

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C07F 9/09

(45) 공고일자 1983년03월 12일  
(11) 공고번호 특1983-0000552

(21) 출원번호	특 1979-0003869	(65) 공개번호
(22) 출원일자	1979년 11월 06일	(43) 공개일자
(71) 출원인	미쓰이 도오아쓰 가가꾸 가부시키 가이사    마쓰바야 세이이찌 일본국 도오꼬도 지요다꾸 가스미가세찌 3쵸메 2방 5고	
(72) 발명자	야마모토 류이찌 일본국 후꾸오까쵸 오무다시 시로가네쵸 137반찌 도리스 마사아끼 일본국 후꾸오까쵸 오무다시 스와마찌 1-37반찌	
(74) 대리인	이준구	

**심사관 : 김의박 (책자공보 제789호)**

**(54) 인산 에스테르류 및 티오인산 에스테르류의 제조방법**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

인산 에스테르류 및 티오인산 에스테르류의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 수산기를 함유하는 유기 화합물과 옥시염화인 또는 티오염화인과의 반응을 시켜 인산에스테르류 및 티오인산에스테르류를 제조하는 신규의 방법에 관한 것이다.

알코올류 또는 페놀류와 옥시염화인 또는 티오염화인과의 반응 생성물인 인산에스테르류 및 티오인산에스테르류는 농약, 수지가소제 및 이들의 제조 원료로서 오랫동안 사용되어 왔다. 이를테면 크레졸과 옥시염화인과의 반응 생성물인 인산트리크실렌(이하 TCP라 함)은 초기에는 질산셀룰로오스용 가소제로 개발되었으나, 이후에는 폴리염화비닐용 가소제로서 광범위하게 사용되어 왔다. 이와 같이 이들의 제조방법에 대해서는 여러가지의 방법들이 오래전서부터 제안되어 왔다.

TCP 제법의 반응 속도론에 대해서는 일본국 '화학공업' 제4권, NO 12 제 17 내지 12페이지에 기재되어 있다. 제조방법에 대해서는 상기 문헌에 서술되어 있는데, (a) 무촉매방법, (b) 염기성 촉매방법, (c) 산촉매방법 및 (d) 금속성 염 방법 등 4 종류로 분류되어 있다.

(a) 무촉매 방법에 있어서는, 페닐기에 의해 옥시염화인의 보다 많은 염소 원자들이 치환되기 때문에 옥시염화인의 에스테르화 반응이 지연되고, 또한 빈도인자도 감

(b) 염기성 촉매 방법은 통상 제3급 아민류를 사용하는데, 모노 및 디에스테르류의 생성율은 향상되나 트리에스테르류의 생성을 향상시키는 데는 이들 촉매류는 비효과적이다.

(c) 산촉매 방법은 무수염화 알루미늄, 염화철, 염화마그네슘 등을 사용하는 것인데, 염화알루미늄을 사용하는 경우에는 디 및 트리에스테르류의 생성율은 감소되지 않기 때문에 반응을 상당히 낮은 온도에서 짧은 시간내에 종료시킬 수는 있으나, 염화알루미늄을 사용하면 프리델-크라프트 반응이 일어나 하나 이상의 페닐기가 인 원자에 직접 결합되는 바람직하지 못한 화합물류가 생성된다.

(d) 금속성염 방법은 가장 전형적인 방법으로서 유기합성 분야에 이용되는 방법이다. 이 방법을 이용하면 반응을 낮은 온도에서 짧은 시간내에 종료시킬 수가 있으며, 제품도 정량적인 수율로 얻을 수가 있으나 크레졸을 금속염으로 전환시켜야만 되는 등 경제적인 악효과 때문에 공업적으로 적합하지 못하다는 것이 문헌상에 기재되어 있다.

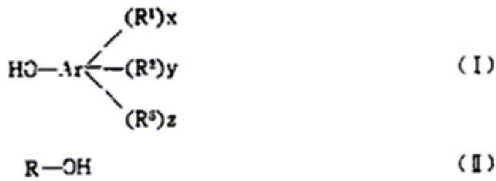
본 발명의 목적은 수산기를 함유하는 유기화합물과 옥시염화인 또는 티오염화인으로부터 용이하고 양호한 수율로 인산에스테르류 또는 티오인산에스테르류를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 옥시염화인 또는 티오염화인과 반응성이 있는 하나 이상의 다른 관능기와 수산기를 함유하는 유기화합물을 사용하여, 유기화합물의 수산기만이 옥시염화인 또는 티오염화인과 선택적으로 반응시킴을 특징으로 하는 인산에스테르

상기 목적들은 수산기를 함유하는 유기 화합물과 옥시염화인 또는 티오염화인과의 알카리 금속의 수산화

물류와 탄산염류로 구성되는 그룹에서 선택되는 1종 이상의 알카리금속 화합물(a), 물(b) 및 유기용매(c)와의 공존하에 반응시켜 인산에스테르류와 티오인산에스테르류로 구성되는 그룹으로부터 선택된 에스테르 화합물을 제조함으로써 완성할 수 있다.

전술한 수산기를 함유하는 화합물류는 하기 일반식(I)로 표시되는 화합물류와 하기 일반식(II)로 표시되는 화합물류로 구성되는 그룹에서 선택하는 것이 바람직하다.



상기 식에서, R<sup>1</sup>는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 알콕시알킬기, 아릴기, 아릴킬기, 아릴옥시기 또는 아릴술폰닐기이며, R<sup>1</sup>으로 표시되는 유기기는 또한 하나 이상의 할로겐 원자, 저급 알킬기 또는 저급 알콕시치환체를 더 포함하는 수도 있고, R<sup>2</sup>는 수소원자, 니트로기, 니트로소기, 아미노기, 모노 또는 디알킬아미노기, 또는 모노 또는 디아실아미노기이며, R<sup>3</sup>는 수소원자 또는 할로겐 원자이고, Ar는 방향족기이며, X, Y 및 Z는 0 내지 5의 수로서, x+y+z의 합은 5와 같거나 5 미만이고, 는 알킬기, 알케닐

본 발명자들은 수산기를 함유하는 유기 화합물과 옥시염화인 또는 티오염화인과의 알카리금속의 수산화물류 또는 탄산염류, 물 및 유기 용매와의 공존하의 비교적 낮은 온도에서 반응시킴으로써 인산 에스테르 및 티오인산 에스테르류를 양호한 수율로 제조할 수 있음을 발견하였다.

과거에는, 옥시염화인과 티오염화인이 물과 접촉할 경우에는 가수분해 된다고 생각하여 왔기 때문에 수산기를 함유하는 유기화합물과 옥시염화인 또는 티오염화인과의 알카리와 물과의 공존하에 반응시켜 인산에스테르류 또는 티오인산에스테르류를 양호한 수율로 제조한다는 것은 획기적인 사실인 것이다.

이 사실을 본 발명자들은 옥시염화인 또는 티오염화인의 가수분해 반응보다 알카리와 물과의 공존하에 수산기와 옥시염화인 또는 티오염화인과의 반응이 보다 빨리 진행되기 때문이라고 생각하였다.

수산기를 함유하는 유기화합물과 옥시염화인 또는 티오염화인과의 반응은 여러가지의 방법으로 행할 수가 있다. 바람직한 하나의 구현에 따르면 옥시염화인 또는 티오염화인을 유기용매 존재하에 수산기를 함유하는 유기화합물에 첨가하여 생성하는 혼합물을 80℃ 미만의 온도로 유지하고, 여기에 알카리 금속의 수산화물 또는 탄산염의 수용액 또는 현탁액을 적가한다. 바람직한 또 하나의 구현에 따르면 알카리 금속의 수산화물 또는 탄산염과 물을 수산기를 함유하는 유기 화합물에 첨가하여 생성되는 혼합물을

전술한 바와 같이 수산기를 함유하는 유기화합물은 일반식(I)과 (II)로 표시되는 화합물의 군 중에서 선택하는 것이 바람직하다.

일반식(I)로 표시되는 화합물의 예로서는, 페놀 ; 모노, 디, 트리, 테트라 및 펜타알킬페놀류 ; 모노, 디 및 트리알콕시페놀류 ; 알킬알콕시페놀류 ; 모노 및 디알케닐페놀류 ; 알케닐알콕시페놀류 ; 모노, 디, 트리, 테트라 및 펜타할로페놀류 ; 알킬할로페놀류, 알콕시할로페놀류 및 니트로할로페놀류 ; 모노, 디 및 트리니트로페놀류 ; 알킬니트로페놀류 및 알콕시니트로페놀류 ; 아미노페놀류 ; N-모노알킬아미노페놀류 및 N,N-디알킬아미노페놀류 ; N-모노아실아미노페놀류 및 N,N-디아실아미노페놀류 ; 아미노알킬페놀류 ; 아미노니트로페놀류 및 아미노할로페놀류 ; 페닐페놀류 ; 페닐알킬페놀류 ; 시클로헥실페놀류 ; 시클로헥실알킬페놀류 ; 페녹시페놀류 ; 페닐술폰페놀류 ; 시클로헥실옥시페놀류와 전술한 화합물류의 이성체류 및 전술한 화합물류 중의 벤젠핵을 나프탈렌핵으로 치환하여 얻어지는 화합물류가 있다.

일반식(II)로 표시되는 화합물류의 예로서는 알칸올류, 알켄올류, 시클로헥산올류, 알킬시클로헥산올류, 알콕시알칸올류, 페닐알칸올류, 알킬페닐알칸올류, 할로페닐알칸올류, 할로알칸올류 및 전술한 화합물류의 이성체류가 있다. 이들 화합물류는 단독으로 또는 3종까지의 성분과를 혼합하여 사용할 수가 있다.

수산기를 함유하는 유기화합물과 옥시염화인 또는 티오염화인은 2.5 : 1 내지 20 : 1 범위내의 몰비로 하여 사용한다. 옥시염화인 또는 티오염화인은 반응시에 어느 정도 가수분해 반응에 종속되기 때문에 수율을 향상시키기 위해서는 통상 수산기를 함

알카리 금속 화합물(이하 알카리라 한다)은 나트륨과 칼륨의 수산화물류 및 탄산염류 중에서 선택되며, 20중량 내지 60중량% 농도의 알카리를 함유하는 수용액 또는 현탁액(이하 알카리수라 한다)형으로 하여 사용하는 것이 바람직하다.

알카리는 화학양론 량과 동량 또는 약간 과잉, 즉 옥시염화인 또는 티오염화인 몰당 3몰을 사용하는 것이 바람직하다.

전술한 바와 같이 알카리 수종의 알카리 농도는 20 내지 60중량%의 범위가 바람직하다. 이 농도가 20중량% 미만인 경우에는 옥시염화인 또는 티오염화인의 잔존 염소 원자들 및 중간 생성물(모노 및 디에스테르류)이 가수분해가 쉽다. 이 농도가 60중량% 이상일 경우에는 알카리 수종의 옥시염화인 또는 티오염화인의 가수분해 반응이 에스테르화 반응보다 빨리 진행되어 반응속도가 감소되는 악효과가 발생한다. 그러므로 바람직한 농도 범위는 30 내지 50중량%이다.

물은 전술한 바와 같이 알카리수의 형으로 하여 반응계에 첨가시키는 것이 바람직하다. 또는 물만을 반응계에 첨가시킨 다음에 알카리를 첨가시킬 수도 있다. 이 경우에는, 반응계 중에 형성된 알카리 수종의 알카리 농도가 20 내지 60중량%가 되도록 물의 양을 첨가하여야 한다.

유기용매는 옥시염화인 또는 티오염화인에 불활성이며 원료로 사용하는 수산기를 함유하는 유기 화합물

을 용해시킬 수 있는 모든 유기용매를 사용할 수 있다.

유기용매의 예로서는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸 n-프로필케톤, 메틸 n-부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디에틸케톤 등의 케톤류 ; 이소프로필에테르, n-부틸에테르, 1,4-디옥산, 디에틸렌글리콜올, 디메틸에테르 등의 에테르류 ; 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 에틸렌디클로라이드 등의 염소화 지방족 탄화수소류 ; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 디에틸벤젠, 모노클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 비치환 또는 치환 방향족 탄화수소류가 있다. 경우에 따라서는, 수산기를 함유하는 유기 화합물이 용매로 작용할 수 있도록 이 화합물을 과잉으로 하여 사용할 수도 있다.

반응 온도는 80℃ 미만이 바람직하고, 0° 내지 50℃ 범위의 온도가 보다 바람직하다. 반응 온도가 이 범위보다 높을 경우에는, 옥시염화인 또는 티오염화인의 분해반응이 일어나 부산물의 생성이 증가되는 악효과가 발생하며, 반응 온도가 이 범위보다 너무 낮을 경우에는 반응속도가 감소되기 때문에 반응 시간이 연장되어 바람직하지 않은 가수분해물의 생성이 증가되는 현상이 일어난다. 반응 온도는 20° 내지 40℃의 범위가 가장 바람직하다.

반응 시간은 반응 온도에 따라 좌우되나, 일반적으로 반응시간은 전술한 이상적인 반응 온도의 범위내에서 1 내지 6시간이 바람직하다.

본 발명에 따라 트리에스테르를 제조할 경우에 있어서, 반응혼합물 중에 소량의 모노 및 디에스테르류, 미반응 수산기를 함유하는 유기 화합물 및 이들의 가수분해물 등이 함유되는 수도 있기 때문에 우선 반응 혼합물을 진공 증류시켜 유기 용매와 미반응

생성물이 액상인 경우에는 반응 혼합물을 알칼리수로 세척한 다음 물로 세척한 후 증류시킨다.

본 발명의 방법에 따라서 수산기를 함유하는 유기 화합물과 옥시염화인 또는 티오염화인으로부터 인산에스테르 또는 티오인산에스테르를 양호한 수율로 제조할 수가 있다. 수산기를 함유하는 유기화합물이 옥시염화인 또는 티오염화인과 반응성이 있는 하나 이상의 관능성기를 함유하고 있다 하더라도(예, p-아미노페놀), 수산기만이 옥시염화인 또는 티오염화인과 선택적으로 반응되기 때문에 목적하는 제품[예, 트리스(4-아미노페닐) 포스페이트 또는 트리스(4-아미노페닐) 티오포스페이트]을 직접 제조할 수가 있다.

상기와 같은 경우에 있어서 중전의 방법으로는 아미노기와 옥시염화인 또는 티오염화인과의 반응을 피할 수가 없기 때문에 수산기만을 선택적으로 반응시키는 것은 아주 불가능한 것으로 생각되어 왔다. 따라서 전술한 제품의 제조방법에 대하여 여러가지 방법이 제안되어 왔다. 이를테면, 트리페닐에스테르(트리페닐포스페이트 또는 트리페닐티오포스페이트)를 합성하는 방법으로서, 니트로화한 다음에 생성되는 니트로 화합물을 상응하는 아민으로 환원시키는 방법이 있고, 또 하나의 방법은 나트륨 p-니트로페네이트와 옥시염화인 또는 티오염화인을 반응시킨 다음에 생성되는 니트로 화합물을 상응하는 아민으로 환원시키는 방법이 있다. 그러나 이들의 방법은 니트로 화합물이 폭

또, 본 발명의 방법은 수산기를 함유하는 유기 화합물을 금속염으로 전환시키는 단계를 제거할 수가 있고 비교적 낮은 온도에서 보다 짧은 시간내에 반응을 용이하게 행할 수가 있기 때문에 금속염 방법에 비하여 우수한 효과가 있다.

하기에 실시예들을 열거하여 본 발명을 보다 상세하게 서술하겠으나 이들 실시예들만으로 본 발명의 범위가 국한되는 것은 아니다.

#### [실시예 1]

교반기, 온도계, 응축기 및 적하 깔대기가 장착된 3ℓ 용 4구 플라스크에 아세톤 2,000ml, p-니트로페놀 139.1g(1.0몰)을 취한 다음, 생성되는 용액에 옥시염화인 55.2g(0.36몰)을 첨가한 후, 바로 45%(W/W)의 수산화나트륨 수용액 96.0g(1.08몰)을 10분 동안에 걸쳐서 적하 깔대기를 통하여 맹렬하게 교반(600rpm)하면서 상기 용액에 적가하였다. 이때 물로 냉각하여 반응온도를 30℃ 미만으로 유지한 후, 반응을 5시간 동안 계속 행하였다.

반응 혼합물을 감압하의 30° 내지 40℃에서 농축시킨 다음, 반응 혼합물의 pH가 11이 될때까지 30%(W/W)의 수산화나트륨 수용액을 적가하였다. 생성되는 침전물을 여과 분리하고 물로 세척한 다음, 60° 내지 80℃에서 12시간 동안 진공 건조하였다.

강알칼리성 모액중에는 p-니트로페놀, 모노 및 디에스테르류와 이들의 가수분해물이 함유되어, 융점이 154.0° 내지 156.0℃인 백색 결정의 트리스(p-니트로페닐) 포스페이트 98.4g을 얻었다. 수율은 원료로 사용한 p-니트로페놀양에 대하여 64%이었다. 메탄올로 재결정화하여 정제한 다음, 원소분석을 행하였더니 다음과 같은 결과가 얻어졌다.

원소분석 : (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub>N<sub>3</sub>P)

계산치 : C 46.85(%)      H 2.60(%)      N 9.11(%)      P 6.72(%)

실 측 치 : 48.68      2.66      8.87      6.75

#### [실시예 2]

옥시염화인 대신에 티오염화인 62.7g(0.37몰)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 조작을 반복 행하여 융점이 171° 내지 175℃인 백색 결정의 트리스(p-니트로페닐) 티오포스페이트 143.1g(0.30몰)을 얻었다. 수율은 원료로 사용한 p-니트로페놀 양에 대하여 30%이었다. 메탄올로 재결정화하여 정제한 다음 원소분석을 행하였더니 다음과 같은 결과가 얻어졌다.

원소분석 : (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub>N<sub>3</sub>PS)

계 산 치 : C 45.28(%) H 2.52(%) N 8.81(%) P 6.50(%) S 6.71(%)

실 측 치 : 45.01 2.60 8.59 6.42 6.63

[실시에 3]

p-니트로페놀 대신에 페놀 94.1g(1.0몰)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 조작을 반복 행하여 융점이 47.5° 내지 49°C인 백색 결정의 트리페닐포스페이트 63.0g을 얻었다. 수율은 원료로 사용한 페놀량에 대하여 58%이었다. 메탄올로 재결정화하여 정제한 다음 원소분석을 행하였더니 다음과 같은 결과가 얻어졌다.

원소분석 : (C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>P)

계 산 치 : C 66.26(%) H 4.60(%) P 9.50(%)

실 측 치 : 66.20 4.66 9.48

[실시에 4]

p-니트로페놀 대신에 N-아세틸-p-아미노페놀 151.2g(1.0몰), 옥시염화인 대신에 티오염화인 62.7g(0.37몰)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 조작을 반복 행하여 융점이 194° 내지 196°C인 백색 결정의 트리스(N-아세틸-p-아미노페닐)티오포스페이트 157.3g을 얻었다. 수율은 원료로 사용한 N-아세틸-p-아미노페놀에 대하여 92%이었다. 메탄올로 재결정화하여 정제한 다음, 원소분석을 행하였더니 다음과 같은 결과가 얻어졌다.

원소분석 : (C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>PS)

계 산 치 : C 56.14(%) H 4.70(%) P 6.03(%) S 6.24(%) P 8.18(%)

실 측 치 : 53.23 4.65 6.00 6.21 8.21

[실시에 5]

p-니트로페놀 대신에 p-아미노페놀을 32.8g(0.30몰)을 사용하고 또한 옥시염화인의 양을 16.6g(0.108몰)로 감소시킨 것을 제외하고는 실시예 1의 조작을 반복 행하여 융점이 153° 내지 155°C인 백색 결정의 트리스(p-아미노페닐) 포스페이트 22.3g을 얻었다. 수율은 원료로 사용한 p-아미노페놀량에 대하여 60%이었다. 메탄올로 재결정화하여 정제한 다음 원소분석을 행하였더니 다음과 같은 결과가 얻어졌다.

원소분석 : (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>NP)

계 산 치 : C 58.22(%) H 4.89(%) N 11.32(%) P 8.36(%)

실 측 치 : 58.13 5.0 11.28 8.20

[실시에 6]

p-니트로페놀 대신에 p-아미노페놀 32.8g(0.3몰), 옥시염화인 대신에 티오염화인 18.3g(0.108몰)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 조작을 반복 행하여 융점이 154° 내지 156°C인 백색 결정의 트리스(p-아미노페닐) 티오포스페이트를 얻었다. 수율은 원료로 사용한 p-아미노페놀량에 대하여 64%이었다.

메탄올로 재결정화하여 정제한 다음 원소분석을 행하였더니 다음과 같은 결과가 얻어졌다.

원소분석 : (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>PS)

계 산 치 : C 56.0(%) H 4.6(%) N 10.8(%) P 8.0(%) S 8.2(%)

실 측 치 : 55.6 4.8 10.7 8.2 8.1

[실시에 7]

교반기, 온도계, 응축기 및 적하 깔대기가 장착된 2ℓ 용 4구 플라스크에 톨루엔 900ml를 취한 다음, 여기에 p-크레졸 108.1g(1.0몰)을 용해시켜 생성되는 용액에 옥시염화인 55.2g(0.36몰)을 첨가시킨 후, 바로 45%(W/W)의 수산화나트륨 수용액 96.0g(1.08몰)을 10분 동안에 걸쳐 적하 깔대기를 통해 맹렬하게 교반(600rpm)하면서 상기 용액에 적가하였다. 이때 물로 냉각하여 반응 온도를 30°C로 유지한 후 이 온도에서 5시간 동안 반응을 계속 행하였다.

반응 온도를 30°C 이하로 유지하면서, 반응 혼합물을 30%(W/W)의 수산화나트륨 용액으로 세척한 다음 물로 수세하였다. 생성되는 톨루엔층을 톨루엔으로 분리한 다음 진공 증류를 행하여 절대압력 5mmHg하에서

융점이 245° 내지 260°인 무색 투명한 액체인 트리스(p-메틸페닐) 포스페이트(d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.16~1.17) 108g(0.29몰)을 얻었다. 수율은 원료로 사용한 p-크레졸량에 대하여 87%이었다. 원소분석 결과치는 하기와 같다.

원소분석 : (C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>P)

계 산 치 : C 68.48(H) H 5.71(%) P 8.42(%)

실 측 치 : 68.30 5.79 8.40

[실시에 8]

p-크레졸 대신에 2-에틸헥실알코올 130g(1.0몰)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7의 조작을 반복하여 절대압력 5mmHg 하에서 융점이 210° 내지 220℃인

원소분석 : (C<sub>24</sub>H<sub>51</sub>O<sub>4</sub>P)

계산치 : C 66.36(%)      H 11.75(%)      P 7.14(%)      O 14.75(%)

실 측 치 :    66.33                                  11.76                                  7.11                                  -

[실시예 9]

실시예 1에서 사용한 반응기 내에 N-아세틸-p-아미노페놀 136.2g(0.9몰)과 아세톤 2.160g을 첨가하고 실온에서 30분 동안 교반을 행하여 용액을 만들었다. 48.2%(W/W)의 수산화나트륨수용액 77.1g(0.93몰)을 15분 동안에 거쳐 맹렬히 교반하면서 상기 용액에 적가하였다. 이때 외부에서 냉각을 행하여 반응온도를 10° 내지 15℃로 유지한후 30분 동안 교반을 계속 행하였다. 다음에 티오염화인 50.7g(0.3몰)을 1시간에 걸쳐서 상기 용액에 첨가한 후 반응을 5시간 동안 더 계속 행하였다.

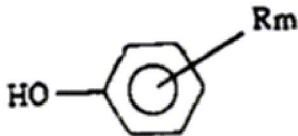
60℃에서 증류를 행하여 아세톤을 반응 혼합물로부터 제거한 다음 생성되는 농축물을 3000g의 빙수(0° ~ 10℃) 중에 주입하고 30분 동안 교반을 행한 다음 혼합물을 일야 방치하였다. 생성 석출물을 여과하여 습한 여재를 막자사발 내에서 분쇄한 다음 3ℓ 들이 비이커내로 옮겼다. 여기에 2000g의 빙수와 45(W/W)의 수산화나트륨 수용액을 첨가한 다음 10° 내지 20℃에서 2시간 동안 교반을 행하였다.

생성되는 석출물을 여과하여 물로 세척한 다음 80℃에서 10시간 동안 진공 건조시켰더니 융점이 193° 내지 196℃인 백색 결정의 트리스(4-아세틸아미노페노닐) 티

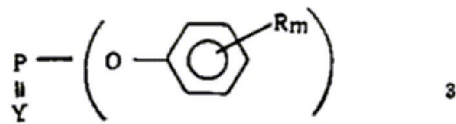
### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

일반식



(R은 아미노, 모노알킬아미노, 디알킬아미노, 모노아실아미노 또는 디아실아미노 그룹이며, m은 1~5의 정수임)의 페놀 화합물과 옥시염화인 또는 티오염화인과 반응시켜 일반식



(R 및 m은 상기 정의와 같고, Y는 산소 또는 유황원자임)의 트리아릴 인산염 및 트리인산염으로 구성된 그룹으로부터 선택된 에스테르 화합물의 제조하는 방법에 있어서 알칼리 금속의 수산화물과 탄산염으로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 알칼리 금속 화합물, 물 및 불활성 유기용매 존재하 80℃이하의 온도에서 반응을 수행시킴을 특징으로 하는 에스테르 화합물의 제조방법.