(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3722528号
(P3722528)
(45)発行日　平成17年11月30日(2005.11.30)　(24)登録日　平成17年9月22日(2005.9.22)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C07F 9/38　C07F 9/38 F

請求項の数 5　(全 6 頁)

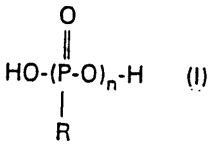
(21)出願番号　特願平7-286022
(22)出願日　平成7年11月2日(1995.11.2)
(65)公開番号　特開平8-208671
(43)公開日　平成8年8月13日(1996.8.13)
審査請求日　平成14年7月24日(2002.7.24)
(31)優先権主張番号　P 44 39 362:8
(32)優先日　平成6年11月4日(1994.11.4)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　597109656
クラリアント・ゲゼルシヤフト・ミト・ベシユレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国、６５９２９フランクフルト・アム・マイン、ブリユーニングストラーセ、５０
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎　光史
(74)代理人　100092244
弁理士　三原　恒男
(74)代理人　100093919
弁理士　奥村　義道

最終頁に続く

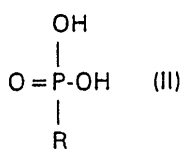
(54)【発明の名称】アルカンホスホン酸無水物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（Ｉ）
【化１】

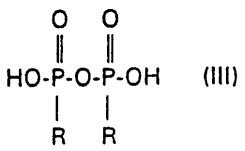


(I)

（式中、Ｒは、直鎖又は分岐の置換されていないC_1-C_6-アルキルを示し、そしてｎ≧３を示す）
で表されるアルカンホスホン酸無水物を製造する方法において、
【化２】



(II)



(III)

（式中、Ｒは、直鎖又は分岐のC_1-C_6-アルキルを示す）
で表される一般式（ＩＩ）のアルカンホスホン酸又は一般式（ＩＩＩ）のピロアルカンホ

スホン酸から、溶剤を添加しないで、水を熱分解的に除去し、そして不活性ガス流を用いてその反応混合物から水を除去することを特徴とする、上記方法。
【請求項２】
Ｒがメチル、エチルまたはプロピルであり、そしてｎが３～１５０である請求項１に記載の方法。
【請求項３】
Ｒがメチルである請求項２に記載の方法。
【請求項４】
熱分解を２２０～３５０℃で行う請求項１に記載の方法。
【請求項５】
反応中に不活性ガス流を溶融物中に通すと同時に、２～１０ｍｂａｒの減圧が得られるように排気する請求項１に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、縮合剤及び中間体、例えばこの目的のために必要である対応するアルカンホスホン酸ジクロリドを用いないで、対応する酸を脱水してアルカンホスホン酸無水物を直接製造する方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
アルカンホスホン酸無水物を製造する多様な方法が知られている。これらは、一般的に対応するアルカンホスホン酸から出発する。例えば三塩化リン、塩化チオニル又はホスゲンを使用することによって、これらをアルカンホスホン酸ジクロリドに変換することができる（ドイツ特許出願公開第2225545 号明細書参照）。次いで、異なる合成方法によって、このアルカンホスホン酸ジクロリドからアルカンホスホン酸無水物を得ることができる：アルカンホスホン酸ジクロリドをアルカンホスホン酸又は化学量論的量の水と反応させて、同時に形成される塩化水素とともにアルカンホスホン酸無水物を得ることができる（ヨーロッパ特許第15483 号参照）。もう一つの公知の方法は、例えば無水酢酸を用いたアルカンホスホン酸のトランス無水物化（trans-anhydridation ）である（ドイツ特許出願公開第2758580 号明細書参照）。この工程では、アルカンホスホン酸と無水酢酸との混合物を加熱して還流し、形成される酢酸を連続的に留去する。その他の方法では、アルカンホスホン酸ジクロリドを化学量論的量のアルカンホスホン酸ジメチルと反応させるが、この際同時に塩化メチルが形成される（D. Grant, J. R. Van Wazer, C. H. Dungan, J. Polym. Science, A-15, 1967, 57参照）。単純な熱分解によるアルカンホスホン酸の直接縮合反応は、ドイツ特許出願公開第2811628 号明細書中に開示されている。この文献と比較してみると、D. Grant, J. R. Van Wazer, C. H. Dungan （J. Polym. Science, A-15, 1967, 57 ）は、例えば単純な熱分解によってメタンホスホン酸から水を熱的に除去することは実施不可能であることを示している。
【０００３】
D. Grant, J. R. Van Wazer, C. H. Dungan （J. Polym. Science, A-15, 1967, 57 ）の研究に一致した比較例では、縮合生成水とすでに形成された無水物との逆反応を避けられないので、熱分解では非常に不十分な無水物含有量しか得られないことが示されている。従って、ドイツ特許出願公開第4126235 号明細書にすでに述べられているようなドイツ特許出願公開第2811628 号明細書中で提案された方法は、アルカンホスホン酸無水物を製造するための経済的な方法として示されていない。しかしながら、他方でアルカンホスホン酸ジクロリドを使用することにより、大量の毒性又は腐食性ガスが形成される。さらに、例えば無水酢酸又はジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC ）のような水を取り込む助剤を大量に縮合中に使用しなければならない。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、毒性又は腐食性ガスの形成、すなわち中間体としてアルカンホスホン酸ジクロリドの形成を避け、縮合剤を使用しないで、高収量、高純度でアルカンホスホン酸無水物を製造する方法を開発することにある。さらに、この方法は、アルカンホスホン酸の熱縮合において形成された水を、すでに形成されたアルカンホスホン酸無水物との逆反応から避けられるものでなければならない。

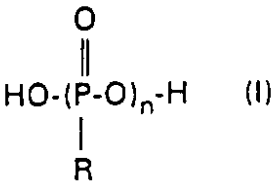
【０００５】

【課題を解決する手段】

この課題は、下記一般式（Ｉ）

【０００６】

【化３】



(I)

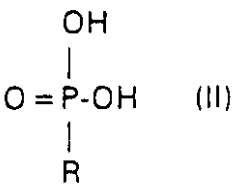
【０００７】

（式中、Ｒは、直鎖又は分岐の置換されていないC_1-C_6-アルキルを示し、そしてｎ≧３を示す）

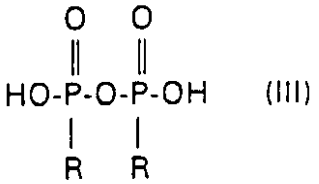
で表されるアルカンホスホン酸無水物を製造する方法において、

【０００８】

【化４】



(II)



(III)

【０００９】

（式中、Ｒは、直鎖又は分岐のC_1-C_6-アルキルを示す）

で表される一般式（ＩＩ）のアルカンホスホン酸又は一般式（ＩＩＩ）のピロアルカンホスホン酸から、溶剤を添加しないで、水を熱分解的に除去し、そして不活性ガス流を用いてその反応混合物から水を除去することを特徴とする上記方法によって達成される。

メタンホスホン酸－、エタンホスホン酸－及びプロパンホスホン酸無水物を製造するためにこの方法を使用するのが有利であり、この際ｎは少なくとも３であり、一般的には３～１５０、好ましくは５～１００である。

【００１０】

この方法の長所は、熱縮合において形成された水を不活性ガス流を用いて平衡状態から完全に除去することができ、従って逆反応を避けることができる点にある。不活性ガス流を流すような単純な技術的方法によって無水物の収量及び純度が著しく上昇することは驚くべきことである（例１／比較例を参照）。さらに、本発明の方法によって、腐食及びエネルギー消費の低減した長所を有する著しく低い温度が可能となる。さらに、生成物に含まれる濁り度の原因となる分解生成物の量が著しく減少する。

【００１１】

さらに、DCC 、無水酢酸のような水を取り込む助剤の使用は省略することができる。

さらに、出発物質としてアルカンホスホン酸ジクロリドを使用しないことによって、無水物の合成において腐食性及び毒性ガスの形成を避けることができる。

この工程を実施するために、不活性雰囲気下においてアルカンホスホン酸又はピロアルカ

ンホスホン酸を200 ～350 ℃、好ましくは250 ～300 ℃に加熱する。200 ℃に達した際に、反応槽を排気し、それと同時に不活性ガス流を溶融物中に導入し、2 ～10mbar、好ましくは3 ～4mbar の減圧を達成する。

【００１２】

選択された減圧に従い、温度が選択され、この温度は30～70℃、好ましくは40～60℃であり、対応するアルカンホスホン酸又はピロアルカンホスホン酸の沸点又は昇華点を下回る温度である。

この温度で縮合反応において形成される水は、不活性ガス流によって反応槽から除去され、間に接続されたコールドトラップに収集される。

【００１３】

熱分解時間は、アルカンホスホン酸の種類及び設定温度によるが、10～20時間である。

熱分解が終了した後に、形成される無水物を反応槽から直接留去することができる（ドイツ特許出願公開第4126235 号参照）。この目的のために、不活性ガスの導入を止め、アルカンホスホン酸無水物が留去されるまで、従って純粋な形で単離されるまで減圧度及び／又は温度を上昇させる。

【００１４】

アルカンホスホン酸無水物を水と反応させ、対応するアルカンホスホン酸を得ることによって、生成物純度を測定する。ここで、１モルのアルカンホスホン酸当たり１モルの水が消費される。特定の量（例えば１モル）のアルカンホスホン酸無水物を一定量の水と反応させ、反応後に残留した水の含有量を（例えば、カールフィッシャー法によって）測定し、実際の水の消費量と理論上の水の消費量を比較することによって、生成物に含まれた無水物含有量を測定する。水解物の^{31}P-NMR により、実際に無水物中のモノマー単位が、もっぱら対応するアルカンホスホン酸基からなっているかどうかをさらにチェックすることができる。

【００１５】

アルカンホスホン酸無水物は、有機リン生成物の製造において、縮合助剤又は中間体として使用され得る。さらに、これらは難燃剤、金属抽出剤又は防食剤の製造剤として使用され得る。

【００１６】

【実施例】

以下の例は、本発明を説明するものであり、限定するものではない。

ドイツ特許出願公開第2811628 号明細書の例と類似した方法による比較例

220gのメタンホスホン酸をドイツ特許出願公開第2811628 号明細書中に示された装置に導入し、0.1 ～0.3mbar の圧力で300 ～320 ℃に加熱する。3 時間後に、形成されるメタンホスホン酸無水物の一部を留去し始める。ここで水の除去が完全ではないので、装置の底部で熱縮合により水が連続して形成され、留去されるメタンホスホン酸無水物と逆反応し、ピロメタンホスホン酸を形成する。従って、得られる留出物の無水物含有量は約60%でしかない。

例１

内部温度計、ガス導入キャピラリー及び短い蒸留ブリッジを備えた丸底フラスコ中で、400gのメタンホスホン酸を窒素雰囲気下で200 ℃に加熱する。200 ℃に達した際に、装置を排気し、次いで3mbar の減圧となるように窒素を溶融物中に流す。その後、温度を290 ℃に上昇させる。10時間の熱分解の後に窒素の導入を止める。これによって、減圧は0.5mbar に改善され、同時に形成される無水物を留去し始める（頂部温度250 ℃、底部温度300 ℃、0.5mbar ）。無色溶融物としてメタンホスホン酸無水物を受槽中に収集する。無水物含有量は90%であり、収量は82%である。

例２

例１と類似した方法を用いて、400gのピロメタンホスホン酸を270 ℃で15時間熱分解した。

【００１７】

底部温度を300 ℃、圧力を0.5mbar 、頂部温度を250 ℃として留去し、無水物含有量が92％であるメタンホスホン酸の無水物を収量86％で得る。

例３

例１と類似した装置を用いて、500gのプロパンホスホン酸をアルゴン雰囲気下で200 ℃に加熱し、次いで装置を排気する。4mbar の減圧となるようにフリットとともに取り付けられた導入チューブを通して、アルゴンを溶融物に流す。その後、温度を270 ℃に上昇し、溶融物を18時間熱分解する。次いで、プロパンホスホン酸の無水物を底部温度270 ℃、2mbar で留去する。これによって、無水物含有量が80％である粘性油を収量87％で得る。

フロントページの続き

(72)発明者　カール・クリストフ・モーレンコップ
ドイツ連邦共和国、６０５２９　フランクフルト、ガイゼンハイマー・ストラーセ、８８
(72)発明者　エルンスト・インゴー・ロイポルト
ドイツ連邦共和国、６１２６７　ノイー　アンスパッハ、アウフ・デル・エルレンウイーゼ、６１
(72)発明者　ギユンター・ロッシエル
ドイツ連邦共和国、６５７７９　ケルクハイム、ヘルデルリンストラーセ、６４

審査官　星野　紹英

(56)参考文献　特開昭５４－１２８５２５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１０５９９５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－１１８４９７（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２０９０５７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２２４０７８（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０５９６７９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C07F 9/38