[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07F 9/09 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510004676.9

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1315853C

[22] 申请日 2002.5.30
[21] 申请号 200510004676.9
分案原申请号 02121657.6
[30] 优先权
[32] 2001. 5.31 [33] JP [31] 165040/01
[32] 2001. 5.31 [33] JP [31] 165056/01
[32] 2001. 9.25 [33] JP [31] 291848/01
[32] 2001.11.20 [33] JP [31] 355203/01
[32] 2001.11.21 [33] JP [31] 355728/01
[73] 专利权人 花王株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 露谷伸司 柴田坚吾 相泽一德
坂田胜 森下贡
[56] 参考文献
JP56079697A 1981.6.30
JP11255785A 1999.9.21
GB1160951A 1969.8.13
JP57035595A 1982.2.26
JP11158193A 1999.6.15
审查员 林 琳
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 曹 雯 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 29 页 附图 1 页

[54] 发明名称

磷酸酯的制造方法

[57] 摘要

提供能够容易而且迅速地制造臭气少的磷酸酯的方法。 在使有机羟基化合物和磷酸化剂反应制造磷酸酯时，导入惰性气体进行反应的磷酸酯的制造方法。

1.磷酸酯的制造方法，该制造方法是在使有机羟基化合物和磷酸化剂反应制造磷酸酯时，导入惰性气体进行反应。

2.根据权利要求 1 所述的制造方法，其中，在 70kPa 以下的减压下进行反应。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的制造方法，其中，惰性气体是氮气。

磷酸酯的制造方法

本申请是申请号为02121657.6，申请日为2002年5月30日，发明名称为“磷酸酯的制造方法”的分案申请。

技术领域

本发明是关于磷酸酯的制造方法。更详细地说，是关于例如在洗发剂、洗涤剂、洗面剂、乳化剂等中有效的磷酸酯的制造方法。

现有技术

有机羟基化合物的磷酸酯（以下也称为“磷酸酯”），在洗涤剂、乳化剂、纤维处理剂、防锈剂、医疗品等领域中使用。尤其，具有长链烷基的一烷基磷酸酯的钠、钾等的碱金属盐或三乙胺等烷醇胺盐，具有水溶性，起泡力或洗涤力优良，而且毒性或皮肤刺激性低，因此在洗发剂或洗面剂等的人体中直接使用的商品中是有用的。在像这样的人体中直接使用的商品中配合磷酸酯的情况下，该磷酸酯的臭味弱，作为品质变得重要，

通过有机羟基化合物和五氧化二磷、多磷酸、氧氯化磷等磷酸化剂发生反应来制造磷酸酯．但是，在该磷酸酯中，未反应的有机羟基化合物或在磷酸化反应中生成的烯烃等副产物作为杂质存在．这些杂质作为有臭成分往往臭味带来恶劣影响，因而需要在反应后用于去除有臭成分的复杂过程．

作为去除有机羟基化合物等杂质的脱臭方法，已提出使用溶剂使磷酸酯再结晶化进行分离的方法（特开平 11－158193 号公报）；利用碱性化合物使磷酸酯形成磷酸酯盐，使用溶剂在有机层萃取有臭成分、在水层萃取磷酸酯盐的方法（特公平 03－027558 号公报）．

但是，这些方法大量地使用溶剂，因此需要回收溶剂的设备等。另外，在重结晶化而进行分离的方法中，在具有烷基分布的磷酸酯或是在环氧化物加成物的加成摩尔数上具有分布的磷酸酯的场合，在处理前后磷酸酯的烷基及环氧化物加成的分布状态发生变化，有产生制品配合上问题的可能性，并且也不能避免磷酸酯向溶剂的损失。另外，在使用溶剂的萃取法中，在萃取溶剂以外，作为反乳化剂，低级醇成为必要，因而回收溶剂变得复杂，设备投资额变大。

像以上那样，在使用溶剂的方法中，生产率低、并且设备投资额变大，因此具有成本提高的缺点。

另一方面，作为不使用溶剂的脱臭方法，已提出使用旋转薄膜式蒸发机、湿壁塔等薄膜型脱臭塔，与惰性气体（包括水蒸汽）接触的方法（特公昭 62－025155 号公报）；以及一边吹入水蒸汽一边进行磷酸酯化反应的方法（特公平 05－066958 号公报）。

但是，在使用旋转薄膜式蒸发机、湿壁塔等薄膜型脱臭塔，吹入惰性气体去除有臭成分的场合，与装置全体的大小相比，气液的接触面积小，因此接触效率低，所使用的惰性气体量变多，并且装置也变大，因此设备投资额变大，成本变高。另外，排水量或者排气量变多，处理成本也变高。

另外，在磷酸酯化反应中吹入水蒸汽的情况下，是具有焦磷酸键的磷酸化剂的五氧化二磷或多磷酸通过水蒸汽进行分解，有阻碍和有机羟基化合物反应的担心。由于此，未反应的有机羟基化合物量变多，对臭味带来恶劣影响。

因此，希望开发能够容易减低在磷酸酯中残留的有臭成分、能够经济而有效地制造臭气少的磷酸酯的工业制造方法。

发明内容

本发明以能够容易且迅速制造臭气少的磷酸酯的方法为课题。

即，本发明是关于

（1）在填充塔内使 100～160℃的磷酸酯和惰性气体和/或水蒸汽进行接触的磷酸酯的制造方法；

（2）（A）加热磷酸酯后，使惰性气体/或水蒸汽和该磷酸酯进行接触的过程，以及

（B）使在过程（A）中得到的磷酸酯进行冷却的过程反复进行的磷酸酯的制造方法；

（3）在磷酸酯中加入水，在减压下馏出水的磷酸酯的制造方法；以及

（4）在使有机羟基化合物和磷酸化剂发生反应来制造磷酸酯时，导入惰性气体，进行反应的磷酸酯的制造方法。

作为在本发明中使用的磷酸酯，是有机羟基化合物的磷酸酯，可举出将有机羟基化合物和五氧化二磷、多磷酸、原磷酸、氧氯化磷等磷酸化剂的 1 种或者 2 种组合，通过反应而得到的磷酸酯。在这些之中，从没有盐酸气体等副生成、不需要特殊的设备角度出发，由原磷

酸、多磷酸和五氧化二磷组成的组中选择的 1 种以上的磷酸化剂和有机羟基化合物发生反应而得到的磷酸为最佳。

在以五氧化二磷和多磷酸作为磷酸化剂使用的情况下，通常，从对减低在原料中使用磷酸酯的洗涤剂等制品的稳定性等带来恶劣影响的原磷酸的副生成的观点和减低对洗涤性带来恶劣影响的磷酸二酯的副生成的观点考虑，相对 1 摩尔五氧化二磷（按原磷酸换算为 138 重量％的值，在多磷酸的场合，多磷酸浓度以除 138 的值作为 P_2O_5 相当重量比。以下相同），水的量是 0.5～1.5 摩尔，有机羟基化合物的量最好是 1～3 摩尔。

磷酸化反应最好在式（1）：

〔(添加的有机羟基化合物的摩尔数) +

(以 $P_2O_5 \cdot nH_2O$ 作为磷酸化剂表示，含有 nH_2O 的水的摩尔数)〕÷

(将磷酸化剂变换成 P_2O_5 的摩尔数) （1）

的值在 2.8～3.1 的条件下，进行上述磷酸化反应。式（1）是 3.0，磷酸化剂和有机羟基化合物及水的量表示成为化学理论量，由于处于像上述那样的数值范围，能够减低未反应的残留有机羟基化合物量，而且有抑制在反应中生成的磷酸酯的分解的优点。式（1）的值最好是 2.9～3.0。

在磷酸酯中，通常作为有臭成分，含有未反应的有机羟基化合物或来自有机羟基化合物的化合物，还含有在磷酸化反应中生成的副产物等。

在磷酸酯中残留焦磷酸键的情况下，从制品配合时的稳定性的观点考虑，在磷酸酯中加水，可以使焦磷酸键水解。用于水解的水的添加量没有特别的限制，但从凝胶化、设备的腐蚀及此后的脱臭处理过程中的起泡的观点考虑，水解中的磷酸酯中的水分浓度较好是成为 10 重量％以下那样的量，更好是成为 5 重量％以下那样的量，最好是成为 3 重量％以下那样的量。另外，从高效地进行水解的观点考虑，水解中的磷酸酯中的水分浓度较好是 0.01 重量％以上，最好是 0.1 重量％以上。从这些观点考虑，水分浓度较好是 0.01～10 重量％，更好是 0.1～5 重量％，最好是 0.1～3 重量％。

另外，水解的条件没有特别的限制。例如在 60～120℃，最好进行 0.1～10 小时左右的水解。

水解后，从设备的腐蚀及此后的脱臭处理过程中的起泡的观点考虑，可以将磷酸酯中的水分浓度脱水至3重量%以下。

有机羟基化合物是具有羟基的有机化合物。作为有机羟基化合物的例子，可举出直链或者支链的饱和或者不饱和的醇、其环氧化物加成物（环氧化物的碳原子数：2～4）的醇等。这些有机羟基化合物可以1种或者作为2种以上的混合物使用。在这些有机羟基化合物中，较好是碳原子数6～30的醇及在该醇中以平均加成摩尔数1～10摩尔将碳原子数2～4的环氧化物加成的聚氧亚烷基烷基醚，最好是碳原子数8～14的醇及在该醇中以平均加成摩尔数2～5摩尔，尤其以2～4摩尔将碳原子数2～4的环氧化物加成的聚氧亚烷基烷基醚。作为有机羟基化合物的例子，可举出十一醇及其加成摩尔数是3的环氧乙烷加成物、十二醇及其加成摩尔数是2的环氧乙烷加成物等。

所谓在本说明书中所说的“惰性气体”意味着在减低有臭成分的处理条件下，对磷酸酯的品质及收获量不给予恶劣影响的气体。作为惰性气体可举出氮气、氩气、氦气、二氧化碳等。在这些气体中，优先选择氮气和二氧化碳，更优先选择氮气。

对惰性气体和水蒸气，从易冷凝对冷凝器的热能负荷小，对排气系统的负荷小的角度出发，优选水蒸气。

惰性气体和/或水蒸汽的流量和磷酸酯的流量之比〔惰性气体和/或水蒸汽的流量（m^3/h）/磷酸酯的流量（kg/h）〕的值，从避免高真空成为必要的观点，以及减低惰性气体和/或水蒸汽的使用量和回收量的观点考虑，较好是0.1～3，最好是0.2～1.5。再者，在本说明书中所说的“惰性气体和/或水蒸汽的流量”是在标准状态，即温度是0℃、压力是101.3kPa时的值。

惰性气体和/或水蒸汽与磷酸酯接触的有臭成分的减低过程，从减低效果大的角度出发，最好在20kPa的减压下进行。另外，从减压设备的负荷和有臭成分减低效果的观点考虑，较好在0.1～14kPa的减压下进行，最好在1～7kPa的减压下进行。另外，从磷酸酯的热分解和有臭成分减低效果的观点考虑，温度较好是100℃～160℃，最好是120～140℃。

在本发明中，通过在填充塔内使100～160℃的磷酸酯和惰性气体和/或水蒸汽接触，能够得到有臭成分减低的磷酸酯。

所谓填充塔是指在其内部进行填充的塔。填充塔与旋转薄膜式蒸发机、多段塔和湿壁塔相比，因为每装置容积的气液接触面积大，所以能够提高用于减低有臭成分的处理速度，因此能够使装置自身小型化，并且没有像旋转薄膜式蒸发机那样的驱动部，因此从能效率和维修方面考虑都优良。

在填充塔中使用的填料，用不锈钢、钛、哈斯特洛伊耐蚀高镍合金等金属或陶瓷等制造。为了减低塔内的压力损失，填料最好具有 90～99％的孔隙率。

对于填料来说，没有特别的限制。填料通常可以使用在精馏塔中使用的填料。其种类大致分为 2 种。其中一种是规则填料，另一种是不规则填料。作为规则填料，可举出スルザ－公司制スルザ－パキンク（商品名）或モンツ公司制モンツパッキンク（商品名）等。作为不规则填料，可举出拉西环或贝尔鞍型填料等。这些填料，可以各自单独使用，也可以 2 种以上并用。在这些填料中，从使用简便而且压力损失小等方面考虑，最好是规则填料。

向填充塔供给的磷酸酯的供给速度，和处理后从填充塔中排出的磷酸酯的处理速度相等。填充塔的处理速度和以往的间歇式蒸发机和旋转薄膜式干燥机的处理速度，以这些装置的接触部的相应容积的处理速度进行比较。接触部的容积，在填充塔中意味着填充填料的填充部的容积，在旋转薄膜式干燥机中，意味着以存入面作为侧面的圆柱内部的容积。

磷酸酯和惰性气体接触和/或水蒸气时的磷酸酯及惰性气体和/或水蒸气的流动方向可以是水平方向和垂直方向的任一方向。在这些流动方向中，从提高脱臭效率的观点考虑，最好是垂直方向。另外，作为相对磷酸酯的流动方向的惰性气体和/或水蒸气的流动方向，可举出顺流和逆流。从提高惰性气体和/或水蒸汽的脱臭效果的观点考虑，最好是逆流。

从这些事实考虑，磷酸酯和惰性气体和/或水蒸汽的流动方向是垂直方向而且最好是逆流。另外，从利用由重力引起的填充塔内的磷酸酯的自由落下，以动力作为不主要的观点考虑，最好从填充塔的塔顶供给磷酸酯，从填充塔的塔底供给惰性气体。

磷酸酯与惰性气体和/或水蒸汽的接触时间随磷酸酯与惰性气体

和/或水蒸汽的接触条件等而不同，不能一概地决定。通常，从抑制磷酸酯的热分解的同时，用于减低残存有臭成分的惰性气体量要不增多的观点考虑，磷酸酯与惰性气体和/或水蒸汽的接触时间优选是 1～30 分钟左右。

另外，从磷酸酯的起泡及取决于设备腐质的材质的观点考虑，磷酸酯中的水分浓度最好是 3 重量％以下。

此外，加热磷酸酯后，可以反复进行使该磷酸酯与惰性气体和/或水蒸汽接触的过程（以下，也称为过程（A）），和使过程（A）中已减低有臭成分的磷酸酯进行冷却的过程（以下，也称为过程（B））。

所谓过程（A），是使用一般的气液接触装置能够进行减低有臭成分的过程。作为接触装置，除上述填充塔以外，例如可举出特公昭 57－35595 号公报中记载的旋转薄膜式蒸发机、湿壁塔、流下薄膜式蒸发机、使用吹入管的间歇式接触装置、塔板层式接触装置、上升薄膜式接触装置等。

在这些接触装置中，从特殊装置成为不必要的角度出发，使用吹入管的间歇式接触装置，即使在使用比较高粘度的磷酸酯的情况下，能够效率良好地和惰性气体接触的旋转薄膜式蒸发机是小型的，也能够使磷酸酯与惰性气体和/或水蒸汽的接触面积大，另外，更好是能够高效地减低所包含的有臭成分的填充塔，最好是填充塔。

磷酸酯与惰性气体和/或水蒸汽接触时的磷酸酯和惰性气体和/或水蒸汽的流动方向可以是水平流和垂直流的任一种。在这些流动方向中，从提高脱臭效率的观点考虑，最好是垂直流。另外，作为相对磷酸酯的流动方向的惰性气体和/或水蒸汽的流动方向，可举出顺流和逆流。从提高惰性气体和/或水蒸汽的脱臭效果的观点考虑，最好是逆流操作。

从这些的事实考虑，磷酸酯和惰性气体和/或水蒸汽的流动方向是垂直方向而且最好是逆流。另外，从利用由重力引起的填充塔内的磷酸酯的自由落下，以动力作为不主要的观点考虑，最好从填充塔的塔顶供给磷酸酯，从填充塔的塔底供给惰性气体和/或水蒸气。

另外，加热磷酸酯，使磷酸酯与惰性气体和/或水蒸汽接触时的温度，从磷酸酯的热分解和有臭成分减低效果的观点考虑，较好是 100～160℃，最好是 120～140℃。

磷酸酯与惰性气体和/或水蒸汽接触时的压力，从在惰性气体和/或水蒸汽与磷酸酯接触的有臭成分的减低过程中，减低效果变大的角度出发，最好在 20kPa 以下的减压下进行。另外，从减压设备的负荷及有臭成分的减低效果的观点考虑，较好在 0.1～14kPa 的减压下进行，最好在 1～7kPa 的减压下进行。

惰性气体和/或水蒸汽与磷酸酯的接触时间，随磷酸酯与惰性气体和/或水蒸汽的接触条件等而不同，不能一概地决定。通常， 从抑制磷酸酯的热分解的同时，要使用于减低含有的有臭成分量的惰性气体和/或水蒸汽的量不增加的观点考虑，磷酸酯与惰性气体和/或水蒸汽的接触时间较好是 1～100 分钟，最好是 1～30 分钟。

在此场合，在惰性气体和水蒸汽中，因为容易凝缩，所以对凝缩器的热能负荷小，因为向排气系统的负荷也小，所以水蒸汽是最佳的.

另外，从磷酸酯的起泡及取决于设备腐蚀的材质的观点考虑，磷酸酯中的水分浓度最好是 3 重量％以下。

接着，在过程（B）中将与惰性气体和/或水蒸汽接触的磷酸酯冷却。

从充分抑制磷酸酯的热分解的观点考虑，在接触装置的出口最好尽可能地使用冷却装置，迅速地进行磷酸酯的冷却。对于冷却装置来说，可以使用一般的热交换器。作为冷却装置，例如可举出多管式、双管式、螺旋式、板式的冷却装置等，可以使用任何的冷却装置，但从是小型、热交换率良好的角度出发，最好是螺旋式的冷却装置.

为了抑制磷酸酯的热分解，磷酸酯的冷却温度较好是 90℃以下，更好是 80℃以下，最好是 60℃以下。

冷却温度的下限随磷酸酯的种类而不同，因此不能一概地决定.

磷酸酯一般随其温度的降低，具有急剧地增稠的性质．在发生像这样的磷酸酯的增稠的情况下，在冷却装置内或压力增大，或热交换效率降低，进而由于堵塞存在运转变得困难的危险。从这点来看，冷却温度的下限最好是磷酸酯能够保持流动性的温度。

作为能够保持磷酸酯的流动性的温度，随有机羟基化合物的种类而不同，不能一概地决定，但例如在使用碳原子数 11 的醇中环氧乙烷平均 3 摩尔加成的有机羟基化合物的磷酸酯的场合，最好规定为 5℃.

再者，必要以上的磷酸酯的冷却，从接着在过程（A）中加热时的

热能的方面考虑，是不合适的。

使磷酸酯冷却至所希望的温度所需要的时间，没有特别的限制，但从充分抑制磷酸酯的热分解的观点考虑，越尽可能的短越好。作为以短时间将磷酸酯的温度降低至所希望的温度的方法，可举出降低致冷剂的温度的方法、使热交换器的传热面积增大的方法等，这些方法可以单独使用或者可以并用。

接着，在供给接触装置的磷酸酯进入接受槽的场合，将已冷却的磷酸酯回收到与供给接触装置的磷酸酯进入的接受槽区别的接受槽中后，可以再以称为供给上述过程（A）的间歇操作进行，除此以外，也可以将通过接触装置的磷酸酯一边回收到向接触装置供给的磷酸酯进入的接受槽中，一边以称为已回收的磷酸酯供给上述过程（A）中的连续操作进行。

通过以上述那样的间歇操作或者连续操作进行过程（A）和（B）的操作，能够减低磷酸酯中含有的有臭成分量。

使过程（A）和过程（B）的反复次数，随磷酸酯中含有的有臭成分量、与惰性气体/或水蒸汽的接触条件等而不同，不能一概地决定，但通常，最好反复至有臭成分量成为所希望的量以下。通常，以过程（A）和过程（B）作为一个循环时的反复次数，最好是1～10次。

下面，根据附图说明本发明的磷酸酯的制造方法。图1是本发明的磷酸酯制造方法的概略说明图。

图1所示的方法，通过利用主要以接受槽1、进料泵2、加热部3、填充塔4和冷却部9构成的循环系统，能够减低磷酸酯中含有的有臭成分量。

首先，在接受槽1内导入含有有臭成分的磷酸酯。

通过进料泵2，从该接受槽1内将磷酸酯导入加热部3，以加热部3将磷酸酯加热至规定温度。

以加热部3加热至规定温度的磷酸酯被导入填充塔4内。在填充塔4内，磷酸酯与惰性气体和/或水蒸汽进行接触。在此场合，磷酸酯从配设在填充塔4顶部的导入口5导入，最好利用重力向下方落下。另一方面，惰性气体和/或水蒸汽最好从配设在填充塔4的下方的气体导入口6导入，从配设在填充塔4的上部的排气口7排出。像这样，在磷酸酯与惰性气体和/或水蒸汽导入填充塔4内的情况下，提高两者

的接触效率。

再者，通过与惰性气体和/或水蒸汽的接触，磷酸酯中含有的有臭成分从磷酸酯中脱离，进入惰性气体和/或水蒸汽中，从排气口 7 向填充塔 4 的系统外排出。

另外，与惰性气体和/或水蒸汽接触过的磷酸酯，从填充塔 4 下部的排出口 8 排出，用冷却器 9 冷却至规定温度，一边保持流动性一边成为充分抑制热分解的状态。在连续操作的场合，已冷却的磷酸酯，通过阀 12 导入接受槽 1 中，借助搅拌马达 13，利用搅拌叶片 14 进行均匀的混合。

回收在接受槽 1 中的磷酸酯，一边和在接受槽 1 内已经存在的磷酸酯，在接受槽 1 内借助搅拌马达 13 利用搅拌叶片 14 进行充分的混合的同时，一边利用进料泵 2 导入填充塔 4 内，进行和上述相同的处理。在间歇操作的场合，已冷却的磷酸酯被导入接受槽 10 内。在回收到接受槽 10 内的磷酸酯中含有的有臭成分量比所希望的量多时，利用搅拌叶片 14 进行均匀的混合后，该磷酸酯再通过进料泵 2 导入填充塔 4 内，用冷却部 9 冷却后，导入空的接受槽 1 中。该操作反复进行至磷酸酯中含有的有臭成分量减低至希望量。

这样，有臭成分量减低至希望量的磷酸酯，利用打开回收阀 11，通过进料泵 2 就能够从接受槽 1 或者接受槽 10 内回收。

向磷酸酯中加水，在减压下馏出水，也能够减低有臭成分。

向磷酸酯中加水，在减压下将有臭成分和水一起馏出，就能够得到臭气少的磷酸酯。利用蒸馏进行水的馏出。

向磷酸酯中添加水的方法，除了在馏出水之前加入水的方法以外，也可以是一边馏出水一边加入水的方法。从有臭成分的去除这点考虑，最好是一边馏出水一边加入水的方法。水的添加可以是连续的，也可以是间歇的，但是连续的容易抑制水分浓度，因此是最佳的。

所添加的水和磷酸酯的重量比（水/磷酸酯）以 0.01～3 为佳。在该范围，有臭成分的去除效果大，能够减低磷酸酯的分解及着色。上述水和磷酸酯的重量比更好是 0.05～0.5，最好是 0.1～0.3。在添加水之前，在磷酸酯含有水的场合，其水的含量包括上述水的量。

再者，在本发明中，所谓上述水和磷酸酯的重量比，意味着水的总重量和在馏出水期间（以下，也叫做水馏出中）时的磷酸酯的总重

量的比。

进而，从减低水馏出中的装置内的起泡及凝胶化、容易馏出水的观点考虑，水馏出中的磷酸酯中的水分浓度较好是 10 重量％以下，更好是 5 重量％以下，最好是 3 重量％以下。另外，从利用水馏出处理来减低臭气的观点考虑，水馏出中的磷酸酯中的水分浓度较好是 0.01 重量％以上，最好是 0.1 重量％以上。从这些观点考虑，上述水分浓度较好是 0.01～10 重量％，更好是 0.1－5 重量％，最好是 0.1～3 重量％。

另外，如上所述，由于在减压下进行水的馏出，在较低的温度就能够进行水的馏出，能够抑制磷酸酯的分解。在本发明中，如果考虑有臭成分的蒸汽压，最好是在 30kPa 以下进行水的馏出。既降低馏出时的温度，又降低磷酸酯的热分解，对于通过水的馏出而去除有臭成分来说，这样的压力较好是 7kPa 以下，最好是 1～4kPa。

馏出水时的温度，从有臭成分的去除和磷酸酯的分解的观点考虑，较好是 60～150℃，最好是 80～120℃。

另外，作为在本发明中使用的装置，可举出在蒸馏方法中使用的公知的装置。例如，作为间歇式蒸馏方法，除了搅拌槽以外，可以以使用具备薄膜或者热交换器等的一般的蒸馏器和原料贮槽的装置等进行。另外，在使用薄膜或者热交换器等的场合，可以使用一般的蒸馏装置连续地进行。间歇式蒸馏方法，能够更加减低有臭成分，因而是最佳的。

另外，和上述的磷酸酯与惰性气体/或水蒸汽接触的方法相同地将磷酸酯加热后，可以将向磷酸酯中加水、在减压下馏去水的过程、及使上述过程中得到的磷酸酯冷却的过程反复进行。

另外，在使磷酸化剂和有机羟基化合物发生反应（以下，也称为磷酸化反应），制造磷酸酯时，可以导入惰性气体进行反应。

作为惰性气体的导入方法，随磷酸化反应的形态而不同，不能一概地限定。例如，在间歇式蒸馏法的场合，可举出向气相部分或者液中导入惰性气体的方法。从更有效地减低有臭成分的观点考虑，最好是向液中导入惰性气体的方法。通过使用气体分散器，也能够有效地减低有臭成分。

从抑制惰性气体的浪费、减低真空设备的负荷、避免高真空成为

必要的观点考虑，每 1kg 有机羟基化合物和磷酸化剂的装入量，惰性气体的导入量较好是 0.0001～0.5m³/(h · kg)，最好是 0.0001～0.05m³/(h · kg)。再者，在本发明中，“惰性气体的导入量（m³/(h · kg)”是标准状态（温度 0℃、压力 101.3kPa）时的流量。

惰性气体的导入，如果是磷酸化反应中，就没有特别的限制，但从抑制由空气混入引起的着色的观点考虑，例如，作为磷酸化剂在使用五氧化二磷的场合，最好在五氧化二磷的添加前，即有机羟基化合物的装入结束后进行。另外，惰性气体的导入，可以连续地进行，也可以分数次进行。但从抑制由磷酸酯的氧化而引起的着色的观点和连续地去除有臭成分的观点考虑，最好连续地进行。

另外，从防止反应时间变长而生产率恶化的观点，从减低惰性气体的导入量、避免高真空成为必要的观点，及进而从避免生成的磷酸酯的热分解、防止由此引起的有臭成分的增加或颜色的恶化的观点考虑，有机羟基化合物和磷酸化剂的反应温度较好是 50～130℃，最好是 70～110℃。反应时间随反应温度而不同，不能一概地决定，但从减低残存的有机羟基化合物量的观点考虑，较好是 5～20 小时左右，最好是 8～15 小时左右。

反应时的压力没有特别的限制，但从减低惰性气体的导入量的观点，及避免高温下的反应成为必要（避免磷酸酯的热分解，防止由此引起的有臭成分的增加或颜色的恶化）的观点考虑，较好是 70kPa 以下的减压下，更好是 20kPa 以下的减压下，最好是 10kPa 以下的减压下。

作为惰性气体，可举出氮气、氦气、氩气、二氧化碳等。在这些气体中，优先选择氮气和二氧化碳，最优先选择氮气。

另外，在本发明中使用的磷酸化剂，如上所述，在含有水的情况下，反应压力的调整，从防止由水的蒸发引起的装入摩尔比的偏差的观点考虑，最好从在反应系统内不存在水的状态进行。例如，在反应温度是 90℃时，在装入结束后，液温达到作为目标的反应温度 90℃后，通过调整反应压力，能够防止由水的蒸发引起的装入摩尔比的偏差。再者，因为在磷酸化反应中水蒸汽和磷酸化剂发生反应，所以装入摩尔比产生偏差，并且减低防止着色的效果，因而水蒸汽是不理想的。可以使用一般的水分浓度测定装置，例如卡尔－费歇电量滴定装置（平

沼产业（株）制：AQUACOUNTERAQ－7）测定反应系统内的水分浓度。

另外，在这样得到的磷酸酯中，存在来自磷酸化剂的焦磷酸化合物。从抑制起因于该焦磷酸化合物的有臭成分的增加的观点考虑，更希望添加水，在50～100℃、最好在70～90℃进行水解。

以这样的方法得到的有机羟基化合物的磷酸酯，是臭气少的，可直接或作为盐可以适合作为洗涤剂、乳化剂、纤维处理剂、防锈剂和医疗品等领域使用的基剂等的表面活性剂组合物，更具体地包含在洗发剂、洗涤剂、洗面剂等中使用。

表面活性剂组合物中随磷酸酯盐浓度的增高，粘度为急速增加，很难处理。但是，可以将含有由碳原子数1～3的多元醇和分子量5000以下的聚亚烷基二醇组成的组中选择的至少1种的化合物（a），和碳原子数1～3的一元醇（b），以及利用本发明的方法得到的有臭成分减低的磷酸酯（c）的盐的表面活性剂组合物用作在温度30℃、剪切速度50s^{-1}时的粘度是3000mPa·s以下的高浓度水溶液。

在此场合，是（a）成分的含量为1～30重量%、（b）成分的含量为1～8重量%、（c）成分的含量为50～90重量%的表面活性剂组合物。

作为（a）成分，可举出乙二醇、丙二醇等的碳原子数1～3的多元醇，分子量50000以下、最好分子量3000以下的聚乙二醇、聚丙二醇等聚氧亚烷基二醇。最好是一缩二丙二醇、聚丙二醇。这些醇可以单独使用，即使2种以上组合使用也不介意。

作为（b）成分，可举出甲醇、乙醇、丙醇，最好是乙醇。

磷酸酯的盐，可以通过用碱性物质中和磷酸酯而得到。作为碱性物质，可举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵等氢氧化物，碳酸钠、碳酸钾等碳酸盐，一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等胺类。可以使用这些中的1种以上。

碱性物质的浓度没有特别的限制，可以根据所希望的有机羟基化合物的磷酸酯盐的有效成分浓度任意地设定，并且也可以使用固体状碱性物质。从操作的容易度等观点考虑，最好是氢氧化钠、氢氧化钾。

碱性物质的量（以下，叫做中和度），相对酸性磷酸酯，较好是1.0～2.0倍等量，最好是1.0～1.5倍等量。因为达到1.0倍等量以上，磷酸酯盐的低温稳定性提高，因为达到2.0倍等量以下，不显示

强碱性，操作变得容易，并且能够避免设备等的腐蚀。

上述表面活性剂组合物，除（a）成分，（b）成分和（c）成分以外，还可以含有水，磷酸，有机羟基化合物等。水可以来自酸性磷酸酯中和时生成的水、添加的水等。从表面活性剂组合物的粘度降低和提高着火点的角度出发，表面活性剂组合物中优选含有水。

另外，在这种表面活性剂组合物中，根据需要，可以添加其他的成分。作为其他的成分，例如可举出二丁羟基甲苯、丁羟基茴香醚等氧化防止剂，对羟基苯甲酸甲酯等防腐剂，次氯酸盐（钠、钾盐等）、过氧化氢等脱色剂，乙二胺四乙酸等金属螯合剂，其他的pH缓冲剂等。

实施例

实施例Ⅰ

实施例Ⅰ-1

（过程A）

将3摩尔环氧乙烷加成的十一醇（シェル公司制，商品名：ネオドール1-3）287.5g（0.95mol）和85%磷酸水溶液22.2g（相当五氧化二磷0.096mol、水0.474mol）混合，一边使温度保持在40~50℃，一边慢慢地添加54.3g（0.377mol）五氧化二磷后，升温至80℃，进行12小时反应。此后，添加18.2g离子交换水，在80℃进行3小时水解，得到磷酸酯。

（过程B）

接着，一边使该磷酸酯连续地升温至130℃，一边以30g/min，从压力控制在4kPa的填充塔〔内径50mm、高22cm、填料：住友重机械工业（株）制，商品名：スルザーラボ填料〕的塔顶供给，以90℃、15g/min从塔底使水蒸汽逆流接触，经过3分钟的接触时间，从塔底得到有臭成分量减低的磷酸酯。

实施例Ⅰ-2

（过程A）

代替在实施例Ⅰ-1的过程中使用的十一醇和85%的磷酸水溶液，使用262.5g（1.411mol）十二醇、85%磷酸24.1g（相当于五氧化二磷0.105mol、水0.514mol）及77.4g(0.545mol)五氧化二磷，除了不添加离子交换水以外，和实施例Ⅰ-1的过程A相同地进行磷酸化反应，得到磷酸酯。

（过程 B）

一边将在过程 A 中得到的磷酸酯连续地升温至 130℃，一边以 30g/min，从压力控制在 4kPa 的填充塔〔内径 50mm、高 55cm、填料：住友重机械工业（株）制，商品名：スルザ－ラボ填料〕的塔顶供给，以 90℃、10g/min 从塔底使水蒸汽逆流接触，经过 8 分钟的接触时间，从塔底得到有臭成分量减低的磷酸酯。

实施例 I－3

在实施例 I－1 的过程 B 中，除了作为填料使用不规则填料〔外径 6mm、网眼 100 目（泰勒筛目），三协特殊金网化工（株）制，商品名：麦克马洪填料〕以外，和实施例 I－1 相同地制作，得到脱臭品。

实施例 I－4

使和实施例 I－1 的过程 A 相同制作得到的磷酸酯在实施例 I－2 的过程 B 中使用的填充塔内，以温度 100℃、压力 1kPa、接触时间 8 分钟和水蒸汽流量 21g/min 的条件，和水蒸汽逆流接触，从塔底得到有臭成分量减低的磷酸酯。

实施例 I－5

在实施例 I－1 的过程 B 中，除了将填充塔的压力变更成 20kPa 以外，和实施例 I－1 相同地制作，得到有臭成分量减低的磷酸酯。

比较例 I－1

将 200g 和实施例 I－1 的过程 A 相同地制作得到的磷酸酯（臭味评价 6）装入装备吹入管的 500mL 容量的间歇式蒸发机（四口烧瓶）中，以压力 2.7kPa 升温至 100℃。此后，以 90℃、100g/h 的流量，将水蒸汽向间歇式蒸发机吹入 3 小时，得到有臭成分量减低的磷酸酯。

比较例 I－2

在实施例 I－1 的过程 B 中，除了将填充塔内的磷酸酯和水蒸汽的接触温度从 130℃变更成 170℃以外，和实施例 I－1 相同地制作，得到有臭成分量减低的磷酸酯。

比较例 I－3

在实施例 I－1 的过程 B 中，除了将填充塔内的磷酸酯和水蒸汽的接触温度从 130℃变更成 90℃以外，和实施例 I－1 相同地制作，得到有臭成分量减低的磷酸酯。

比较例 I－4

在实施例Ⅰ-1的过程B中，除了代替填充塔，使用旋转薄膜式蒸发机〔神钢パンテック（株）制，型号：2-03型，传热面积：0.03m^2，玻璃制〕，将磷酸酯的供给速度规定为3g/min、水蒸汽的供给速度规定为1.5g/min、接触时间规定为1分钟、压力规定为4kPa、刮板的旋转速度规定为400r/min以外，和实施例Ⅰ-1相同地制作，得到有臭成分量减低的磷酸酯。

接着，按照以下的方法对在各实施例和各比较例的过程A中得到的磷酸酯（处理前的磷酸酯）及在过程B中得到的有臭成分量减低的磷酸酯（处理后的磷酸酯）进行臭味评价和色调评价。其结果示于表1中。

〔臭味评价〕

在容量110mL的玻璃制广口规格瓶中放入50mL的处理前或者处理后的磷酸酯，专门人员1名直接嗅瓶口的臭味。将臭味的强度分为0~6（以0为无臭味，以6为臭味强）的7级，根据其臭味强度，按感觉决定其评价。0是无臭味，3以下是能够使用的水平。

〔色调评价〕

用乙醇将处理前或者处理后的磷酸酯稀释至10重量%，放入石英玻璃制的槽中，用吸光光度计〔(株)岛津制作所制，商品名：UV-1600〕，测定波长420nm的吸光度，以其值作为1000倍。

表 1

实施例序号		I-1	I-2	I-3	I-4	I-5
有机羟基化合物	碳原子数	11	12	11	11	11
	环氧乙烷加成摩尔数	3	0	3	3	3
接触条件	装置	填充塔(规则填料)	填充塔(规则填料)	填充塔(不规则填料)	填充塔(规则填料)	填充塔(规则填料)
	接触温度[℃]	130	130	130	100	130
	压力[kPa]	4	4	4	1	20
	惰性气体/磷酸酯比(m³(标准状态)/h)/(kg/h)	0.62	0.37	0.62	0.87	0.62
	接触时间[min]	3	8	3	8	3
	处理速度[g/min]	30	30	30	30	30
	接触部容积[L]	0.43	1.08	0.43	1.08	0.43
	相应接触部容积的处理速度[g/(min·L)]	69.5	27.8	69.5	27.8	69.5
臭味评价	处理前	6	6	6	6	6
	处理后	2	2	2	3	4
色调评价	处理前	4	4	4	4	4
	处理后	4	5	4	4	4

表 1（续）

比较例序号		I-1	I-2	I-3	I-4
有机羟基化合物	碳原子数	11	11	11	11
	环氧乙烷加成摩尔数	3	3	3	3
接触条件	装置	间歇式蒸发机	填充塔（规则填料）	填充塔（规则填料）	旋转薄膜式蒸发机
	接触温度[℃]	100	170	90	130
	压力[kPa]	2.7	4	4	4
	惰性气体/磷酸酯比（m^3（标准状态）/h）/（kg/h）	1.86	0.62	0.62	0.62
	接触时间[min]	180	3	3	1
	处理速度[g/min]	2.2	30	30	3
	接触部容积[L]	0.5	0.43	0.43	0.47
	相应接触部容积的处理速度[g/(min·L)]	4.4	69.5	69.5	6.3
臭味评价	处理前	6	6	6	6
	处理后	4	6	5	3
色调评价	处理前	4	4	4	4
	处理后	10	300	4	4

从表 1 所示的结果可知，按照各实施例，以大的处理速度能够得到臭味减低、而且色调良好的磷酸酯。

另一方面，从比较例 I－1 和 I－4 可知，因为使用间歇式或者旋转薄膜式蒸发机，所以处理速度小。另外，从比较例 I－2 可知，接触温度高，因此

臭味评价和色调评价显著地劣化。从比较例 I－3 可知，接触温度低，因此臭味评价几乎没有改善。

另外，按照各实施例的制造方法，与使用同程度大小的间歇式或者旋转薄膜式蒸发机的情况相比，以更高的处理速度减低有臭成分量，能够容易得到臭味评价和色调评价优良的磷酸酯。

进而，按照各实施例的制造方法，在处理速度是相同的场合，使用比以往的旋转薄膜式蒸发机更小型的填充塔，能够容易制造效率良好地减低臭味、色调良好的磷酸酯。

实施例 II

实施例 II－1

〔磷酸酯的制造〕

将 3 摩尔环氧乙烷加成的十一醇（シェル公司制，商品名：ネオドール 1－3）862.5g（2.85mol）和 85％磷酸水溶液 66.6g（相当五氧化二磷 0.288mol、水 1.422mol）混合，一边使温度保持在 40～50℃，一边慢慢地添加 162.9g（1.13mol）五氧化二磷后，升温至 80℃，进行 12 小时反应。此后，向该反应混合物中添加 54.6g 离子交换水，在 80℃进行 3 小时水解，得到磷酸酯。

和实施例 I 相同地调查所得到的磷酸酯的臭味评价（初期的磷酸酯的臭味评价）。其结果示于表 2 中。

〔过程 A（第 1 次）〕

如图 1 所示，使用以配管连接 2L 容积的接受槽 1 和接受槽 10 及填充塔〔内径 50mm、高 22cm、填料：住友重机械工业（株）制，商品名：スルザ－ラボ填料：4 单元〕的装置。

在接受槽 1 中导入 500g 上述得到的磷酸酯。一边将通过进料泵 2 从该接受槽 1 的底部导入的磷酸酯用加热部 3 连续地升温至 130℃，一边以流量 25g/min 向塔顶中的压力控制成 4kPa 的填充塔 4 中供给，与此同时从填充塔 4 的塔底以流量 5g/min 供给水蒸汽，由此使磷酸酯和水蒸汽以 130℃、1 个通过接触时间为 3 分钟进行逆流接触后，从塔底的排出口 8 排出磷酸酯。1 个通过接触时间是从填充塔 4 的顶部的导入口 5 供给的磷酸酯直至从填充塔 4 下部的排出口 8 排出时，在填充塔 4 的内部和水蒸汽接触的时间。

〔过程 B〕

将过程 A 的第 1 次排出的磷酸酯用冷却部 9 连续地冷却至 60℃，然后返回接受槽 1。

〔过程 A（第 2 次以后）〕

一边使返回的磷酸酯和接受槽 1 内的磷酸酯混合，一边和上述相同地从接受槽 1 的底部通过进料泵 2 向填充塔 4 供给，使磷酸酯和水

蒸汽以 130℃、1 个通过接触时间为 3 分钟进行逆流接触.

反复进行过程 A 的第 2 次以后和过程 B,从过程 A 的第 1 次开始时的反复时间规定为 40 分钟.

相对过程 A 中的接受槽 1 的初期磷酸酯全量的接触时间的平均接触时间是 6 分钟. 另外, 在使过程 A 结束后, 进行冷却操作, 因此在 130℃时的平均加热时间是和平均接触时间相同的 6 分钟. 平均接触时间按照式(I):

〔平均接触时间〕=〔全循环量〕÷〔初期磷酸酯量〕×
〔1 个通过接触时间〕 (I)

求出。

在本实施例中, 以 25g/min 进行 40 分钟循环, 因此全循环量是 1000g, 初期磷酸酯量是 500g.

从回收阀 11 回收这样得到的有臭成分减低的磷酸酯, 和上述相同地调查其臭味评价(处理后的磷酸酯的臭味评价)。其结果示于表 2 中。

实施例 II-2

在实施例 II-1 的过程 B 中, 不使过程 A 中排出的磷酸酯返回接受槽 1, 而是切换阀 12, 返回接受槽 10 后, 通过进料泵 2 从接受槽 10 的底部, 再向填充塔 4 供给返回的磷酸酯后, 转变成称为返回接受槽 1 的间歇操作, 除此以外, 和实施例 II-1 相同地制作, 得到磷酸酯。

和实施例 I 相同地调查所得到的有臭成分减低的磷酸酯臭味评价。其结果示于表 2 中。

实施例 II-3

〔磷酸酯的制造〕

代替实施例 II-1 中的 862.5g(2.85mol)十一醇和 85%磷酸水溶液 66.6g 及 162.9g(1.13mol)五氧化二磷, 使用 840.0g(4.516mol)十二醇、85%磷酸 77.2g(相当于五氧化二磷 0.336mol、水 1.644mol)和 251.4g(1.744mol)五氧化二磷, 并且不添加离子交换水, 除此以外, 和实施例 II-1 相同地制作, 得到磷酸酯。

和实施例 I 相同地调查所得到的有臭成分减低的磷酸酯臭味评价。其结果示于表 2 中。

〔过程 A 和过程 B〕

使用上述得到的磷酸酯，在实施例 II－1 的过程 A 中，通过将 1 个通过接触时间从 3 分钟变更成 6 分钟，使平均接触时间和平均加热时间分别变更成 12 分钟，另外将冷却温度从 60℃变更成 80℃，除此以外，和实施例 II－1 相同地制作，得到磷酸酯。

和实施例 I 相同地调查所得到的有臭成分减低的磷酸酯臭味评价。其结果示于表 2 中。

实施例 II－4

在实施例 II－1 的过程 A 中，作为填充在填充塔 4 中的填料，使用不规则填料〔三协特殊金网化工（株）制，商品名：麦克马洪填料，外径 6mm、网眼 100 目（泰勒筛目）〕，除此以外，和实施例 II－1 相同地制作，得到磷酸酯。

和实施例 I 相同地调查所得到的有臭成分减低的磷酸酯臭味评价。其结果示于表 2 中。

实施例 II－5

在实施例 II－1 的过程 A 中，代替填充塔 4，使用旋转薄膜式蒸发机〔神钢パンテック（株）制，型号：2－03 型，传热面积：0.03m^2，玻璃制〕，在过程 A 中，通过将磷酸酯和水蒸汽的 1 个通过接触时间变更成 2 分钟，使平均接触时间和平均加热时间分别变更成 4 分钟，除此以外，和实施例 II－1 相同地制作，得到磷酸酯。

和实施例 I 相同地调查所得到的有臭成分减低的磷酸酯臭味评价。其结果示于表 2 中。

实施例 II－6

在实施例 II－1 的过程 A 中，代替填充塔 4，使用间歇式接触装置（玻璃制，2L 容积的四口烧瓶，装备吹入管），使导入接受槽 1 中的磷酸酯量达到 1000g，在接触温度 100℃，压力 2kPa，以流量 12.5g/min 供给水蒸汽，由此使惰性气体/磷酸酯的流量比的值达到 0.5，通过将供入间歇式接触装置中的磷酸酯排出的期间的 1 个通过接触时间变更成 30 分钟，将过程 A 和过程 B 的反复时间变更成 120 分钟，使平均接触时间和平均加热时间分别变更成 90 分钟，除此以外，和实施例 II－1 相同地制作，达到磷酸酯。

和实施例 I 相同地调查所得到的有臭成分减低的磷酸酯臭味评价。其结果示于表 2 中。

比较例 II－1

在实施例 II－1 的过程 B 中，除了不用冷却部 9 使磷酸酯冷却至 60℃，而维持在 130℃以外，和实施例 II－1 相同地制作，得到磷酸酯。在过程 B 中，磷酸酯的温度也是 130℃，因此平均加热时间和反复时间相同是 40 分钟。

和实施例 I 相同地调查所得到的有臭成分减低的磷酸酯臭味评价。其结果示于表 2 中。

比较例 II－2

在实施例 II－6 的过程 B 中，除了不用冷却部 9 使磷酸酯冷却至 60℃，而使其温度维持在 100℃以外，和实施例 II－6 相同地制作，得到磷酸酯。在过程 B 中，磷酸酯的温度也是 100℃，因此平均加热时间和反复时间相同是 120 分钟。

和实施例 I 相同地调查所得到的有臭成分减低的磷酸酯臭味评价。其结果示于表 2 中。

表 2

实施例序号		II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6
有机羟基化合物	碳原子数	11	11	12	11	11	11
	环氧乙烷加成摩尔数	3	3	0	3	3	3
接触条件	装置	填充塔(规则填料)	填充塔(规则填料)	填充塔(规则填料)	填充塔(不规则填料)	搅拌膜型蒸发机	间歇式接触装置
	接触温度(℃)	130	130	130	130	130	100
	压力(kPa)	4	4	4	4	4	2
	惰性气体/磷酸酯的流量比[$(m^3/h)/(kg/h)$]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.5
	平均接触时间(min)	6	6	12	6	4	90
	平均加热时间(min)	6	6	12	6	4	90
	操作	连续	间歇	连续	连续	连续	连续
冷却条件：冷却温度（℃）		60	60	80	60	60	60
臭味评价	初期	6	6	6	6	6	6
	处理后	2	2	2	2	2	3

表 2（续）

比较例序号		II-1	II-2
有机羟基化合物	碳原子数	11	11
	环氧乙烷加成摩尔数	3	3
接触条件	装置	填充塔(规则填料)	间歇式接触装置
	接触温度(℃)	130	100
	压力(kPa)	4	2
	惰性气体/磷酸酯的流量比[$(m^3/h)/(kg/h)$]	0.25	0.5
	平均接触时间(min)	6	90
	平均加热时间(min)	40	120
	操作	连续	连续
冷却条件：冷却温度（℃）		无	无
臭味评价	初期	6	6
	处理后	5	5

从表 2 所示的结果可知，按照各实施例，加热磷酸酯后，使惰性气体和该磷酸酯接触，接着重复称为使该磷酸酯冷却的操作，因此效率良好地去除磷酸酯中含有的有臭成分.

实施例 III

制造例 III－1

在 2000mL 容积的反应容器中搅拌·混合 819.8g(4.40mol)月桂醇和 85％重量％的原磷酸 75.0g[如果作为 $P_2O_5 \cdot nH_2O$ 表示，P_2O_5 46.2g（0.32mol）H_2O 28.8g(1.60mol)]，一边使温度保持在 60～70℃，一边慢慢地添加 247.4g(1.74mol)五氧化二磷（有效成分 98.5 重量％）后，升温至 80℃，进行 12 小时反应。式（1）的值是 2.9。所得到的磷酸酯的臭味评价是 5，臭味强，不能向洗涤剂等配合。

实施例 III－1

将以制造例 III－1 得到的磷酸酯移到能够连续添加水的 500mL 的间歇式搅拌槽的蒸馏装置中，减压至 2.7kPa 后，一边升温至 90℃，一边以 20g/h 的速度、以 2 小时连续地向磷酸酯中添加水，进行蒸馏（总水量 40g）。此时测定磷酸酯中的水分浓度是 0.2～1.0 重量％.

由这种操作得到的磷酸酯和上述相同地进行臭味评价时是2，臭味少。

使用卡尔－费歇电量滴定装置〔平沼产业（株）制，商品名：AQUACOUNTER AQ－7〕测定磷酸酯中的水分浓度。

比较例 III－1

在和实施例 III－1 相同的装置中装入的以制造例 III－1 得到的磷酸酯 250g 的蒸馏中，不添加水，除此以外，进行和实施例 III－1 相同的操作。没有检测出蒸馏中的水分。所得到的磷酸酯的臭味评价是 5，臭味强，和蒸馏前几乎没有变化，是不可向洗涤剂等配合的。

比较例 III－2

在和实施例 III－1 相同的装置中装入以制造例 III－1 的反应得到的磷酸酯 250g，除了将水的添加变成吹入水蒸汽以外，以和实施例 III－1 相同的条件进行。减压至 2.7kPa 后，升温至 90℃，一边搅拌，一边以 20g/h 的速度、以 2 小时连续地向磷酸酯中添加水蒸汽，进行蒸馏（总水量 40g）。此时测定磷酸酯中的水分浓度是 0.3～1.1 重量%。所得到的磷酸酯的臭味评价是 4，稍微改善，但臭味强，不能向洗涤剂等配合。

为了使上述得到的磷酸酯的功能评价达到是可能使用的水平“3”，必须再以上述的条件吹入 10 小时水蒸汽，进行脱臭。

制造例 III－2

能够进行反应和蒸馏的带有能够连续添加水的搅拌机的 1000mL 容积的装置中，搅拌·混合 3 摩尔环氧乙烷加成的十一醇（シェル公司制，商品名：ネオドール 1－3）287.5g(0.95mol)、85%磷酸 22.2g〔如果作为 $P_2O_5 \cdot nH_2O$ 表示，P_2O_5 13.7g（0.096mol）、H_2O 8.5g(0.474mol)〕，一边是温度保持在 40～50℃，一边慢慢地添加 54.3g(0.38mol)五氧化二磷（有效成分 98.5 重量%）后，升温至 80℃，进行 12 小时反应。式〔1〕的值是 3.0。所得到的磷酸酯的臭味评价是 6，臭味强，是不能向洗涤剂等配合的。此后，添加 15g 水（磷酸酯中的水分浓度成为 4.0 重量%），在 80℃、在常压进行 2 小时水解。

实施例 III－2

减压至 2.0kPa 后，一边使以制造例 III－2 得到的磷酸酯全量升

温至 80℃，一边以 25g/ h 的速度、以 5 小时连续地向磷酸酯中添加水，进行蒸馏（总水量 125g）。此时，测定磷酸酯中的水分浓度是 0.8～2.7。

由这种操作得到的磷酸酯的臭味评价是 3，臭味少。

制造例 III－3

使用泵从 2000mL 的反应容器向流下薄膜式的蒸发器送液，进行减压蒸馏后，使用在原反应容器中具备返回系统的装置进行．首先，在反应容器中搅拌·混合 931.5g(5.00mol)月桂醇和 85％重量的原磷酸 117.2g〔如果作为 $P_2O_5 \cdot nH_2O$ 表示，P_2O_5〔72.4g（0.51mol）H_2O45.1g(2.50mol）〕，一边使温度保持在 60～70℃，一边慢慢地添加 292.4g(2.03mol)五氧化二磷（有效成分 98.5 重量％）后，升温至 80℃，进行 12 小时反应．式（1）的值是 2.95．所得到的磷酸酯的臭味评价是 5，臭味强，是不可向洗涤剂等配合的．

实施例 III－3

一边以 53g/h 的速度连续地向反应容器中添加水，一边使装置内减压至 2.7kPa，使用泵、以 30kg/h 将制造例 III-3 得到的磷酸酯向流下薄膜式的蒸发器送液，进行蒸馏．此时，一边将反应容器内的温度控制在 50～60℃，将薄膜蒸发器出口的温度控制在 100℃，一边进行 5 小时蒸馏（总水量 265g）。测定此时反应容器内的磷酸酯中的水分浓度是 1.0～2.0 重量％。

由这种操作得到的磷酸酯的臭味评价是 2，臭味少。

实施例 IV

实施例 IV－1

将碳原子数 11、支化率 20％、平均环氧乙烷（EO）加成摩尔数 3 的高级醇的乙氧基化物(商品名ネオドール 1－3，シェル公司制，分子量 298.6)548g(1.84mol)和 85％磷酸 43g(相当于五氧化二磷 0.19mol、水 0.92mol)混合。接着，以 1300mL/min(0.11m^3/(hr·kg)：标准状态）向气相部导入氮气，在温度 40～70℃慢慢地添加 109g（0.76mol）五氧化二磷．升温至 90℃后，在反应系统内不存在水后，在压力 101.3kPa 进行 8 小时反应．此后，添加离子交换水 14.0g，在 90℃进行 3 小时水解。

实施例 IV－2

将碳原子数11、支化率20%、平均环氧乙烷（EO）加成摩尔数3的高级醇的乙氧基化物(商品名ネオド－ル1－3，シェル公司制，分子量 298.6)548g(1.84mol)和 85％磷酸 43g(相当于五氧化二磷0.19mol、水0.92mol)混合。接着，以140mL/min(0.012m^3/(hr·kg)：标准状态）向液中导入氮气，在温度40～70℃慢慢地添加五氧化二磷109g（0.76mol）。升温至90℃后，在反应系统内不存在水后，减压至2.67kPa进行8小时反应。此后，在常压下添加离子交换水，在90℃进行3小时水解。

实施例Ⅳ－3

除了使进行磷酸化时的压力达到50kPa以外，和实施例Ⅳ－1相同地进行磷酸化反应。

实施例Ⅳ－4

除了使导入的氮气量达到3000mL/min(0.26m^3/(hr·kg)：标准状态)以外，和实施例Ⅳ－1相同地进行磷酸化反应。

比较例Ⅳ－1

将高级醇的乙氧基化物和85％磷酸混合后，除了不导入氮气以外，和实施例Ⅳ－1相同地进行磷酸化反应。

比较例Ⅳ－2

除了不导入氮气以外，和实施例Ⅳ－3相同地进行磷酸化反应。

〔磷酸一酯、磷酸二酯和原磷酸量的测定〕

准确称量1g试料，加入100mL乙醇、50mL水，进行溶解。使用1/2N氢氧化钾水溶液进行电位差滴定，测定第1当量点（AV1）和第2当量点（AV2）。

接着，准确称量1g试料，在加入100mL乙醇、50mL水进行溶解的试样中，添加2N氯化钙水溶液约20mL，使用1/2N氢氧化钾水溶液，进行电位差滴定，测定第3当量点（AV3）。根据式（2）～（4）计算出磷酸一酯、磷酸二酯和原磷酸的量。

原磷酸量（重量％）＝（AV3－AV2）×98/56108　　（2）

磷酸二酯（重量％）

＝（2·AV1－AV2）×磷酸二酯分子量/56108　　（3）

磷酸一酯（重量％）

＝（2·AV2－AV1－AV3）×磷酸一酯分子量/56108　　（4）

〔石油醚可溶部分的测定〕

准确称量 5g 试料，一边添加石油醚、乙醇和三乙醇胺 15 容积％水溶液各 100mL，一边在 500mL 的分液漏斗中进行分层（A）．利用另外的 500mL 容积的分液漏斗，加入 100mL 石油醚，使该下层分层（B）．和（A）相同地使该下层分层（C）．混合（A）、（B）、（C）的各上层，用乙醇 50％体积的水溶液洗净 2 次后，在 60℃的热水浴中使石油醚蒸发，得到萃取出的石油醚可溶部分．按照式（5）计算出石油醚可溶部分的量．所谓石油醚可溶部分，是未反应的有机羟基化合物或来自有机羟基化合物的化合物，是含有有臭成分的化合物．

〔石油醚可溶部分的量的测定〕＝

萃取出的石油醚可溶部分的重量〔g〕/

试料重量〔g〕× 100 （5）

〔色调〕

和实施例 I 相同地测定．

〔臭味评价〕

用 48％氢氧化钾水溶液进行中和，以使试料形成有效成分 27％（是磷酸一酯＋磷酸二酯，磷酸酯基准）．

将 50mL 该磷酸酯盐取样到 110mL 容积的玻璃制广口规格瓶中，1 位熟练的专门人员直接嗅瓶口的臭味，以 0〔无臭〕～6〔强〕的 7 级进行评价。

表 3

		实施例				比较例	
		IV-1	IV-2	IV-3	IV-4	IV-1	IV-2
条件	摩尔比[1]	1.94/0.97/1.0					
	温度（℃）	90					
	时间(hr)	8					
	压力(kPa)	101.3	2.67	50	101.3	101.3	50
	氮气流量 (mL/min) (m^3/hr · kg)	1,300 0.11	140 0.012	1,300 0.11	3,000 0.26	无	无
评价	磷酸一酯（重量%）	73.1	73.3	73.3	73.0	72.7	72.6
	磷酸二酯（重量%）	20.4	21.2	21.0	20.0	19.9	20.0
	原磷酸（重量%）	4.1	3.8	3.9	4.0	4.2	4.2
	石油醚可溶部分（重量%）	1.5	1.2	1.2	1.5	2.0	1.9
	色调评价	3	3	3	3	115	110
	臭味评价	4	3	3.5	3.5	6	6

（注）

摩尔比[1]：乙氧基化物/H_2O/P_2O_5

从表 3 所示的结果可知，在实施例 IV－1～IV－4 中得到的磷酸酯都比在比较例 IV－1 和比较例 IV－2 中得到的磷酸酯的色调优良，而且臭味少。

实施例 V

制造例 V－1

混合 3 摩尔环氧乙烷加成的十一醇（シェル公司制，商品名ネオドール 1－3）862.5g(2.854mol)、85％磷酸 66.6g(相当于五氧化二磷 0.288mol、水 1.422mol)，一边使温度保持在 40～50℃，一边慢慢地添加 162.9g(1.13mol)后，升温至 80℃，进行 12 小时反应。式（1）的值是 3.0。此后，添加 54.6g 离子交换水，在 80℃进行 3 小时水解。所得到的磷酸酯的水分浓度是 4.8 重量％，进行臭味评价的结果，臭气强，评价是 6，是不可向洗涤剂等使用的。

实施例 V－1

使用间歇操作，在 80℃，3kPa、3 小时减压下将在制造例 V－1 中

得到的磷酸酯300g进行脱水。其结果，水分浓度成为1.2重量%。一边使得到的磷酸酯连续地升温至130℃，一边以30g/min，从压力控制在4kPa的填充塔〔内径50mm、高22cm、填料：住友重机械工业（株）制，商品名：スルーザ－ラボ填料〕的塔顶供给，从塔底使水蒸汽以90℃、15g/min进行逆流接触，经过3分钟的接触时间，从塔底得到脱臭品。在该操作中，几乎看不到起泡，能够没有问题地进行处理操作。所得磷酸酯，臭味评价为2，良好。

在像这样得到的258.8g磷酸酯中加入7.0g乙醇、21.0g一缩二丙二醇，形成均匀的溶液后，加入48%氢氧化钾水溶液60.6g和离子交换水3.0g，进行搅拌，得到透明均匀的高浓度磷酸酯盐的水溶液。所得到的水溶液，磷酸酯盐是67.9重量%，乙醇是2.0重量%，一缩二丙二醇是6.0重量%，粘度（30℃、剪切速度50 s^{-1}）是870mPa·s。

制造例V－2

代替制造例V－1的3摩尔环氧乙烷加成的十一醇，使用968.3g(4.516mol)肉豆蔻醇，用85%磷酸77.2g(相当于五氧化二磷0.336mol、水1.644mol)和251.4g(1.744mol)五氧化二磷，进行反应，除此以外，和制造例V-1相同地制作，得到磷酸酯。式（1）的值是3.0。此后，添加25.9g离子交换水，在80℃进行3小时水解。所得到的磷酸酯的水分浓度是1.8重量%，根据臭味评价的臭味评价是5，不能向洗涤剂等使用。

实施例V－2

使用和实施例V－1相同的装置进行。一边使在制造例V－2中得到的磷酸酯的一部分连续地升温至130℃，一边以30g/min，从压力控制在4kPa的填充塔〔内径50mm、高22cm、填料：住友重机械工业（株）制，商品名：スルーザ－ラボ填料〕的塔顶供给，按标准状态（0℃、101.3kPa）换算，以200mL/min的流量，从塔底使氮气和磷酸酯进行逆流接触，经过3分钟的接触时间，从塔底得到脱臭品。在该操作中，也看不到起泡，能够没有问题地进行处理操作。所得到的磷酸酯的臭味评价是2.5，是良好的。

附图的简要说明

图1是本发明的磷酸酯制造方法的概略说明图。

符号的说明

1 接受槽
2 进料泵
3 加热部
4 填充塔
5 导入口
6 气体导入口
7 排气口
8 排出口
9 冷却部
10 接受槽
11 回收阀
12 阀
13 搅拌马达
14 搅拌叶片

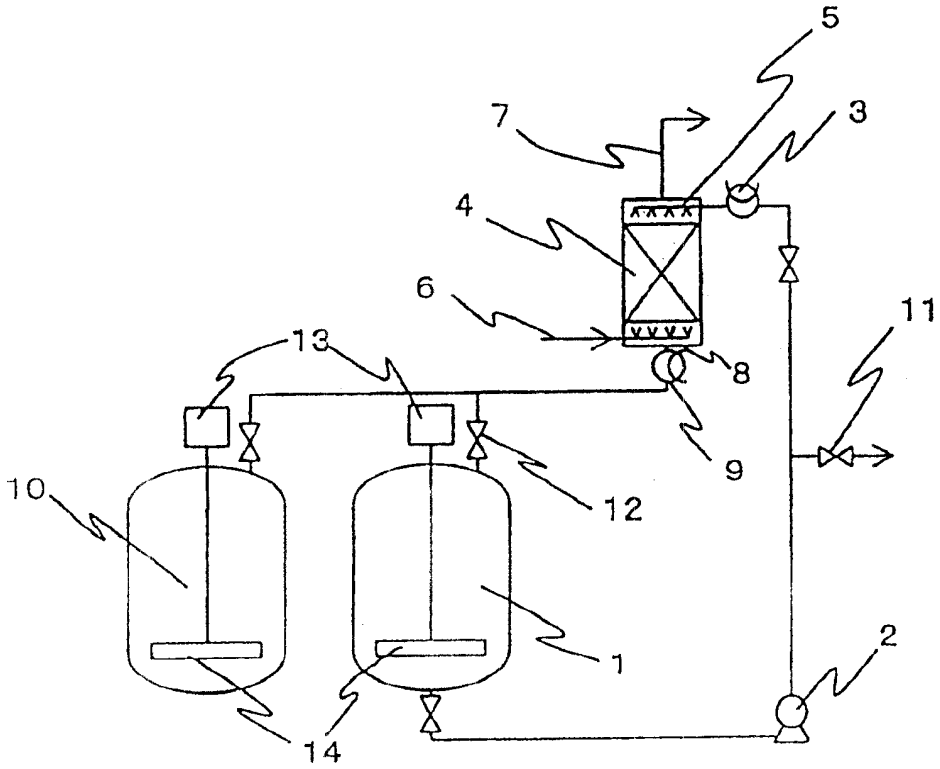


图 1