가 변화되었다. 편의상 105% 인산이 P_4O_{10} 에 첨가되었다.

따라서, 1 ℓ 플라스크가 사용되고, 분말첨가퍼넬이 압혁등화 액체첨가퍼넬로 대체된 것을 제외하면 예 1 및 2에서의 장치가 그대로 조립 및 건조되었다. 퍼넬은 110.9g의 Super Phos 105™ 폴리인산으로 채워졌고, 플라스크는 126.3g의 P_4O_{10} 으로 채워졌다. 산은 10분에 걸쳐 교반된 분말에 가하였다. 교반이 계속되고, 슬러리온도는 5분내에 55℃로 상승되게 하였다. 이어서, 오일조는 15분에 100℃로 상승되고, 온도는 숙성기간의 종료를 나타내기 위해 감온되기 전에 추가의 2시간동안 유지되었다. 슬러리는 겨우교만가능한(단지, 수rpm) 23℃로 냉각시켰다. 524.1g의 라우릴 알콜이 신속하게 첨가되었다. 혼합물은 92° (반응열)의 단순한 오버슈트를 수반하는 80℃로 가열되고, 20분내에 감온되었다. 고체가 용해된 후, 78-82℃의 온도가 5시간동안 유지되고, 3.8g의 탈이온수가 첨가되고, 82℃에서 2시간 더 경과후 청정한 액체가 약간 냉각되었고, 고형화되기 전에 병에 넣어 따뜻하게 유지되었다.

분석에서는 인산염 몰비는 0.157 인산, 0.746 인산모노라우릴 및 0.097 인산디라우릴로 되는 것으로 나타났다. 잔여 알콜(% 비이온성)은 표준이온교환수지법에 의해 2,3중량%로 판정되고, 잔류성분의 산출은 MAP:DAP 중량비 82.5:17.5로서 5.9% 인산, 75.8% 인산모노라우릴, 16.0% 인산디라우릴로 되었다.

숙성시간이 2시간 이상에서부터 0까지 변화되는 상태에서 유사한 실험들을 행하였다. 0의 경우에, 산과 P_4O_{10} 이 결합된 후에 알콜이 13분 동안 첨가되어 반응열로부터 피크 68℃까지의 온도과정 및 P_4O_{10} 분말이 젖어서 슬러리에 혼합되게 하였다. 이 실험에서 상기 특정한 예를 제외하고 모두 오일조온도는 60-220℃에서 40° 로 증분되도록 설정되었다. 표 1의 결과는 80 : 20 중량비를 초과하는 인산염 조성몰이 더이상 평가되지 않은 경질의 변색된 재료를 생성하는 극히 높은 온도(220℃)를 제외하여 평가된 모든 시간 및 온도하에서 인산염화 시약에 의해 생성된다.

예 8-10

이 예의 밸런스에 사용된 장치 및 절차는 특기한 부분을 제외하고 예 3-7에서 사용된 것과 같다. 인산염화 시약을 제조하기 위해 사용된 인산의 농도의 효과는 다음의 실험에서 판정되어 표 1에 나타내고, 표 1에는 숙성기간 및 첨가량을 변화시켰다. 그 결과는 MAP:DAP 중량비 80:20 이상으로 저레벨의 비반응알콜 및 인산과 결합된 생성물을 제조하는 인산염화 반응물을 제조하기 위해 85-115%의 인산의 전체적인 범위가 사용될 수 있음을 나타낸다.

예 11

최종의 생성혼합물에서 인산의 함량을 더욱 감소시키기 위한 시도에서 P_4O_{10} 에 대한 알콜의 높은 몰비가 평가되었다.

예 3에서 설명한 장치에서, 1ℓ 플라스크에 드라이아르곤의 정상유동하에 87.8g의 P_4O_{10} 가 채워졌고, 86,5g의 Super Phos 105™가 연하게 교반되는 분말에 35분에 걸쳐 대기온도인 23℃에서 첨가되었다. 온도는 약 60% 산이 첨가되어 20분에서 최대 60℃에 도달되었다. 상기 산의 잔류물은 습윤된 덩어리의 혼합물을 스무스한 백색의 무른물질로 변환시켰다. 점도는 온도가 대기온도로 됨에 따라서 증가되고, 따라서 교반속도는 대략 8rpm으로 감소되었다. 혼합물이 100℃(오일조) 숙성온도로 재가열됨에 따라서 점도는 예상한 바와 같이 다시 감소되었다. 22℃에서 물질은 수월하지는 않지만 아직 교반가능하였다. 28℃로 가열함에 따라서 교반효율이 현저하게 향상되었고, 42℃까지는 물질이 25rpm으로 편하게 다시 교반가능하였다. 인산염화 시약은 오일조내에서 100℃로 2시간동안 상당히 작은 변화를 가지고서 계속 교반되고, 다음에 냉각되었다.

36℃의 인산염화 시약(오일조 50℃)에 대해 496.2g의 라우릴 알콜이 약 2분에 첨가되었다. 이것은 알콜 대 P_4O_{10} 으로 표시되는 전체의 인의 몰비가 4.75 : 1.00 (인몰당 1.19몰 알콜)로 주어졌다. 용이하게 교반되는 혼합물의 용액온도는 오버슈트 없이 15분내에 50℃ 오일조 온도로 감온되었고, 따라서 온도 및 교반이 9시간동안 지속되어 80℃로 데워졌다. 탈이온수(3.5g)가 첨가되고, 추가의 2시간동안 80-82℃로 유지되고, 혼합물이 냉각되고, 이어서 고형화되기 전에 병에 넣었다.

인산염 몰비는 0,116 인산, 0.783 인산모노라우릴 및 0.101 인산디라우릴이었다. %-비이온성으로 판정되는 잔여 알콜은 MAP:DAP비가 82.5:17.5에 대하여 인산염의 중량%가 3.6% 인산, 65.7% 인산모노라우릴, 13.9% 인산디라우릴이 되도록 산출되는 상태에서 16.8%이었다. 그러므로, 인산이 약간 감소되고, MAP:DAP비는 영향을 받지 않고, 과잉의 알콜은 비이온성 희석제로서 잔존됨을 알 수 있다.

예 12-16

예 12-16을 포함하는 표 1의 결과는 임계변수가 인산염화 시약 그 자체의 조성임을 나타낸다. 이 실험에서 시약은 인무수물에 Super Phos 105™을 첨가함에 의해 제조 되었다.

평가된 범위는 원하는 에스테르조성물을 생성하기 위해 필요한 상당히 좁은 범위를 정의하게 된다. 농도의 상한은 또한 시약전이의 기준치로부터 실시한계에 근사하게 된다. 예 11에서 122.5%의 조성의 단순함과 편리함에 대해, 예 13의 125% 인산염화 시약의 점도는 높으므로, 숙성기간중 실험장치의 한계 이내에서 양호한 교반을 유지하기 위해 140°의 오일조온도를 요하였다. 인산염화 시약의 용해속도도 또한 현저하게 느리게 되었다. 127% 인산염화 시약조성은 스무스한 균일한 혼합물로 흔합되지 않고, 효과적으로 교반되지 않지만 교반기 블레이드에 의해 이동가능한 습윤된 덩어리로 응결되었다. 100℃의 오일조 경화온도가 적용되었지만, 높은 P_4O_{10} 함유 시약에 대해 약간의 변화만을 주었다.

시약의 저레벨, 즉 119.9% 및 115.1%로 제조되어 번잡함없이 사용되었다.

결과는 예상한 대로 조성이 인무수물이 많은 것으로부터 인산이 많은 것으로 변화됨에 따라서 MAP:DAP비가 증가됨을 나타낸다. 125%의 조성에 의해 제조되는 70:30의 MAP:DAP비는 제품혼합물의 하한을 나타내고, 유용한 포말화 및 용해특성(모리 등, 미합중국특허 제5,254,691호, 1993년 10월 19일)을 가지고, 점도 및 용해도 등의 다른 공정 인자를 고려하여, 또한 원하는 조성범위의 상한을 결정하게 된다. 127%조성에 대한 결과는 원하는 조성범위를 벗어나게 됨을 나타낸다.

119.9%조성에 의해 제조되는 MAP:DAP비는 앞의 예들에 설정되는 바람직한 범위이지만, 잔여 인산 및 알콜의 레벨은 모두 현저하게 증가된다, 이러한 경향은 115% 조성(예 15)에서 더 현저하다. 115% 폴리인산이 인산염화에 직접 사용되는 제어실험(예 16)에서는 인산염화-시약 조성 및 공정이 그 농도에서 어떠한 이점도 제공하지 않음을 나타내는 유사한 결과가 얻어졌다. 폴리인산이 오르소인산 탈수에 의해 생성되는 상업적인 공정의 상한은 긴 무수물 폴리머쇄로부터 얻어지는 과도하게 높은 점도 때문에 약 117.5%이다. 본 발명의 보다 높은 강도의 인산염화 시약의 낮은 점도는 상업적인 공정에서 대단히 용이하게 조정된다 인산염화 시약은 115% 농도로 인산으로 되도록 행하기 때문에, 상업적으로 유용한 폴리인산의 사용이 불가능하게 되는 그 실용적인 하한이 약 117-118%로 되는 조성물의 연속체를 제공

하는 것을 기대할 수 있다.

다음의 2가지 예는 신규의 인산염화 시약이 인산성분의 알콜용액과 인무수물과의 처리에 의해 현지 제조될 수 있음을 나타낸다.

예 17 인산라우릴

예 1에서와 같이 장치된 미리 건조된 12ℓ 플라스크에, 아르곤의 정상유동에 대해 7897.5g의 라우릴 알콜(n-도데카놀)로 채워졌다. 용액온도는 따뜻하게 가열한 맨틀에서 28℃로 평형되었다 첨가 퍼넬은 교반된 알콜에 첨가되는 2261.1g의 115% 폴리인산으로채워졌다. 초기에는 연한 열을 가하여 동결 및 급속한용해를 방지하였다. 최고온도는 42℃이었다.

퍼넬은 2개의 표준 테이퍼글래스조인트와 고무호스를 통해 반응플라스크에 접속된 1132.2g의 인무수물을 포함하는 1ℓ 플라스크로 신속히 대체하였다. 대기중 습기는 작동중에 드라이아르곤의 정상 유동에 의해 제거되었다.

용액은 32℃로 냉각되고, 이어서 55° 로 온도가 상승되는 동안 70분에 걸쳐서 신속교반에 의해 인무수물이 첨가되고, 후속의 40분에 걸쳐 59° 로 조정되도록 점진적으로 연속으로 증가시켰다. 2.5g의 플라스크 잔여물에 대한 보정을 위해 예정된 충전보다 약간 과잉으로 1129.7g의 충전물이 제공되고, 따라서 추가의 4.0g의 115% 인산 및 26.5g의 라우릴 알콜이 첨가되었다. 최종의 시약 충전물은 42.52몰의 라우릴 알콜, 폴리인산으로부터의 26.58몰의 인 및 3.98몰의 인무수물(15.92몰의 인)이었다. 평균 인산염화 시약의 조성은 인산을 표시하는 122.7%이고, 알콜 대 인의 몰비는 1.0006 : 1.0000이었다.

슬러리는 82℃로 가열되어, 11시간동안 85± 3℃로 유지되었다. 이어서, 얻어진 엷은 황색의 청정한 용액은 65℃로 냉각되고, 23.3g의 35% 과산화수소를 첨가하여, 무색투명한 액체를 생성하고, 그 액체는 따뜻한 상태로 병에 넣었다. 종래의 습식 및 인-31 핵자기공명스펙트로스코피법에 의한 분석은 인산염 몰비가 0.126 인산, 0,786 인산모노라우릴 및 0.088 인산디라우릴로 됨을 나타냈다 중량% 비이온은 0.4이었고, 인산 및 인산염은 각각 4.7%, 80.2% 및 14.7%이고, MAP:DAP 중량비 84.5:15.5를 었다.

예 18 인산라우릴

예 17과 동일한 방식으로, 12ℓ 플라스크에 6996.5(37.547몰)의 라우릴 알콜이 채워졌다. 115% 폴리인산이 첨가퍼널에서 적외선 가열램프에 의해 데워져서, 그 점도를 낮추어, 그 첨가시간을 단축하였다. 용액은 2003.1g (23.508몰의 인)의 폴리인산의 첨가 후 30분내에 최고 62℃에 도달되었고, 그 용액은 청정하게 되었고, 31℃로 신속하게 냉각되었다. 온도가 56℃에 도달되는 195분에 걸쳐 인무수물이 첨가되고, 차이에 의한 전체 충전물은 1004.8s (3.5395몰; 14.158몰의 인)이었다 알콜 대 인의 몰비는 0.9968 : 1.0000이었다. 인산염화 시약의 산출된 평균조성은 122.7% H_3PO_4 이었다.

용이하게 교반되는 슬러리는 81±1℃로 가열되고, 7시간동안 유지되고, 하루밤 동안 냉각되었다. 백색의 고체는 약 51℃로 재용해되어 80℃로 가열되고, 31.0g의 탈이온수가 첨가되었다. 80℃에서 2시간 후 청정한 엷은 황색용액은 63℃로 냉각되어, 20.0g의 35% 과산화수소로 표백되었다. 용액은 결정이 약 61℃에서 동결되기 시작하기 때문에 전이를 위해 가열되었다.

비이온성 성분은 단지 0.8중량%이었다, 인산염 몰비는 0.119 인산, 0,794 인산모노라우릴, 0.087 인산디라우릴이었다. 중량조성은 각각 MAP:DAP비 84.8:15.2로서 4.4%, so.4% 및 14.4%이었다.

비교예1, 2단계 공정:

라우릴 알콜과 폴리인산의 반응

인무수물 첨가의 전에

예 1과 유사하게 장치된 1ℓ 플라스크에, 81.1g의 105% 인산(0.430몰 인산, 0.179몰 피로인산 및 0.027몰 트리폴리인산) 및 37.08의 도데실(라우릴) 알콜(0.20몰)이 실온에서 결합되었다. 교반된 용액의 온도는 10분에 35℃의 최대치로 상승되었다. 이어서, 물질은 72 ° 로 가열되어 14시간동안 유지되었다. 점성의 크림의 물질의 31P NMR분석에 의한 인산염 조성은 0,600몰 인산, 0.179몰 인산모노라우릴, 0.045몰 피로인산이고, 폴리인산 성분의 실질적인 변환 및 인산디알킬이 없는 것을 실증하였다.

98.0g의 상기 혼합물에 302.6g의 라우릴 알콜(1.624몰)이 첨가되고, 용액은 52℃로 가열되어, 인산염 혼합물 힐(heel)을 용해시켰다. 이어서, 인산과 인산알콜을 함유하는 용액은 30℃로 냉각되고, 거의 동일한 부분에 25분 간격으로 74.9g의 인무수물이 첨가되었다. 온도는 첨가의 종료 후 10분동안 41℃로부터 61℃의 최대치로 상승되었다. 이어서, 용액은 80℃로 가열되어, 18시간동안 유지되고, 2.4g의 탈이온수가 첨가되고, 혼합물은 2시간동안 80℃로 교반되어, 60℃로 냉각되고, 병에 넣었다.

충전된 전.체의 원료는 1.788몰 라우릴 알콜(힐에서 0.164몰, 단계 2에서 1.624), 0.719몰 인(105% 폴리인산으로서) 및 0.264몰 인무수물(1.055몰 인)이었다. 산출된 인산염화 시약 평균조성은 122,7% 폴리인산이고, 알콜 대 인의 몰비는 1.008 : 1.000이었다. 생성물 인산염 몰비는 0.146 인산, 0.730 인산모노라우릴 및 0.124 인산디라우릴이였다. 중량 조성은 MAP:DAP비 78.3:21.7로서 1.0% 비이온, 5.4% 인산, 73.3% 인산라우릴 및 20.3% 인산디라우릴이었다. 이 조성은 원하는 인산모노알킬조성에 대해 최소로 고려되는 80:20비 이하이고, 제1 단계에서 생성된 인산라우릴의 양이 전체의 알콜과 인산염화 시약 충전물의 약 10%만이 소비되고, 인산디알킬 공동생성물이 포함되지 않는다해도, 본 발명의 공정변형에 의해 얻어진 85:15비보다 훨씬 낮다.

본 발명의 공정은 인무수물과 알콜 사이의 직접 반응을 최소화하기 위해 조절된 낮은 온도조건하에서 인무수물이 전혀 포함되지 않은 미합중국특허 제4,350,645호의 비교예 1에 비하여 확실히 우수하다. 그 반음의 높은 정도의 인산디알킬 특성은 전체의 시약 비가 인산염화 시약에 대한 등가의 122.5% 물리인산의 평균조성이고, 알콜 대 인의 몰비가 1.00:1.00이라해도 0.149 인산, 0.662 인산모노라우릴 및 0.189 인산디라우릴(MAP:DAP의 몰중량비의 변환은 68,2:31.8을 나타냄)인 최종생성물 몰조성에 반영된다.

비교예 2-3

다음의 실험은 일본국 특허공보 42-6730을 참조하여 행하였다.

42-6730의 예 1과의 비교

본 발명의 예 1에서와 같이 장치된 500ml 플라스크에 아르곤가스의 정상 유동에 대해 186.31g의 도데실 알콜이 채워졌다. 23.4og의 85% 인산이 42-44℃로 유지되는 온도에서 11분에 걸쳐 교반되고, 미리 가열된 알콜에 첨가되었다. 용액온도는 그대로 7분에 걸쳐 38℃로 감온되고, 계속 교반되면서 2시간동안 35-38℃로 유지되었다. 액체 첨가퍼널

은 인무수물을 수용한 기밀의 스크류이송의 압력등화 분말첨가퍼넬로 대체되고, 온도를 38-39℃로 유지하기 위해 13 1분 간격의 교반 및 간헐적인 냉각에 의해 56.72g이 첨가되었다. 용액온도는 35분에 60℃로 상승되어 3시간 후첨가쿡 기간의 대부분 동안 63-64℃로 유지되었다. 용액은 4분동안 58℃로 냉각되고, 그 동안 22.18g의 시료를 채취하였다.

이어서, 총액은 224.54g의 무수에탄올로 희석되고, 무수에탄올의 5회 세정이 행해진 3000 ml 플라스크에 정량적으로 옮겨지고, 전체의 에탄올 희석중량은 1215.23g이었다. 용액은 42-6730호의 본문에 설명된 절차에 따라 환류하였다. 용액의 일부는 제거되고, 에탄올은 진공하에 제거되었다.

정량적인 C-13 핵자기공명에 의한 42-6730호에 청구된 공정의 종료 후에 수행되는 제1 샘플의 분석은 잔여 알콜과 결합된 인산알킬 알파-탄소 시그날간의 구성비가 7.3 : 92.7임을 나타내고, 이들 기의 전체적인 정수는 말단 메틸기에 대한 값과 일치하고, 각각 내부 메틸렌 시그날을 결정하였다. P-31 핵자기공명스펙트럼은 혼합물이 여전히 13.8몰% 피로인산 중간체를 포함하는 혼합물임을 나타냈다. 7.3몰% 비반응 알콜 및 13,8몰% 잔여 피로인산열의 점에서, 다른 반응없이 일본국 특허공보 42-6730에 의해 보고된 바와 같이 인산모노도레실의 94.7%의 수율을 달성하는 것은 불가능하다.

에탄올 제조 후 농축된 혼합물의 분석은 피로인산염 중간체의 양이 알킬과 비알킬화기 사이의 대략 균일한 스플리트로서 약 6.8몰%로 감소된 것을 나타냈다. 모노알킬 및 디알킬 오천소인산염 시그날영역은 모두 오버래핑시그날을 포함하고, 에틸 뿐만 아니라 도데실 치환 인산염의 형성을 나타내고, 즉 약간의 인산디알킬은 에틸과 도레실기를 포함할 수 있고, 인산모노에틸이 생성되었다.

C-13 스펙트럼은 유사하게 인산도레실 시그날에 대해 약 12:88몰비로 인산에틸 종의 형성을 확인하였다. 소비된 피로인산염 부분과의 반응으로부터 기대되는 약 2배의 이 비는 12.3%까지 잔여 도데실 알콜에서 관측된 5몰% 증가에 의해 설명되었다. 분명히 적은 양의 트랜스에스테르화가 발생되었다.

별도의 실험에서 제1 " 반응" 기간 후(즉, 오르소인산이 존재할 때만) 도데실 알콜-85% 인산용액내에 인산알킬이 없는 것이 확인되었다. 추가로 에탄올 용해 생성물로부터 침전된 생성물의 분리에 의해 정제된 생성혼합물의 2부분이 분석되었다. 필터케일의 P-31 스펙트럼은 8.6% 인산, 53.5% 인산모노알킬 및 37.9% 인산디알킬의 몰비를 나타냈다. 여과액으로부터 에탄올의 증발에 의해 얻어진 고체는 15.5% 인산, 77.5% 인산모노알킬, 7.0% 인산디알킬이었다. 그러므로, 효율적인 분리는 정제단계에서 달성되지 않고, 인산모노도데실이 필터케일내에서 제거되고, 인산디도데실이 에탄올 용액내에 이송되었다.

42-6730의 예 2와의 비교

상기 비교예에서와 같이 장치된 500ml의 플라스크에, 195.06g의 2-에틸헥실알콜을 아르곤하에 첨가하였다, 액체를 70℃로 데우고, 85%의 인산의 첨가를 개시하였다. 18분 후, 합계 28.88g에 대해 73℃로 상승된 온도에서 첨가를 중지하였다. 12분 및 77분 후 10.09g 및 9.74g의 시료를 채취하고, 온도를 72-73℃로 유지하였다. P-31 NMR 스펙트럼은 양 경우에 인산만이 존재하고, 에스테르를 형성하는 알콜과의 반응은 일어나지 않는다는 것을 확인하였다.

용액을 41℃로 냉각하고, 시료로서 채취된 덩어리를 중화하고, 96.738의 인무수물을 47℃의 온도로 점차 상승시키면서 98분의 기간에 걸쳐 첨가했다. 42-6730의 예에서 설명한 바와 같이, 30분동안 " 동일온도" 에서 반응을 계속한다(실제로, 온도는 48℃까지 상승한다). 혼합물은 잔류하는 인무수물의 약간의 덩어리를 가진 안개상태이지만, 분석을 위해 25.55g을 채취한다. 오르소인산염(약-1ppm) 대 피로인산염(약-13ppm) 대 고폴리인산염(약-27ppm)부분의 시그날의 몰비는 한계련환을 나타내는 23.7:64.7:11.6이었다. 그러므로, 용액을 다음의 시간에 걸쳐 70℃로 가열하여 70-79℃에서 제2의 30분의 반응기간을 개시하고, " 동일온도" 는 인산 " 반응" 기간에 대하여 사용된 것과 같은 것을

의미하는 것으로 한다. 이 기간 후 새로운 25.87g의 시료혼합물의 분석결과는 오르소인산염, 피로인산염 및 폴리인산염 부분에서 시그날간의 비가 40.4;55.4:4.2로 여전히 매우 불완전한 변환으로 나타났다.

잔류용액을 230.60g의 무수에탄올로 희석하고, 합계 1251.03g의 희석액에 대하여 신규의 에탄올의 3배의 체적을 가진 2000ml 플라스크에서 세정한다. 다음에, 용액을 가열하여 환류시키고, 20분동안 가열을 계속하고, 다음에 용액을 오일조에서 그대로 냉각하여 시료로 한다. 청정한 용액을 +10℃로 냉각하고, 결정형성을 위해 주기적으로 점검한다. 7일에 걸쳐서 아무 것도 발견하지 못하였으므로, 작업을 중지하였다.

농축 후 최종시료의 P-31 스펙트럼결과는 오르소인산염에 대해 32.0 : 68.0의 몰비로 상당한 비율의 피로인산염 중간체를 여전히 함유하고 있는 것으로 나타났다. 피로인산염 6-시그날패턴은 단지 중요한 변화에 있어서 일부의 피로인산염을 오르소인산염으로 변환시키는 에탄올처리의 전에 취한 시료로부터 발견한 것과 기본적으로 동일하다. 2개의 오르소인산염 에스테르피크(모노 및 디알킬)의 현재 모두는 에틸 뿐만 아니라 각 생성물에 2-에틸헥실기가 존재함을 나타내는 작은 사이드피크를 가지고 있다.

C-13 NMR 스펙트럼으로 에틸치환 뿐만 아니라 2-에틸헥실 치환 모노- 및 디알킬 인산염의 형성을 확인했다. 에틸대 2-에틸헥실 인산염기의 몰비는 21:79였다.

각 종의 인종의 양은 에틸 및 2-에틸헥실 시그날의 중첩 때문에 최종스펙트럼으로부터 산출하기 어렵지만, 프리-에탄올처리혼합물로부터 생성되는 최종조성물의 추정량은 만일 피로 및 트리폴리인산염 중간체가 2-에틸헥실 알콜과의 반응에 의해서만 오르소인산염으로 변환되고, 현저한 트란스에스테르화 반응이 일어나지 않는다고 하는 합리적인 가설을 세우면 산출할 수 있다. (이 예에 있어서, 이와 같은 완전변환은 인산염화시약이 과잉이기 때문에 일어나지 않을 것이다.) 이렇게 개산된 조성물의 몰%는 12.6%의 인산, 63.9%의 모노(2-에틸헥실)인산염 및 23.6%의 디(2-에틸헥실)인산염이다. 정규화 중량%의 변환(잔여 알콜이 존재하면 값은 낮아질 것임)은 5.5중량%의 인산, 60.3중량%의 모노-(2-에틸헥실)인산염 및 34.2중량%의 디(2-에틸헥실)인산염이다. 산출된 MAP:DAP중량비는 63.9:36.1이다.

다음의 특허청구의 범위의 과정이 알콜 또는 인 시약의 오르소인산염으로의 변환을 종결하기에는 충분하지 않다는 것을 상기 데이터는 나타낸다. 인산알킬의 형성은 85%인산과 알콜과의 제1단계 반음에서는 생기지 않고, 인무수물의 첨가 후 반응의 종료를 위해서는 대과잉의 에탄올에의 용해 및 또 다른 추가의 미정의된 가열기간에 있어서 변환을 종료하기 위하며 포함하는 작업과정을 요한다.

양 예에 있어서, 에탄올과의 제2단계 반응 전후에 생성된 제품혼합물은 이러한 고레벨의 잔여 출발알콜, 잔여 인산 및/또는 인산디알킬을 함유하고, 보고된 인산모노알킬의 94.7 및 90.2%의 수율은 처리중 어떤 기간에도 존재하지 않았다.

끝으로, 42-6730의 예에서 설명한 91.4-126.8% 범위의 상한에 가까운 125.9중량% 폴리인산과 등가의 인산염화 시약조성물을 사용하는 제2의 예는 여기에 정의한 125% 최대 사용농도를 벗어나고, 예상했던 바와 같이 기능적으로 그러나 실행에 있어서 겨우 허용가능하게 정의된 70:30 모노알킬 디알킬 인산염보다 낮은 중량비를 나타내고(첨부 표 1에서 예 12 및 13 참조), 본 발명에서 생성된 바람직한 80:20비보다 확실히 낮다.

표 1. 인산염화 시약 조성, 조건 및 생성물 조성

예 번 호	조 성 (Wt. % H_3PO_4)	숙성기간 분 @ T(℃)	알콜:P_4O_{10} 몰 비	첨가 모드[a]	개시 H_3PO_4 농도.(WT. %)	인산염 몰비[b] PA	MAP	DAP	생성물 조성[b](WT. %) N.I.	PA	MAP	DAP	MAP:DAP (WT.:WT.)
1 & 2	122.7	10 100°	4.028	P-L	105	0.122	0.776	0.102	1.3	4.6	77.5	16.7	82.3:17.7
3	122.9	60 60°	3.999	L-P	105	0.126	0.764	0.109	1.9	4.6	75.8	17.7	81.1:18.9
4	122.7	120 100°	4.000	L-P	105	0.157	0.746	0.097	2.3	5.9	75.8	16.0	82.5:17.5
5	122.5	130 140°	4.000	L-P	105	0.142	0.787	0.072	2.0	5.3	80.7	12.0	87.1:12.9
6	122.8	120 180°	3.985	L-P	105	0.159	0.758	0.083	3.2	6.0	77.0	13.8	84.8:15.2
7	122.5	없음	3.979	P-L	105	0.137	0.763	0.099	1.2	5.1	77.3	16.3	82.6:17.4
8	122.3	60 100°	4.040	P-L	85	0.139	0.769	0.092	1.6	5.1	78.0	15.3	83.6:16.4
9	122.6	70 100°	4.010	P-L	100	0.139	0.769	0.092	2.2	5.1	77.5	15.2	83.6:16.4
10	122.7	120 100°	3.999	L-P	115	0.123	0.769	0.108	1.2	4.6	77.7	17.8	81.4:18.6
11	122.6	190 100°	4.748	L-P	105	0.116	0.783	0.101	16.8	3.6	65.7	13.9	82.5:17.5
12	127.1	120 100°	3.991	L-P	105	0.249	0.532	0.220	2.7	9.1	52.7	35.5	59.7:40.3
13	125.0	110 140°	3.999	L-P	105	0.174	0.652	0.175	1.0	6.3	64.5	28.2	69.6:30.4
14	119.9	120 140°	3.998	L-P	105	0.185	0.741	0.074	5.0	7.0	75.7	12.4	86.0:14.0
15	115.1	120 100°	3.994	L-P	105	0.302	0.671	0.028	15.1	11.4	68.9	4.6	93.7:6.3
16	115.0	- -	3.998	-	115	0.282	0.689	0.029	14.8	10.5	69.9	4.8	93.6:6.4

a. P-L은 분말(P_4O_{10})을 액체(H_3PO_4)에 첨가하는 것을 나타내고, L-P는 액체를 분말에 첨가하는 것을 나타냄.

b. 인산(PA), 인산모노알킬(MAP), 인산디알킬(DAP) 및 비이온(N.I.)

(57) 청구의 범위

청구항 1.

유효량의 인무수물과 75중량% - 117중량%의 폴리인산(54중량% - 85중량% P_4O_{10})을 밀접혼합 및 배타반응시켜서 118중량% - 125중량%의 유효당량 폴리인산을 가진 균일한 슬러리 또는 페이스트를 생성하여 제조되는 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 폴리인산의 유효당량은 121중량% - 123중량%인 조성물.

청구항 3.

a) 식 $RO\{C_nH_{2n}O\}_xH$의 최소한 하나의 알콜로서, 여기서 R은 포화 또는 불포화 지방족 C_1-C_{30} 직쇄 또는 분지 탄소쇄, 페닐, 모노-, 디- 또는 트리-치환페닐, 페닐 C_1-C_6 알킬 및 모노-, 디- 또는 트리-치환페닐 C_1-C_6 알킬로 이루어진 군에서 선택되고, 여기서 페닐치환기는 각각 합계 1-30의 탄소원자를 가지고, 여기서 각 치환은 포화 또는 불포화 직쇄 또는 분지 탄소쇄, 페닐, 알킬 페닐, 페닐 알킬, 또는 알킬 페닐 알킬기이고, 여기서 n은 2-4이고, 각 산화알킬렌 유니트에 대하여 동일 또는 상이하고, 여기서 x는 0-100인 알콜과,

b) 유효량의 인무수물과 75중량% - 117중량%의 인산을 밀접혼합하여 제조되고, 118중량% - 125중량%의 유효당량 폴리인산을 가지는 슬러리 또는 페이스트 시약조성물을

반응시켜서 이루어지며, 모노알킬 대 디알킬 인산염의 중량비가 80:20 이상이고, 잔여 알콜 및 인산이 각각 6중량% 이하인 모노알킬 인산에스테르 조성물의 제조방법.

청구항 4.

A) 다음이 물질의 혼합 및 용해를 위하여, 주위의 실온 내지 80℃ 또는 극한의 쿡온도에서 밀접혼합하고,

a) 식 $RO\{C_nH_{2n}O\}_xH$의 최소한 하나의 알콜로서, 여기서 R은 포화 또는 불포화 지방족 C_1-C_{30} 직쇄 또는 분지 탄소쇄, 페닐, 모노-, 디- 또는 트리-치환페닐, 페닐 C_1-C_6 알킬 및 모노-, 디- 또는 트리-치환페닐 C_1-C_6 알킬의 군에서 선택되고, 여기서 페닐치환기는 각각 합계 1-30의 탄소원자를 가지고, 여기서 각 치환은 포화 또는 불포화 직쇄 또는 분지 탄소쇄, 페닐, 알킬 페닐, 페닐 알킬, 또는 알킬 페닐 알킬기이고, 여기서 n은 2-4이고, 각 산화알킬렌유니트에 대하여 동일 또는 상이하고, 여기서 x는 0-100인 알콜과,

b) 유효량의 인무수물과 75중량%-117중량%의 인산을 밀접혼합 및 배타 반응하여 제조되고, 118중량% -125중량%의 유효당량 폴리인산을 가지는 슬러리 또는 페이스트 시약조성물이고,

B) 상기 혼합물을 75℃-100℃에서 3-12시간의 반응시간동안 반응시키는 단계를 포함하며,

모노알킬 대 디알킬 인산염의 중량비가 80:20이상이고, 잔여 알콜 및 인산은 각각 6중량%이하인 모노알킬 인산에스테르 조성물의 제조방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, i) 알콜은 라우릴알콜이고, ii) 시약조성물의 유효당량 폴리인산은 121중량% -123중량%인 모노알킬 인산에스테르 조성물의 제조방법.

청구항 6.

모노알킬 대 디알킬 인산염의 중량비는 80:20이상이고, 잔여 알콜 및 인산은 각각 6중량%이하인 모노알킬 인산에스테르 조성물의 제조방법에 있어서,

A) 인산-알콜 반응물용액을 다음과 같이 하여 제조하고,

i) a) 75중량% -117중량%의 인산을

b) 식 $RO\{C_nH_{2n}O\}_xH$의 최소한 하나의 알콜매체로서, 여기서 R은 포화 또는 불포화 지방족 C_1-C_{30} 직쇄 또는 분지 탄소쇄, 페닐, 모노-, 디- 또는 트리-치환페닐, 페닐 C_1-C_6 알킬 및 모노-, 디- 또는 트리-치환페닐 C_1-C_6 알킬로 이루어진 군에서 선택되고, 여기서 페닐치환기는 각각 합계 1-30의 탄소원자를 가지고, 여기서 각 치환은 포화 또는 불포화 직쇄 또는 분지 탄소쇄, 페닐, 알킬 페닐, 페닐 알킬, 또는 알킬 페닐 알킬기이고, 여기서 n은 2-4이고, 각 산화알킬렌유니트에 대하여 동일 또는 상이하고, 여기서 x는 0-100이고, 필수적으로 비반응온도 조건하의 알콜에

용해하고,

B) i) 상기 반응물용액에서 밀접혼합하고,

ii) 상기 반응물용액내의 인산과 화학양론적 유효량의 인무수물을 반응시켜서 118중량%-125중량%의 유효당량 폴리인산을 가진 인산화 시약을 제자리 제조하고,

C) 제조된 인산염차 시약과 알콜매체를 75℃-100℃에서 3-12시간의 반응시간동안 반응시키는

단계를 포함하는 모노알킬 인산에스테르 조성물의 제조방법.

청구항 7.

제6항에 있어서,

i) 인산이 알콜에 용해되는 온도가 65℃를 넘지 않고,

ii) 인무수물과 인산을 알콜매체에서 혼합하여 반응시키는 온도는 60℃를 넘지 않는 모노알킬 인산에스테르 조성물의 제조방법.