

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01B 25/24

C07F 9/09

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95104350.1

[45]授权公告日 2000 年 11 月 1 日

[11]授权公告号 CN 1057975C

[22]申请日 1995.3.30 [24]颁证日 2000.8.12

[21]申请号 95104350.1

[30]优先权

[32]1994.3.30 [33]US [31]220,069

[32]1994.3.30 [33]US [31]220,339

[32]1995.3.6 [33]US [31]399,253

[32]1995.3.7 [33]US [31]400,077

[73]专利权人 罗狄亚公司

地址 美国新泽西

[72]发明人 R·L·赖尔逊

[56]参考文献

DE3520053 1985.12.19 CO7F9/02

EP276777 1988.8.3 CO7F9/09

US4350645 1982.9.21 CO7F9/09

审查员 8A 02

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 李 瑛

权利要求书 3 页 说明书 33 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 磷酸酯化试剂组合物及其用途

[57]摘要

本发明涉及一种独特的磷酸酯化剂,其中磷酸优选的有效当量浓度为 121—123%,还涉及一种使用另外制得或就地制得的该磷酸酯化剂以制备磷酸烷基酯的方法,其中磷酸单烷基酯含量高而磷酸二烷基,磷酸三烷基酯,磷酸和 其它非离子(通常为残余醇)组分含量低。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 磷酸酯化试剂组合物, 其制法是将有效量的磷酸酐与相当于 54-85% (重量) P_4O_{10} 的 75-117% (重量) 磷酸充分混合并且进行排他反应以制备一种磷酸有效当量百分数为 118-125% (重量) 的均匀淤浆或糊状物。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中磷酸的有效当量百分数为 119-124% (重量)。

3. 权利要求 1 的组合物, 其中磷酸的有效当量百分数为 121-123% (重量)。

4. 权利要求 1 的组合物在制备磷酸单烷基酯组合物方面的用途, 其中包括使 a) 与 b) 反应:

a) 至少一种通式为 $RO\{C_nH_{2n}O\}_xH$ 的醇, 其中 R 选自饱和或不饱和脂肪族 C_1-C_{30} 直链或支链碳链, 苯基, 一、二或三-取代苯基, 苯基 C_1-C_6 烷基和一、二或三-取代苯基 C_1-C_6 烷基, 其中每个苯基的取代基有 1-30 个碳原子且其中每个取代基可以是饱和或不饱和直链或支链碳链, 苯基, 烷基苯基, 苯基烷基或烷基苯基烷基; 其中 n 是 2 到 4 且对于各个烯化氧单元而言可以是相同或不同数值; 和 x 是 0-100;

b) 通过使有效量磷酸酐与 75-117% (重量) 磷酸充分混合制得的淤浆或糊状物试剂组合物, 所述试剂组合物的磷酸有效当量百分数为 118-125% (重量);

其中组合物中磷酸单烷基酯与磷酸二烷基酯的重量比大于

80:20 并且残留醇和磷酸的重量百分数皆小于 6%。

5. 权利要求 1 的组合物在制备磷酸单烷基酯组合物方面的用途，其中包括下列步骤：

A) 在从环境温度到 80℃ 或最终蒸煮温度范围内将 a) 与 b) 充分掺混以便完成混合与溶解：

a) 至少一种通式为 $\text{RO}\{\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}\}_x\text{H}$ 的醇，其中 R 选自饱和或不饱和脂肪族 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 直链或支链碳链，苯基，一、二或三-取代苯基，苯基 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基和一、二或三-取代苯基 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基，其中每个苯基的取代基有 1-30 个碳原子且其中每个取代基可以是饱和或不饱和直链或支链碳链，苯基，烷基苯基，苯基烷基或烷基苯基烷基；其中 n 是 2 到 4 且对于各个烯化氧单元而言可以是相同或不同数值；和 x 是 0-100；

b) 通过使有效量磷酸酐与 75-117% (重量) 磷酸充分混合并且完成排他反应制得的淤浆或糊状物试剂组合物，所述试剂组合物的磷酸有效当量百分数为 118-125% (重量)；

B) 在 75℃ 到 100℃ 下使所述掺合物反应 3 小时以上到 12 小时；

其中组合物中磷酸单烷基酯与磷酸二烷基酯的重量比大于 80:20 并且残留醇和磷酸的重量百分数皆小于 6%。

6. 权利要求 4 的用途，其中 i) 醇是月桂醇，和 ii) 试剂组合物的磷酸有效当量百分数为 121-123% (重量)。

7. 权利要求 4 的用途，其中醇是三苯乙烯基苯酚乙氧基化物。

8. 权利要求 1 的组合物在制备磷酸单烷基酯组合物方面的用途，其中组合物中磷酸单烷基酯与磷酸二烷基酯的重量比大于

80:20 并且残留醇和磷酸的重量百分数皆小于 6%，包括下列步骤：

A) 如下制备磷酸-醇反应物溶液：

i) 在基本上非反应性温度条件下将 a) 溶解于 b) 中，

a) 75 - 117% (重量) 磷酸

b) 至少一种通式为 $\text{RO}\{\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}\}_x\text{H}$ 的醇介质，其中 R 选自饱和或不饱和脂肪族 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 直链或支链碳链，苯基，一、二或三-取代苯基，苯基 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基和一、二或三-取代苯基 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基，其中每个苯基的取代基有 1 - 30 个碳原子且其中每个取代基可以是饱和或不饱和直链或支链碳链，苯基，烷基，苯基烷基或烷基苯基烷基；其中 n 是 2 到 4 且对于各个烯化氧单元而言可以是相同或不同数值；和 x 是 0 - 100；

B) i) 充分掺混到所述反应物溶液中

ii) 使所述反应物溶液中的磷酸与化学计量有效量的磷酸酐反应以便就地制得磷酸酯化试剂，其磷酸有效当量百分数为 118 - 125% (重量)，和

c) 在 75 - 100℃ 下使如此制得的磷酸酯化试剂与醇介质反应 3 小时以上到 12 小时。

9. 权利要求 8 的用途，其中 i) 磷酸在醇中进行溶解的温度不超过 65℃；和

ii) 磷酸酐在醇介质中与磷酸掺混和反应的温度不超过 60℃。

10. 权利要求 9 的用途，其中醇是三苯乙烯基苯酚乙氧基化物。

说明书

磷酸酯化试剂组合物及其用途

本发明涉及一种独特的磷酸酯化剂组合物和这种单独或就地制备的磷酸酯化剂组合物在以简单可靠的方式制备磷酸酯组合物方面的用途，所述磷酸酯组合物是具有高磷酸单烷基酯含量与低含量磷酸二烷基酯、磷酸三烷基酯、磷酸和其它非离子组分如醇原料的结合。

已经证实单烷基酯含量高于二烷基酯含量的以脂肪醇为基剂的阴离子磷酸酯具有优异的性能，特别是用于化妆品和个人卫生清洁剂的表面活性剂酯类。这些磷酸单烷基酯表面活性剂具有良好的去污力和对皮肤的刺激性小的独特组合，特别是与硫酸烷基酯或磺酸烷基酯表面活性剂相比。在一特定的磷酸烷基酯混合物中，随着磷酸二烷基酯含量增加，溶解性，发泡能力和去污力降低，而克拉夫脱点增高。磷酸“单烷基”酯组合物的合乎商品要求的范围已被定义为其中单烷基与二烷基磷酸酯之比为至少 80:20(重量百分比)(美国专利 4,139,485)。在 70:30 时其性能合格，高于 90:10 时其性能的改善相当小。

典型的磷酸酯化方法不会产生高磷酸单烷基酯与低磷酸二烷基酯、低磷酸和低残余的醇含量的混合物。两种常用的磷酸酯化剂

在组成范围上产生两个极端。

在一种情况下，多磷酸与醇反应以生成高磷酸单烷基酯和低磷酸二烷基酯以及高磷酸的混合物。由于多磷酸主要由直链组成，而直链会从每条链的“尾端”产生一分子的磷酸，所以可以预见这一点。

含大约 117% 多磷酸的样品经完全醇解会从链的两端产生磷酸，经计算所产生的磷酸量为 23.2% (摩尔)。据报导简单醇与等摩尔量的 117% 多磷酸反应生成 21.0—23.8% 正磷酸。过量的醇是推动反应完成所必需的 (F. Clarke and J. Lyons, J. Am. Chem. Soc. 88, 4401 (1966))。

为了生成理论上没有磷酸二烷基酯污染的磷酸单烷基酯，用焦磷酸能办到这一点。醇解会产生一摩尔磷酸和一摩尔磷酸单烷基酯。

与焦磷酸等摩尔量的月桂醇与三聚磷酸在 105% 多磷酸中，于室温至 65℃ 下反应 2 小时，然后在 71—72℃ 下反应 14 小时，生成一种似乳油、极粘的物料，其含有大约 69% (摩尔) 的磷酸，20% (摩尔) 的磷酸单月桂基酯和 11% 焦磷酸酯中间体。在室温下向该物料中加入过量的醇，然后在 52℃ 加热 3 小时以完成焦磷酸酯的转化，得到的溶液中含有 76% (摩尔) 的磷酸，几乎 24% (摩尔) 的磷酸单月桂基酯和仅为痕量的磷酸二月桂基酯。基于原 105% 多磷酸组合物的理论分布是 73% 磷酸和 27% 磷酸月桂基酯。

由于焦磷酸中间体与醇类的反应性相当低，所以通常使用过量的一种反应物。美国专利 3,235,627 公开了每摩尔醇对应 1.2—4.0 摩尔多磷酸生成含 85—100% 磷酸单烷基酯的混合物并且如果不使用过量的多磷酸，则未反应醇的百分比则较大。该专利还指出因为会生成较高含量的磷酸二烷基酯，所以使用过量的醇是不利的。

包括 100—115% 多磷酸的其数据的图解表示 (T. Kurosaki *et al.*, *Comun. Jorn. Com. Esp. Deterg.* 19, 191 (1988)) 显示出最浓的酸的化学计算量估计约为 113%，只引起 60% 醇转化并且需要 2 倍摩尔过量才能达到大约 95% 转化。这篇文章得出的结论是为了制备高纯度的磷酸单烷基酯，需要从混合物中除去所得到的过量磷酸共产物。

这篇参考文献所用的“多磷酸”试剂中多磷酸的有效当量百分比(重量)比本发明试剂中多磷酸的有效当量百分比(其最小值为 118%(重量))低。

在基于普通的、大约 115% 多磷酸的方法中不可避免地生成大量的磷酸，它是一种不需要的共产物，特别是在化妆品、电解质溶液、乳液中和在合成纤维的精纺过程中会造成麻烦，需要开发多种纯化方法使酸和有机磷酸酯分成含水层和有机层，然后可将这两层分开。

产物组成的另一个极端情况是由磷酸酐 (P_4O_{10}) 的使用造成

的。与115%粘液态多磷酸相比， P_4O_{10} 是一种白色粉末，即使在室温下，它也具有与醇的高反应性。它是一种强效脱水剂，除了可与其反应的有机溶剂以外它难溶于大多数普通的有机溶剂。如果其过量或未充分分散于反应液中，则会形成不需要的副产物。在有利的条件下， P_4O_{10} 的反应仍可通过一系列中间体进行。由于每种多磷酸酯中间体都具有其特性溶解度和反应速率，所以为控制选择性所做的任何尝试会产生许多问题。

在其它羟基官能团化合物，如外来的水或醇的混合物存在下，产物的分布是浓度的函数，（浓度与溶解度有关），也是每种磷酸酯中间体与每种羟基化合物的竞争性反应速度的函数。这些条件在整个反应过程中随着优先消耗反应性较强的化合物及其相对浓度的降低而变化。

理论上，磷酸单烷基酯(MAP)和磷酸二烷基酯(DAP)的等摩尔混合物将在理想的条件下形成并且，事实上，在标准的实验室条件下， P_4O_{10} 与两倍化学计算过量的月桂醇反应（即，每摩尔 P_4O_{10} 与12摩尔月桂醇反应），生成一种摩尔比为大约0.509MAP : 0.485DAPL : 0.007 H_3PO_4 的磷酸酯混合物。

第三种选择是磷酸的直接酯化，由于它的反应性低和难于从极性和越来越粘的产物混合物中除去水，所以是不实用的。至少

120℃高温, 39997帕或更低, 优选低于6666.1帕的低压和/或用于推动反应完成的共沸溶剂的使用也会生成不需要的磷酸二烷基酯并

且仍剩下不需要的未反应的磷酸(T. Kurosaki, et al., *Oil Chemistry*, 39(4), 259, (1990))。

正磷酸与醇在几乎无水的条件下结合(具体地说为 85% 的正磷酸), 在不低于大气压情况下, 使用共沸剂或温度大大高于水的沸点(100°C), 不会导致大量酯的产生。

对使磷酸酐生成磷酸二烷基酯共产物的趋势降低所做的几种尝试已有报导。早期的工作假定在最佳状况下, 为使 P_2O_5 完全转化成正磷酸酯需要用 2 摩尔水取代 6 摩尔醇中的 2 摩尔醇, 这样会基本上生成 4 摩尔磷酸单烷基酯。(Sanyo Kasei Kogyo K. K., 日本专利公告 41-14416 (1966))。如上所述, 反应顺序是复杂的。虽然所报导的单烷基与二烷基酯的摩尔比高达 94:6, 但是还有大量的磷酸酐转化成磷酸, 在此例中, 当达到水含量“适宜范围”的上限时, 发生了 60%(摩尔)的转化, 并且在整个反应系列中一般生成的磷酸含量过高。没有报导未反应醇的含量, 但在所述实例中在所述的化学计量法条件下, 可以假定它等于磷酸的摩尔数减去磷酸二烷基酯的摩尔数或大约 58%(摩尔)。作者清楚地指出向磷酸酐中加入水, 然后与醇反应是一种不适宜的选择。

几乎同时, 另一个案例(Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., 日本专利公告 42-6730 (1967))报导了 85% 磷酸相似的使用(每摩尔 H_3PO_4 含 0.960 摩尔水)。然而, 这一计策是使正磷酸和磷酸酐在与 85% 磷酸一起引入的水存在下分别与醇发生明显反应。日本

专利公开 42—6730 中的两个实施例清楚地表明了在这样的条件下 85% 磷酸没有与醇发生反应。在实验进行过程中和在实验完成时对反应混合物所做的全面分析进一步揭示了在这样的反应结束时转化是不完全的，而是在分离和鉴定单烷基酯产物的后续的、明显的操作步骤中完成了转化。其它的产物或产物混合物中的组分的量未作报导。经实验室中的两个实施例所测得的磷酸单烷基酯的量明显低于所报导的磷酸单烷基酯的高产率。

最近的研究更精确地测定出水、醇与磷酸酯之比对磷酸酯产物组成的影响，而且特别显著的是对磷酸单烷基和磷酸二烷基酯之比的影响 (T. Kurosaki, et al. *Comun. Jorn. Com. Esp. Deterg.* 19, 191 (1988))。使用高分辨能力 ^{31}P 核磁共振波谱学定量测定磷化合物。即使采用最有利的比例和方法，残余的磷酸含量仍超过磷化合物总量的 15% (摩尔) 并且磷酸单烷基酯稳定在大约 60% (摩尔)。残余的醇含量未见报导。

磷酸氯的使用不是一个良好的选择，因为它没有选择性；它每产生 1 摩尔磷酸酯就产生 3 摩尔氯化氢，氯化氢具有高度腐蚀性，必须从反应器排放物中除去以防止环境污染；它还会产生不需要的烷基氯副产物 (美国专利 4,350,645)。

即使限制上述磷酸酯化剂的使用，也可能经过某些多步反应顺序得到所需的中间产物混合物。例如，据报导向 4 摩尔不饱和醇中加入 1 摩尔 P_4O_{10} ，然后进行消化，再加入 2 摩尔水并继续加热

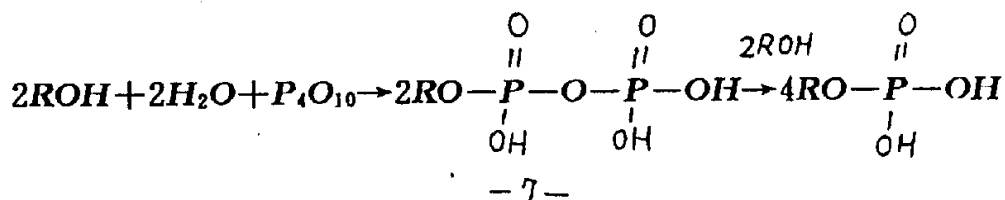
至反应完全，得到含有可聚合乙烯基的高磷酸单烷基酯(美国专利 3,686,371)。

更复杂的方法涉及到通过标准的反应顺序制备磷酸酯混合物，然后用所得混合物作为反应介质，向该反应介质中加入额外的磷酸酐、醇和水。其目的是生成对称焦磷酸二烷基酯主产物，然后在最后一步将其水解为磷酸单烷基酯(美国专利 4,126,650)。

通过分几步加入试剂和生成剩余物得到了最好的结果，即，向最初形成的剩余物中，在 75—90℃ 的反应温度下以四等份交替加入剩余的磷酸酯和醇，然后将混合物在 85℃ 消化 2 小时；加入水和 30% 过氧化氢；在 80℃ 下完成反应，得到含有 80% (重量) 以上单烷基酸磷酸酯的终产物(滴定分析)。

另一项研究(美国专利 4,350,645)也采用两步法，但与以上两个实施例正好相反。实际上，上述美国专利 3,686,371 的方法与主要作者 Kurosaki 在其 1988 年出版物(见上)中所报导的较差的方法 2 非常相似。

在美国专利 4,350,645 中第一步的目的是使水和醇的等摩尔混合物与磷酸酐化合(每摩尔 P_4O_{10} 结合 2 摩尔水和 2 摩尔醇)，制备一种中间体，即，剩余物。这种焦磷酸单烷基酯剩余物然后与剩余的 2 摩尔醇反应，使焦磷酸酯中间体转化成正磷酸酯。



用这种简化的两步法得到的月桂基磷酸酯的最佳产物比为大约 0.821 : 0.081 : 0.099 MAP : DAP : H_3PO_4 (摩尔比) 和 0.829 : 0.134 : 0.037 (重量比) (MAP : DAP 重量比为 86.1 : 13.9), 从滴定分析的精确度考虑, (美国专利 4,126,650) 与多步加入法类似, 并且优于一步法。在此案例中对比实施例 1 提供了进一步的具体的证据。用 85% 磷酸和 P_4O_{10} 对月桂醇进行磷酸酯化与日本专利公告 42-6730 中的实施例 1 基本上相同。然而, 据报导组成为 66.2% (摩尔) 磷酸单烷基酯, 18.9% 磷酸二烷基酯和 14.9% 磷酸, 比日本专利公告 42-6730 中所报导的“十二烷基单磷酸酯的产率: 94.7%”更全面。

以上综述了用直接磷酸酯化的方法制备富含磷酸单烷基酯的组合物的现有技术水平和这些组合物, 尤其是混合物的 MAP : DAP 重量比为 80 : 20 或更大的适宜性能。另外, 已知还有更加复杂的方法, 在多步法中涉及到中间体的制备, 这些中间体具有保护基, 在用这些中间体使醇底物磷酸酯化之后必须除去保护基; 然而, 这些方法成本太高以致于对于大多数工业产品的制备来说是不可行的。

本发明涉及一种独特的磷酸酯化剂的发现, 这种磷酸酯化剂可以单独或就地制备并用于以一步无溶剂法生产磷酸酯组合物, 其中单烷基酸磷酸酯与二烷基酸磷酸酯的重量比为大于 80 : 20, 还有低含量的游离磷酸和残余的醇作为杂质存在。

磷酸酯化试剂的最佳组成以多磷酸的有效当量百分比表示为大约 121—123%。该试剂的制备方法是使磷酸酐(P_4O_{10})与磷酸(H_3PO_4)充分混合并进行排他反应以生成一种均匀的浆液或糊状物。就地制备该试剂的另一种方法是使溶于有机醇(ROH)中的磷酸(H_3PO_4)与磷酸酐(P_4O_{10})充分混合并进行排他反应。这种试剂在醇介质中最终与醇发生反应,生成本发明的磷酸酯组合物。

在充分搅拌并控制温度条件下使试剂糊或浆与有机醇(ROH)接触使该试剂溶于醇并使反应完全,可形成本发明的磷酸酯。

可替代的就地制备试剂的方法其实质在于这样的发现,即,可在一步反应磷酸酯化过程中制备和使用本发明的高选择性磷酸酯化试剂,其方法是先在基本上不反应的温度条件下制备溶于有机醇中的磷酸溶液;然后在充分搅拌并控制温度条件下向酸—醇溶液中混入适量的磷酸酐以形成磷酸酯化试剂;最后进行磷酸酯化反应至完全。

已经发现一种生产富含磷酸单烷基酯的组合物的新方法,该方法克服了现有技术方法中所存在的缺点。所用的独特的磷酸酯化剂是磷酸酐的直接衍生物,其中用磷酸作为保护基。这种新试剂可以在宽范围的时间和温度下独立、定量地制备,分离后,可在无水条件下稳定贮存。它比磷酸酐更易于溶解,当加温时可降低其粘度,从而可泵抽,可将其更迅速地加入到醇中而不会产生磷酸酐

所特有的大量放热问题。

这种选择性磷酸酯化试剂也可以按下述方法在一步磷酸酯化反应过程中制备和使用：先在基本上不反应的温度条件下制备溶于有机醇中的磷酸反应物溶液；然后在充分搅拌和控制温度条件下使适量的磷酸酐与反应物溶液充分混合以形成磷酸酯化试剂；最后通过升高试剂—醇混合物的温度完成独特的试剂与醇之间的磷酸酯化反应。

显然，在合适的温度条件下，当将磷酸酐加入到酸—醇溶液中时，磷酸酐优先与磷酸的—OH基反应，形成磷酸酯基被保护的磷酸酯化试剂，然后该试剂与醇反应，反应方式与在试剂加入到醇中之前单独制备此试剂时的反应方式相同。

与单独使用商业上可得到的，115—117%多磷酸相比，已经发现当使用这种单独制备或就地制备的磷酸酯化试剂时，不一定需要使用比醇过量的酸以获得良好的转化率和低的残余醇含量。实际上，化学计算上等量的醇和磷酸酯化试剂是最适宜的。在该方法中用作保护基的磷酸被消耗，因此它对残余量的影响不大。因而，磷酸的残余浓度与用前述最优选的多步法获得的结果类似。

按照本发明的方法，其中磷酸单烷基酯与磷酸二烷基酯的重量比等于或大于80：20，残余醇和磷酸的重量百分比分别小于6%。

这种新的磷酸酯化试剂，当单独制备时，以小而“松散的”白

色颗粒于粘滞、透明基质中的悬浮液的形式存在。它可在高于室温条件下搅拌，因此是可泵抽的。尽管其颗粒度比 P_4O_{10} 大得多，但其溶解速度比 P_4O_{10} 快得多，不会生成溶解缓慢的黑色硬块，而 P_4O_{10} 本身混入聚乙氧基化醇中时，会形成溶解缓慢的黑色硬块。由于 P_4O_{10} 四面体分子及其初始的双环中间体的环应变能大部分已被释放，所以反应热主要是由简单的单环或线性中间体的磷—氧—磷酸酐键转化成碳—氧—磷酸酯键和氢—氧—磷酸键而产生的。如此获得的能量逐步释放比以工业化规模控制能量的释放要容易得多并且较好的控制使得不需要的副产物降低到最小程度。

一旦单独制得该试剂，反应物加入的顺序就不是关键的。例如，可将醇加入到含有磷酸酯化试剂的反应器中或者将磷酸酯化试剂加入到醇中。在本技术领域众所周知将醇加入到 P_4O_{10} 粉末中会导致一种强烈的、不能控制的有害反应。

在就地制备方法的醇基质中生成该试剂会对该方法加以额外的束缚。醇可能与酸的 $-OH$ 基竞争，特别是当易于得到的、未受阻的 $-P(=O)(OH)_2$ 基减少时；反应性化合物如双环磷酸酯可能剩下，如果它只与醇发生反应，则会导致磷酸二烷基酯的浓度较高。因此，醇的存在可能使产物组成对原料的纯度，特别是痕量水份引起纯度的微少的改变变得更敏感。

由 ^{31}P 核磁共振谱(在没有醇存在下制备)可获得这种独特的磷酸酯化试剂的原始组成的性质。为了比较，以 105%(重量)多

磷酸表示的主要组分是磷酸本身(50%(摩尔)), 焦磷酸(40%(摩尔))和三聚磷酸(10%(摩尔))。115%(重量)多磷酸的 ^{31}P 核磁共振谱还表明存在一些正磷酸(8%(摩尔)); 并且显示出一个更复杂的图形, 其组成为焦磷酸和较高分子量链末端的磷酸酯(占磷化合物的46%(摩尔)), 剩下的46%(摩尔)是内链磷酸酯基。本发明的新的磷酸酯化试剂的 ^{31}P 核磁共振谱与相当于122.5%(重量)磷酸的组合物的 ^{31}P 核磁共振谱相比只显示出痕量的正磷到; 11%(摩尔)链末端和焦磷酸基; 和87%中部和/或环状磷酸酯基和2%(摩尔)支链磷酸酯基。由于可能的结构范围很宽, 所以很难做出详尽无遗的解释; 然而, 清楚的是 P_4O_{10} 和磷酸所特有的信号基本上没有, 支链磷酸酯和焦磷酸酯的信号最小, 而大部分磷化合物属于最符合要求的环状或线性酸酐类型。

磷酸酯化试剂可以独立制备, 方法是使磷酸酐(P_4O_{10})与磷酸(H_3PO_4)接触并进行排他反应, 可将这两种组分混合成均匀的浆液或糊状物。

本发明的磷酸酯化试剂的组成是关键性的并且其范围很窄。所用磷酸组分的浓度范围可为大约75至大约117%(大约54至大约58% P_4O_{10}), 可方便地购得的磷酸组分的浓度范围基本上为大约85至大约115%。磷酸酐具有高纯度并且基本上无水。

按照本发明制得的试剂组合物包括支链和环状中间体。因此, 它们无论本身作为试剂还是以在其使用过程中生成的中间体与醇

的混合物形式存在都不会遇到这样的高粘度问题。由于 115% 磷酸酯化试剂组合物相当于浓度为 115% 的多磷酸，所以预计此试剂可提供连续组成，其可用范围的下限为大约 117—118%，使用商业上可得到的多磷酸不能达到这样的下限。

在制备磷酸酯化试剂本身的方法中，时间和温度都不是关键性的。时间可从获得均匀的混合物所需最少时间开始变化，其中 P_4O_{10} 粉末被磷酸彻底润湿并与磷酸混合。加入次序也不是关键性的，可使之适合可得到的设备。

最初的温度可从室温开始，借助于反应器及相关设备的温度控制、搅拌和泵抽能力使温度达到大约 180℃。然而，应该避免延长升温时间。

只要贮存容器内保持无水状态，磷酸酯化试剂就可稳定地在合理的条件下贮存。象所有浓缩(脱水)的磷酸物料一样，磷酸酯化试剂是吸湿性的，由于吸收空气中的水份，将导致组成的改变。

关于磷酸酯化试剂在磷酸酯化反应中的使用，可将醇加入到磷酸酯化试剂中，也可将磷酸酯化试剂加入到醇中，加料在混合和控制反应器温度条件下按照本领域众所周知的标准方法进行。分步反应不是必需的。需要的只是有机醇和磷酸酯化试剂以合适的化学计算的摩尔比，即 4 摩尔醇：1 摩尔 P_4O_{10} (等摩尔的醇—磷) 简单结合。

如上所述，磷酸酯化试剂与醇反应所需的时间和温度可由本

领域的技术人员容易地确定并且主要是反应器和相关设备的混合、泵抽和温度控制能力的函数。在最初的混合步骤中，优选的是，初始温度要足够高以便于混合和溶解，即从室温至大约 80℃，但也可与蒸煮温度相同。相似地，当需要获得合理的短周期使产物不会过多的脱色时，应控制蒸煮温度；典型的温度应为大约 75℃至大约 100℃。典型的反应时间为大约 3 小时以上至大约 12 小时。然而，依据温度的不同，优选的时间是大约 4 小时至大约 11 小时，以防产物降解和显色。

在就地制备酸—醇反应物溶液过程中，加料顺序可能是重要的，这取决于试剂的选择。重要的标准是在基本上不反应的前提下使磷酸组分溶于有机醇。可以加热以促进酸溶于醇，但优选的是，溶液温度不应超过大约 65℃；更优选的是不超过大约 45℃，当温度超出优选范围时，应尽量缩短时间。对于大约 105%或浓度更小的磷酸，可按照本领域众所周知的标准方法在混合和控制反应器温度的条件下将酸加入到醇中或将醇加入到酸中。然而，对于浓度高于 105%，特别是大约 115%的磷酸，由于多磷酸较高的反应性和较高的粘度，难于在非反应性条件下得到所需的溶液。因此，在这种情况下，优选的是在适当混合和冷却条件下将多磷酸加入到醇中。

一般说来，当磷酸酯化试剂的组成从富含磷酸酐变成富含磷酸时，MAP : DAP 比值增加。由独立制备的 125%组合物可获得

70 : 30 MAP : DAP 比值。125%是产物混合物的下限,这样的混合物具有可用的发泡性和溶解性(美国专利 5,254,691),可根据其它的操作因素如粘度和溶解速率定义适宜组成范围的上限。

由 119.9%组合物得到的相似的 MAP : DAP 比处于有利的范围,但是磷酸和醇的残余含量均显著增加,对于 115%组合物来说,这些倾向更明显。直接用 115%多磷酸进行磷酸酯化的对照实验产生相似的结果,因此,无论是就地还是单独制备的试剂,其磷酸酯化试剂组成和磷酸酯化方法在该浓度下都是不利的。由正磷酸脱水生成多磷酸的工业化方法的上限大约为 117.5%,这是因为其粘度过高,高粘度是由酸酐聚合物长链造成的。

因此,磷酸酯化试剂组成范围窄,大约 118%至大约 125%(以多磷酸的有效当量百分比表示);优选的是大约 119%—124%;最优选的是大约 121%—123%。

在确定了用于制备磷酸酯化试剂的磷酸和磷酸酐的适宜用量之后,需要的只是确保试剂和有机醇最初以适当的化学计算摩尔比(4 摩尔醇 : 1 摩尔 P_4O_{10}),即等摩尔的醇—磷存在。

适度过量的醇不会明显改变 MAP : DAP 比,但会造成在最终的酯产物中醇的残余含量较高。使用明显低于化学计算量的醇会使溶解速率减慢并使焦磷酸酯中间体的残余含量过高,因而必须加入额外的醇和/或水使焦磷酸酯转化。

由于 i) 需要在加入 P_4O_{10} 之前用多磷酸使醇的磷酸酯化减到

最少，和 ii) 试剂的形成是一个放热反应；优选的是在加入磷酸酐之前使酸-醇溶液冷却至 45℃ 以下并在加入磷酸酐期间保持低于大约 60℃。因为酐加入到 P_4O_{10} 粉末中会导致一个强烈的、不可控制的、有潜在害处的反应，所以应将 P_4O_{10} 加入到酸-醇溶液中，而不是相反的加入方式。

然后使混有就地制备的磷酸酯化试剂的有机醇的浓度升高以完成磷酸酯化反应。使磷酸酯化试剂与醇反应所需的时间和温度可由本领域的技术人员容易地确定并且主要是反应器和相关设备的混合，泵抽和温度控制能力的函数。反应温度可在 70℃ 至 110℃ 范围内变化。优选的反应温度范围应为大约 75℃—100℃；最优选的是大约 79℃—90℃。这一蒸煮温度基本上由获得合理的短反应时间使产物不会过多脱色这一需要而定。

溶液的形成，磷酸酯化试剂的就地形成，和磷酸酯化反应优选地应在无水条件下发生。

磷酸酐加入后典型分批操作的蒸煮时间依据反应温度的不同为 3 小时以上至 12 小时。对于优选的温度范围，优选的时间为大约 4—11 小时，最优选的是大约 4 小时以上至大约 7 小时，以防产物降解和显色。

在反应过程中，在某一时刻主要剩下磷酸酯中间体，这些与醇混在一起的中间体是相对无反应性的焦磷酸酯，处于低浓度水平。由于经延长加热时间可使组成发生附加的有利改变，所以加入

少量水可加速完成焦磷酸酯向正磷酸酯的转化，这一步完成后，通常使母液略微冷却，加入过氧化氢以使颜色减弱。上述选择性添加剂的加入量、给料方法和加料时间都是本领域的技术人员已知的，可通过最少的实验来确定。

可用本发明的磷酸酯化试剂加以磷酸酯化的有机羟基化合物具有式 $RO\{C_nH_{2n}O\}_xH$ ，其中 R 选自饱和或不饱和的脂族 C_1-C_{30} 直链或支链碳链、苯基、一、二或三取代的苯基、苯基 C_1-C_6 烷基和一、二或三取代的苯基 C_1-C_6 烷基，其中的苯基取代基各自具有总数为 1—30 的碳原子，并且其中的每个取代基都可以是饱和或不饱和的直链或支链碳链、苯基、烷基苯基、苯基烷基、或烷基苯基烷基；其中 n 为 2—4，并且每个烯化氧单元可以是相同的或不同的；其中 x 为 0—100。

优选醇的实例为月桂醇、肉豆蔻醇和鲸蜡醇及其乙氧基化物；其混合物；和三苯乙烯基酚乙氧基化物。

上述磷酸酯化试剂本身的形成，磷酸酯化试剂的就地形成，该试剂与醇介质反应生成磷酸酯产物的混合物方法的特征表明了这些方法可适合于连续操作，即可以同时进行又可以次续进行。如果部分连续操作，则混合(溶解)和反应(蒸煮)温度会较高，这是因为在各个反应区的停留时间将较短。

本发明将参照下列非限制性操作实施例加以更详细的阐述。

实施例 1

磷酸酯化试剂的制备

在干燥的氩气氛下，在一个装有惰性干燥气体进口和联到硅氧烷流体鼓泡器管上的气体出口，搅拌器，温度计，螺旋粉末加料漏斗的 2 升烧瓶中迅速加入 190.5g 105% 的磷酸 (Rhône-Poulenc Super Phos 105TM)；将 218.9g P_4O_{10} 加入漏斗中。将 P_4O_{10} 历时 42 分加到缓缓搅拌的酸中，同时维持溶液的温度在 30—35℃。实际上只有 217.6g P_4O_{10} 加到烧瓶中。将盛有均匀分散的白色粘稠淤浆的该烧瓶浸在油浴中，将该油浴历时 53 分钟加热到 100℃。在 10 分钟内混合物达到最高温度 88℃，此后将油浴降温并将比较容易搅拌的均匀淤浆冷却。计算的平均组成为 122.7% 多磷酸 (88.84% P_4O_{10})。

实施例 2

月桂醇的磷酸酯化

将 911.7g 月桂醇在氩气氛下迅速加到实施例 1 的盛有 388.2g 磷酸酯化试剂混合物的烧瓶中。首先在缓缓搅拌下将混合物温热到 80℃，随着混合物的温度上升不断加快搅拌以分散固体、在固体溶解后，将温度升到 87℃并维持 290 分钟。然后加入去离子水 (8.0g) 以水解残留的焦磷酸酯中间体，在 30 分钟内温度降到 78℃，此后加入 5.0g 15% 的过氧化氢。再维持该温度和搅拌 30 分

钟。将清澄几乎无色的溶液冷却到 70℃ 并装瓶。

由质子核磁共振谱图确定的残留醇含量是 1.8% (摩尔)。由定量 ^{31}P 核磁共振数据确定的磷酸酯摩尔比是 0.122 磷酸, 0.776 磷酸单月桂基酯和 0.102 磷酸二月桂基酯。转化成重量百分数为 1.3% 非离子物 (残留醇), 4.6% 磷酸, 77.5% 磷酸单月桂基酯和 16.7% 磷酸二月桂基酯, MAP : DAP 重量比为 82.3 : 17.7。

实施例 3—7

为确定陈化温度对磷酸酯化试剂性能的影响, 进行了一系列试验, 其中陈化时间和在试剂中磷酸酯化物的均化和平衡的温度不同。为方便起见, 将 105% 的磷酸加到 P_4O_{10} 中。

因此, 将实施例 1 和 2 的设备组装并干燥, 但使用 1 升烧瓶并用均压液体加料漏斗代替粉末加料漏斗。将 110.9g Super phos 105™ 的多磷酸加到该漏斗中并向烧瓶中加入 126.3g P_4O_{10} 。历时 10 分钟将该酸加到搅拌的粉末中。继续搅拌并将淤浆温度在 5 分钟内升到 55℃。加热油浴, 用 15 分钟加热到 100℃ 并在陈化结束前再维持 2 小时。将淤浆冷却到 23℃, 在该温度下可轻微搅拌 (仅几个 rpm)。迅速加入 524.1g 月桂醇。将混合物加热到 80℃, 由于反应热混合物的温度一度达 92℃ 并在 20 分钟内降回到 80℃, 在固体溶解后, 在 78—82℃ 下维持 5 小时。加入 3.8g 去离子水, 在 82℃ 下再维持 2 小时后, 将清澄的液体略微冷却并在其固化前热

装瓶。

分析表明磷酸酯摩尔比是 0.157 的磷酸, 0.746 磷酸单月桂基酯, 和 0.097 磷酸二月桂酯。残留醇(非离子化物百分比)用标准离子交换树脂法测定为 2.3%(重量), 计算余下组分为 5.9%磷酸, 75.8%磷酸单月桂酯, 和 16.0%磷酸二月桂酯, MAP:DAP 重量比为 82.5:17.5。

进行类似的试验, 其中陈化时间从大于 2 小时到接近 0 小时。在后一种情况下, 在酸与 P_4O_{10} 混合后 13 分钟加入醇, 仅使得温度反应热从波动到峰值 68°C , 将 P_4O_{10} 粉末润湿并混到淤浆中。在该系列试验中除了以上特定的实施例外, 所有实施例的油浴温度都设定在 60 到 220°C , 增幅为 40°C 。表 1 中的结果示出了大于 80:20 重量比的磷酸酯组合物是用磷酸酯化试剂在所有评价的时间和温度下制备的, 在极端温度 220°C , 获得硬的脱色物料, 不再对其进一步评价。

实施例 8—10

除非另有说明, 用于余下的实施例中的设备和方法与用于实施例 3—7 中的相同, 用来制备磷酸酯化试剂的磷酸的浓度的影响在后面的系列试验中测定并也列在表 1 中, 其中陈化时间再次变化, 使用两种不同的加料顺序。结果表明 85—115%的整个商业上

可得到的范围内的磷酸都可用于制备磷酸酯化试剂，用该试剂始终能制备出 MAP : DAP 重量比高于 80 : 20，未反应醇和磷酸的量很少的产品。

实施例 11

为进一步降低最终产品混合物中磷酸的量，对醇与 P_4O_{10} 的较高摩尔比进行了评价。

在实施例 3 所述的设备中，在干燥的氩气氛下将 97.8g P_4O_{10} 加到 1 升的烧瓶中并在环境温度 23℃ 下历时 35 分钟将 86.5g Super phos 105™ 加到缓缓搅拌的 P_4O_{10} 粉末中。20 分钟温度达最高值 60℃，加入约 60% 的酸。余下的酸将湿的块状混合物转化成光滑的奶糖样白色物质。随着温度降回到环境温度，粘度增加，因而搅拌速率降到大约 8rpm。当混合物再加热到 100℃ (油浴) 的陈化温度，粘度将再一次下降。在 22℃ 时，物料仍可搅拌但很困难。加热到 28℃ (搅拌效率大大改进，在 42℃ 前，物料可在 25rpm 下再次方便地搅拌。将磷酸酯化试剂在约 100℃ 的油浴中连续搅拌 2 小时，然后冷却。

当磷酸酯化试剂达 36℃ (油浴 50℃) 时，将 496.2g 月桂醇在 2 分钟内加入。这时醇与磷 (以 P_4O_{10} 表示) 的摩尔比为 4.75:1.00 (每摩尔磷 1.19 摩尔醇)。15 分钟后，易搅拌混合物的溶液温度在 50℃ 的浴温下稳定达到温度无波动，因而加热到 80℃ 时维持温度

和搅拌 9 小时。加入去离子水(3.5g)；将 80—82℃ 的温度再维持 2 小时；将混合物冷却；然后在固化前装瓶。

磷酸酯的摩尔比为 0.116 磷酸，0.783 磷酸单月桂酯，0.101 磷酸二月桂酯，残留醇作为非离子化物百分数为 16.8%，然后计算磷酸酯的重量百分数为 3.6% 磷酸，65.7% 磷酸单月桂酯，和 13.9% 磷酸二月桂酯，MAP : DAP 比为 82.5 : 17.5。因此稍微减少磷酸，不影响 MAP : DAP 比例，过量醇仍作为非离子稀释剂。

实施例 12—16

表 1 中实施例 12—16 的结果表明关键变量是磷酸酯化试剂本身的组成。在这些实施例中，试剂是通过将 Super phos 105™ 加到磷酸酐中制备的。

评价的范围基本上定义了生产所需要的酯组合物的惊人窄的范围。从试剂转移来看浓度的上限也达到了实用限。与在实施例 11 中简化和方便的 122.5% 的组成相比，实施例 13 的 125% 磷酸酯化试剂的粘度太高以致在陈化期间在实验设备限度内为维持良好的搅拌要求 140℃ 的油浴温度。磷酸酯化试剂溶解速率也太低。127% 的磷酸酯化试剂不能掺到平滑均匀的混合物中，而是结成湿块，它不能从搅拌器叶片上除去，因而不能有效地搅拌。使用 100℃ 油浴固化温度，但对高 P_4O_{10} 含量的试剂产生很少的影响。

制备和使用低含量试剂即 119.9% 和 115.1% 并不麻烦。

结果表明如所预料的那样,当组成从富磷酸酐变到富多磷酸时 MAP : DAP 比增加。由 125% 的组成得到的 70 : 30 的 MAP : DAP 比例是具有有用的发泡性和溶解性的产品混合物的下限(*H. Mori et al.* 美国专利 5,254,691, 1993 年 10 月 19 日)且其它工艺参数如粘度和溶解速率决定了所希望的组成范围的上限。127% 的组成的结果表明其已超出了所希望的组成范围。

由 119.9% 组成得到的 MAP : DAP 的比,处于由前面的实施例所建立的有利的范围内,但残留磷酸和醇的量都明显增加。这些趋势对于 115% 的组成(实施例 15)更明显。对比实验(其中 115% 多磷酸直接用于磷酸酯化)(实施例 16)得到类似结果,表明磷酸酯化试剂组合物和工艺在该浓度下无优点。由于长的酸酐聚合物链导致的过高的粘度工业方法(其中多磷酸是由正磷酸脱水制得的)的上限是 117.5%,即使本发明的磷酸酯化试剂浓度较高,其粘度也较低,因而在工业方法中处理要容易得多。因为磷酸酯化试剂起浓度为 115% 的多磷酸的作用,因而可期望提供一个有实用下限,即约 117—118% 的连续的组成,而在该下限值时使用可商购的多磷酸不实用。

下列两个实施例表明新的磷酸酯化试剂能通过用磷酸酐处理磷酸的醇溶液就地制得。

实施例 17

磷酸月桂酯

将按实施例 1 装配的 12 升烧瓶预先干燥并在氩气氛下加入 7897.5g 月桂醇(正十二烷醇)。用加热灯将液体加热至平衡温度 28℃。装 115% 的多磷酸加到加料漏斗中,然后将 2261.1g 115% 多磷酸用加料漏斗加到搅拌的醇中。起初缓缓加热以防止冷冻并加速溶解。最高温度为 42℃。

用一个 1 升的内盛 1132.2g 磷酸酐的烧瓶迅速替换漏斗,该烧瓶经两个标准锥形玻璃接口和一个橡胶管连到反应烧瓶上。在操作期间空气湿份用自然流动的干燥氩气排除。

将溶液冷却到 32℃。然后在快速搅拌下历时 70 分钟加入磷酸酐,在此期间温度逐渐升至 55℃,逐渐连续升温再过 40 分钟温度稳定在 59℃。扣除 2.5g 烧瓶残留物,进料 1129.7g,略高于计划进料,因而补加 4.0g 115% 的磷酸和 26.5g 月桂醇。最后的试剂进料是 42.52 摩尔月桂醇,26.58 摩尔来自多磷酸的磷和 3.98 摩尔磷酸酐(15.92 摩尔磷)。平均磷酸酯化试剂组成为 122.7% 的多磷酸,醇与磷的摩尔比为 1.0006 : 1.0000。

将淤浆加热到 82℃并在 85±3℃下维持 11 小时。然后将得到的浅黄色,清澄溶液冷却到 65℃,并加入 23.3g 35% 过氧化氢以制备水白色液体,在温热条件下装瓶。用常规的 ^{31}P 核磁共振谱湿法分析表明磷酸酯摩尔比为 0.128 磷酸,0.786 磷酸单月桂酯和 0.088 磷酸二月桂酯。非离子化物的重量百分数为 0.4%,磷酸和

磷酸酯的重量百分数分别为 4.7%，80.2% 和 14.7%，MAP:DAP 的重量比为 84.5:15.5。

实施例 18

磷酸月桂基酯

以与实施例 17 相同的方法，将 6996.5g (37.547 摩尔)月桂醇加到 12 升烧瓶中。将 115% 的多磷酸在加料漏斗中用红外加热灯加热以降低其粘度并减少其加入时间。溶液在加入 2003.1g (23.508 摩尔磷)多磷酸后在 30 分钟内达到最高温度 62℃ 并且溶液变清。将其迅速冷却到 31℃。历时 195 分钟加入磷酸酐，在此期间温度达到 56℃，总进料差为 1004.8g (3.5395 摩尔；14.158 摩尔磷)。醇与磷的摩尔比是 0.9968 : 1.0000，计算的磷酸酯化试剂的平均组成为 122.7% H_3PO_4 。

将易搅拌的浆液加热到 81±1℃ 并维持 7 小时，然后冷却过夜。白色固体在约 51℃ 再熔化，加热到 80℃，加入 31.0g 去离子水、于 80℃ 下 2 小时后，将清澄浅黄色液体冷却到 63℃ 并用 20.0g 35% H_2O_2 漂白。将液体加热以便输送，因为晶体在约 61℃ 开始结冰。

非离子化合物的重量百分数仅为 0.8% (重量)。磷酸酯摩尔比是 0.119 磷酸，0.794 磷酸单月桂酯和 0.087 磷酸二月桂酯。其重量组成分别为 4.4%，80.4% 和 14.4%，MAP : DAP 重量比为

84.8 : 15.2。

对比例 1

两步法:在加入磷酸酐前月桂醇与多磷酸反应

在装有类似实施例 1 附件的 1 升烧瓶中,在室温下将 81.1g 105%磷酸(0.430 摩尔磷酸,0.179 摩尔焦磷酸和 0.027 摩尔三聚磷酸)和 37.0g 十二烷基(月桂基)醇混合,搅拌的溶液的温度在 10 分钟后升至最大值 35℃。然后将其加热到 72℃,在该温度下维持 14 小时。用 ^{31}P NMR 分析粘稠乳油状物,磷酸酯组成为 0.600 摩尔磷酸,0.179 摩尔磷酸单月桂酯,和 0.045 摩尔焦磷酸,表明多磷酸组份已基本转化且无磷酸二烷基酯存在。

将 302.6g 月桂醇(1.624 摩尔)加到 98.0g 上述混合物中并将溶液加热到 52℃以溶解磷酸酯混合物残留物。将含磷酸和醇的磷酸酯溶液冷却到 30℃,间隔 25 分钟,分几等份加入 74.9g 磷酸酐。在加料完成后 10 分钟将温度从 41℃升到最高值 61℃。然后将溶液加热到 80℃并维持 18 小时,加入 2.4g 去离子水,将混合物在 80℃下搅拌 2 小时,冷却到 60℃并装瓶。

总共加入的原料为 1.788 摩尔月桂醇(在残留物中为 0.164 摩尔,在第二步中为 1.624 摩尔),0.719 摩尔磷(作为 105%磷酸)和 0.264 摩尔磷酸酐(1.055 摩尔磷)。计算的磷酸酯化试剂平均组成为 122.7%多磷酸,醇与磷的摩尔比为 1.008 : 1.000。产品磷

磷酸酯的摩尔比为 0.146 磷酸, 0.730 磷酸单月桂酯和 0.124 磷酸二月桂酯。重量组成为 1.0% 非离子化物, 5.4% 磷酸, 73.3% 磷酸单月桂酯和 20.3% 磷酸二月桂酯, MAP : DAP 比为 78.3 : 21.7。该组成低于所要的磷酸单烷基酯组成为最小值的 80 : 20 的比, 更小于用本发明的改进方法获得的 85 : 15 的比, 尽管在第一步获得的磷酸月桂酯的量仅消耗了全部醇和磷酸酯化试剂进料的约 10% 且不含磷酸二烷基酯副产品。

本发明的方法明显优于美国专利 4,350,645 中公开的对比例 1, 其中磷酸酐明显不是在控制的低温条件下全部加入以尽量减少磷酸酐和醇的直接反应。终产品的摩尔组成可反映出该反应磷酸二烷基酯含量高的特征, 所述组成为 0.149 磷酸, 0.662 磷酸单月桂酯和 0.189 磷酸二月桂酯 (MAP : DAP 摩尔比转化成重量比为 68.2 : 31.8), 虽然整个试剂的比为, 对于磷酸酯化试剂来说平均组成相当于 122.5% 多磷酸, 醇与磷的摩尔比为 1.00 : 1.00。

对比例 2 和 3

下列实验是针对日本专利公告 42-6730 进行的。

与 42-6730 的实施例 1 比较

在氩气氛下, 向装有实施例 1 中附件的 500ml 烧瓶中加入 186.31g 十二烷基醇。历时 11 分钟将 23.40g 85% 的磷酸加到搅拌预热的醇中, 同时维持 42-44°C。历时 7 分钟使溶液温度自然降到

38℃，并不断搅拌下使温度维持在 35—38℃ 下 2 小时。用盛磷酸酐的气密性螺旋均压粉末加料漏斗代替液体加料漏斗，在搅拌和间歇冷却下历时 131 分钟加入 56.72g 磷酸酐以维持温度在 38—39℃。在 35 分钟后溶液温度升至 60℃ 在加料蒸煮后 3 小时的大部分时间内温度维持在 63—64℃。用 4 分钟使溶液冷却到 58℃，此后除去 22.81g 试样。

用 224.54g 无水乙醇稀释该溶液并定量转到 3000ml 烧瓶中，用无水乙醇洗 5 次；乙醇稀释剂总重量为 1215.23g。按照 42—6730 中所述的操作方法将溶液加热至回流。除去部分溶液并减压除去乙醇。

在 42—6730 所述过程完成后，用定量的 ^{13}C -NMR 分析第一个试样表明 残留醇和混合的磷酸烷基酯 α -碳信号之间的积分比为 7.3:92.7，这些基团的总积分值与端甲基和各自良好分辨的内亚甲基信号值一致。 ^{13}P -NMR 谱表明该混合物仍含 13.8% (摩尔) 的焦磷酸酯中间体。鉴于 7.3% (摩尔) 的未反应醇和 13.8% (摩尔) 的残留焦磷酸酯，如果没有进一步反应，不可能达到如日本专利公告 42—6730 所报导的 94.7% 的磷酸单十二烷基酯产率。

在除去乙醇后分析浓缩的混合物表明焦磷酸酯中间体的量降到约 6.8% (摩尔)，烷基和非烷基信号区大致相等。正磷酸单烷基酯和二烷基酯信号区均含有重叠信号，表明乙基及十二烷基取

代的磷酸酯的形成；即一些磷酸二烷基酯可能含乙基和十二烷基两种基团，也产生了磷酸单乙酯。

¹³P谱类似地证实了磷酸乙酯的形成，磷酸乙酯与磷酸十二烷基酯信号的摩尔比约为12：88。由与消耗的焦磷酸酯部分的反应预测到磷酸乙酯的量大约增加了1倍，这可通过在残留的十二烷基醇中观察到的从5%（摩尔）增至12.3%来解释。很明显发生了少量的酯基转移反应。

在另一个实验中，证实了在第一个“反应”时期后，在十二烷基醇—85%的磷酸溶液中无磷酸烷基酯存在（即仅有正磷酸存在）。另外对通过从乙醇可溶性产物中分离沉淀产物纯化的两份产品混合物进行了分析。滤饼的³¹P谱表明摩尔比率为8.6%磷酸，53.5%磷酸单烷基酯和37.9%磷酸二烷基酯。通过从滤液中蒸发乙醇获得的固体为15.5%磷酸，77.5%的磷酸单烷基酯和7.0%磷酸二烷基酯。因此有效的分离不能在纯化步骤中获得；磷酸单十二烷基酯在滤饼中除去，磷酸二（十二烷基）酯被带到乙醇溶液中。

与 42—6730 的实施例 2 对比

在如以上对比例装备的500ml烧瓶中于氩气氛下加入195.06g 2—乙基己醇。将该液体加热到70℃时开始加85%的磷酸。18分钟后，停止加料，总共加入28.88g，同时温度升至73℃。在12和77分钟后分别取样10.09g和9.74g，温度维持在72—73℃。

³¹P NMR谱证实在两种情况下都只有磷酸存在，没有与醇反应

形成酯。

将溶液冷却到 41℃，为补偿作为试样除去的物料，历时 98 分钟加入 96.73g 磷酸酐，在此期间将温度逐渐升至 47℃，如 42—6730 实施例所述在“相同温度”下继续反应 30 分钟（实际上温度升至 48℃）。因为混合物仍混浊并有一些磷酸酐结块，取出 25.55g 试样进行分析。从正磷酸酯（大约—1ppm）到焦磷酸酯（大约—13ppm）再到更高的多磷酸酯（大约—27ppm）的信号区的摩尔比是 23.7 : 64.7 : 11.6，表明转化有限。因此将液体再加热 1 小时到 70℃开始在 70—79℃的第二个 30 分反应期，假设“相同温度”意味着用于磷酸“反应”期的温度。在这一时期后分析 25.87g 新鲜的混合物试样表明在正磷酸酯，焦磷酸酯和多磷酸酯信号区的摩尔比是 40.4 : 55.4 : 4.2，表明转化仍很不完全。

将余下的液体用 230.60g 无水乙醇稀释并用 3 体积新鲜乙醇洗到 2000ml 烧瓶中，稀释剂总共为 1251.03g。将溶液加热至回流，继续加热 20 分钟，然后在油浴中使液体自然冷却并取样。清澄的溶液在 +10℃下冷冻并定期检查晶体的形成。在 7 天内未观察到晶体的形成，因此不再继续处理。

在浓缩后，最终试样的 ^{31}P 谱表明它仍含相当大比例的焦磷酸酯中间体，其与正磷酸酯的摩尔比为 32.0 : 68.0。焦磷酸酯的六信号图与在乙醇处理前取样观察到的图形基本一样，表明唯一显著的变化是一部分焦磷酸酯转化成正磷酸酯。两种正磷酸酯（单和

二烷基酯) 峰都有较小的侧峰, 表明每种产品中都有乙基及 2-乙基己基存在。

^{13}NMR 谱证实了乙基及 2-乙基己基取代的磷酸单和二烷基酯的形成。磷酸乙酯与磷酸 2-乙基己酯的摩尔比为 21 : 79。

虽然各种含磷物的量很难以最终谱图来计算, 因为乙基和 2-乙基己基信号重叠, 如果作出合理的假设即焦磷酸酯和三聚磷酸酯中间体仅通过与 2-乙基己醇反应转化成正磷酸酯且没有明显的酯基转移反应发生, 则可以估算由醇预处理混合物获得的最终组合物。(在本实施例 1 中, 不会发生这类完全转化, 因磷酸酯化试剂过量)。这样估算的组合物的摩尔百分数为 12.6% 磷酸, 63.9% 磷酸单(2-乙基己基) 酯和 23.6% 磷酸二(2-乙基己基) 酯。换算成通常的重量百分数(如果有残留醇, 这些值会较低) 将是 5.5% (重量) 的磷酸, 60.3% (重量) 磷酸单(2-乙基己基) 酯, 和 34.2% (重量) 磷酸二(2-乙基己基) 酯。计算的 MAP : DAP 重量比为 63.9 : 36.1。

上述数据表明所申请的方法不足以完成醇或磷试剂转化成正磷酸酯。在 85% 磷酸与醇的第一步反应中没有磷酸烷基酯形成, 在磷酸酐加入后完成反应需要包括在大大过量的乙醇中溶解和附加的不定的加热期的处理步骤以完成转化。

在两个实施例中, 在与乙醇的第二步反应之前和甚至之后的产品混合物制得了含如此高含量的残留原料醇, 残留磷酸和/或磷

酸二烷基酯的产品混合物以致于所报导的磷酸单烷基酯产率为 94.7% 和 90.2% 在此过程的任何时间都不会有。

最后，有效地使用相当于 125.9% (重量) 的多磷酸的磷酸酯化试剂组合物，达到了在 42—6730 案中描述的 91.4—126.8% 的上限的第二个实施例超过了本文中定义的最大有用浓度 125%，并预计将使得功能性限定的磷酸单烷基酯和磷酸二烷基酯的重量比小于 70 : 30，但在性能上可勉强接受 (见表 1 中实施例 12 和 13)，当然低于在本发明中得到的优选的 80 : 20 的重量比。

表 1: 磷酸酯化试剂组合物, 条件和产品组成

实施例 序号	组合物 (WT. %)	陈化时间 分钟	醇: P_4O_{10} 摩尔比	加料方法 a	初始 H_2PO_4 浓度 (WT. %)	磷酸酯摩尔比 ^b			产品组成 ^b		
						PA	HAP	DAP	U.L.	PA	HAP
1	122.7	10	4.028	P-L	105	0.122	0.776	0.102	1.3	4.6	77.5
2	122.7	50	3.999	L-P	105	0.126	0.764	0.109	1.9	4.6	75.8
3	122.7	120	1.000	L-P	105	0.157	0.746	0.097	2.3	5.3	75.8
4	122.5	130	4.000	L-P	105	0.142	0.787	0.072	2.0	5.3	80.7
5	122.8	120	3.985	L-P	105	0.159	0.758	0.083	3.2	6.0	77.0
6	122.5	100	3.372	P-L	105	0.137	0.763	0.079	1.2	5.1	77.3
7	122.3	60	1.040	P-L	35	0.139	0.759	0.092	1.6	5.1	78.0
8	122.6	70	4.010	P-L	100	0.139	0.759	0.092	2.2	5.1	77.5
9	122.7	120	3.992	L-P	115	0.123	0.759	0.108	1.2	1.6	77.7
10	122.5	100	3.745	L-P	105	0.116	0.783	0.101	16.3	1.6	45.7
11	127.1	120	3.991	L-P	105	0.249	0.532	0.220	2.7	9.1	52.7
12	125.0	110	3.992	L-P	105	0.171	0.652	0.175	1.0	6.3	64.5
13	119.9	120	3.993	L-P	105	0.185	0.741	0.074	5.0	7.0	75.7
14	115.1	120	3.991	L-P	105	0.302	0.671	0.078	15.1	11.4	68.9
15	115.0	-	3.998	-	115	0.282	0.689	0.029	11.8	10.5	69.9
16	122.5	100	3.745	L-P	105	0.116	0.783	0.101	16.3	1.6	45.7
17	127.1	120	3.991	L-P	105	0.249	0.532	0.220	2.7	9.1	52.7
18	125.0	110	3.992	L-P	105	0.171	0.652	0.175	1.0	6.3	64.5
19	119.9	120	3.993	L-P	105	0.185	0.741	0.074	5.0	7.0	75.7
20	115.1	120	3.991	L-P	105	0.302	0.671	0.078	15.1	11.4	68.9
21	115.0	-	3.998	-	115	0.282	0.689	0.029	11.8	10.5	69.9

a P-L表示粉末 (P_4O_{10}) 加到液体 (H_2PO_4) 中; L-P表示液体加到粉末中。

b 磷酸 (PA), 磷酸单烷基酯 (MAP), 磷酸二烷基酯 (DAP) 和非离子化物 (N.I.).