

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-149064

(P2012-149064A)

(43) 公開日 平成24年8月9日 (2012. 8. 9)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 0 7 F 9/09 (2006.01)	C O 7 F 9/09 K	4 H O 5 O

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L 外国語出願 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2012-5987 (P2012-5987)	(71) 出願人	505422707
(22) 出願日	平成24年1月16日 (2012. 1. 16)		ランクセス・ドイツランド・ゲーエムベ
(31) 優先権主張番号	11151170.5		ーハー
(32) 優先日	平成23年1月17日 (2011. 1. 17)		ドイツ・5 1 3 6 9・レーフェルクーゼン
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		(番地なし)
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルキルホスフェートを調製するための方法

(57) 【要約】

【課題】 アルキルホスフェートを調製するための方法を提供する。

【解決手段】 本発明は、テトラクロロビスホスフェートをアルコールと反応させ、生成した塩化水素を塩基を用いて中和し、反応混合物からの中和で生成した塩を、濃縮水溶液として単離することによる、テトラアルキルビスホスフェートを調製するための方法に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

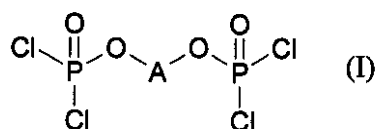
完全に水溶性のテトラアルキルビスホスフェートを調製するための方法であって、
 a) テトラクロロビスホスフェートを、1 種または複数のアルコールと反応させ、
 b) 工程 a) において、前記テトラクロロビスホスフェート中に存在している P - Cl 基の少なくとも 50 % が反応したときに、工程 a) からの反応混合物を、式 (Catⁿ⁺)_a (X^{m-})_b (ここで Catⁿ⁺ は、電荷 n を有するカチオンであり、X^{m-} は電荷 m を有するアニオンであり、a および b は、n × a = m × b の条件を満たす整数である) の 1 種または複数の物質を含む塩基と反応させ、
 c) 次に、工程 b) からの反応混合物に十分な水を添加して、二つの分離した液相からなる混合物を形成させ、そして
 d) 工程 c) で得られた混合物から、前記テトラアルキルビスホスフェートを含む相を分離する、
 ことを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

前記テトラクロロビスホスフェートが、一般式 (I)

【化 1】



20

[式中、

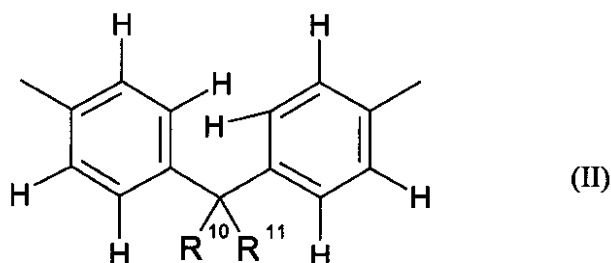
A は、直鎖状、分岐状および / または環状の C₄ ~ C₂₀ アルキレン基、残基 - CH₂ - CH = CH - CH₂ -、残基 - CH₂ - C ≡ C - CH₂ -、残基 - CHR⁵ - CHR⁶ - (O - CHR⁷ - CHR⁸)_a - (ここで、a は 1 ~ 5 の数)、残基 - CHR⁵ - CHR⁶ - S(O)_b - CHR⁷ - CHR⁸ - (ここで、b は 0 ~ 2 の数)、または残基 - (CHR⁵ - CHR⁶)_c - O - R⁹ - O - (CHR⁷ - CHR⁸)_d - (ここで、c および d は互いに独立して、1 ~ 5 の数) であり、

30

R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ は互いに独立して、H またはメチルであり、

R⁹ は、残基 - CH₂ - CH = CH - CH₂ -、残基 - CH₂ - C ≡ C - CH₂ -、1, 2 - フェニレン基、1, 3 - フェニレン基、1, 4 - フェニレン基、一般式 (II) の基、

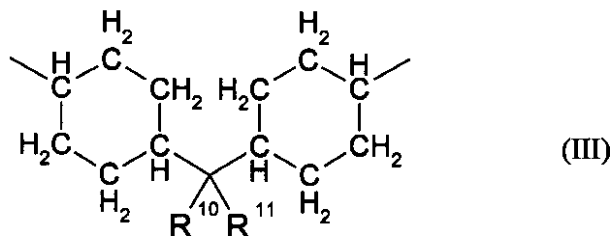
【化 2】



40

一般式 (III) の基、

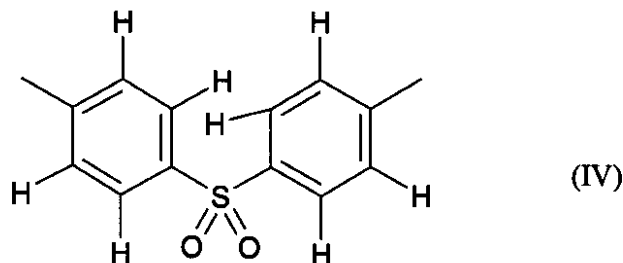
【化 3】



一般式 (I V) の基、

10

【化 4】



または、式 $-C(=O)-R^{12}-C(=O)-$ の基であり、

20

R^{10} および R^{11} は互いに独立して、H もしくは $C_1 \sim C_4$ アルキルであるか、または R^{10} と R^{11} とが合体して、場合によってはアルキル - 置換された 4 ~ 8 個の C 原子を有する環を形成し、そして

R^{12} は、直鎖状、分岐状および / または環状の $C_2 \sim C_8$ アルキレン基、1, 2 - フェニレン基、1, 3 - フェニレン基、または 1, 4 - フェニレン基である。]

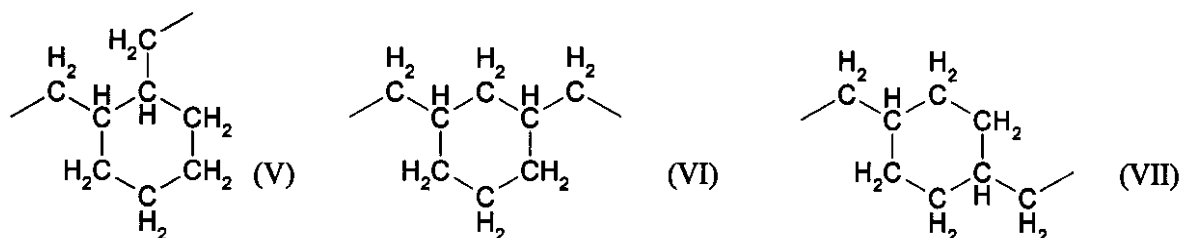
の物質であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

A が、直鎖状の $C_4 \sim C_6$ アルキレン基、 R^{10} および R^{11} が同一であってメチルである一般式 (I I I) の残基、式 (V)、(V I) もしくは (V I I) の残基、

30

【化 5】



残基 $-CHR^5-CHR^6-(O-CHR^7-CHR^8)_a-$ (ここで、a は、1 ~ 2 の数であり、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は同一であって H である)、残基 $-(CHR^5-CHR^6)_c-O-R^9-O-(CHR^7-CHR^8)_d-$ (ここで、c および d は互いに独立して 1 ~ 2 の数であり、 R^9 は一般式 (I I) の残基であり、そして R^{10} および R^{11} は同一であって、メチルである)

40

であることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

A が、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、および $-CH_2-CH(CH_2CH_2)_2CH-CH_2-$ からなる群から選択される基であることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記 (1 種または複数の) アルコールが、メタノール、エタノール、1 - プロパノール

50

、 2 - プロパノール、 2 - メチル - 1 - プロパノール、 1 - ブタノール、 および 2 - ブタノールからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記 (1 種または複数の) アルコールが、メタノールおよびエタノールからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

Cat^{n+} が、場合によっては置換されたアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、またはアルカリ土類金属イオンであり、 X^{m-} が、水酸化物、アルコキシド、酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、または酢酸塩であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 8】

工程 b) の後における反応混合物が、 6 ~ 11 の間の pH を有するように、前記塩基の量を選択することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記塩基が、水性の溶液または分散液の形態で使用されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

塩基として、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウムおよび / または炭酸カリウムの 10 重量 % ~ 60 重量 % 強度水溶液を使用することを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

20

【請求項 11】

前記塩基を、 0 . 1 μm ~ 2000 μm の平均粒径を有する粉体の形態で使用することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

塩基として、粉体状の炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムおよび / または炭酸水素カリウムを使用することを特徴とする、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

工程 a) ~ e) の内の少なくとも一つの工程を、不連続的に実施することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

工程 a) ~ e) の内の少なくとも一つの工程を、連続的に実施することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 15】

工程 c) において使用する水の量が、 1 モルのテトラクロロビスホスフェートを基準にして、 25 ~ 50 モルの間であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、テトラクロロビスホスフェートをアルコールと反応させ、塩基を用いて生成した塩化水素を中和し、反応混合物からの中和で生成した塩を、濃縮水溶液として単離することによる、テトラアルキルビスホスフェートを調製するための方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

テトラアルキルビスホスフェートは低揮発性の粘稠な液状物であって、工業的な用途、たとえばポリマー添加物として ((特許文献 1) 参照) または作動油として ((特許文献 2) 参照) 長い間使用されてきた。これらの用途のためには、典型的には、そのテトラアルキルビスホスフェートに可能な限りわずかしかな純物が含まないようにする必要がある。したがって、酸性の不純物 (これは、たとえば、酸価を測定することによって求めることができる) を極端に少なくするべきであるが、その理由は、酸が分解や腐食を加速する可能性があるからである。約 1 . 0 mg KOH / g よりも高い酸価を有するテトラアルキ

50

ルビスホスフェートは、先に述べた用途には使用することができない。酸の場合と同様に、塩基性を有する不純物も同様に望ましくないが、その理由は、使用中にそれらが触媒として、望ましくない方向に機能する可能性があるからである。さらに、電解質が存在することも望ましくないが、その理由は、それが同様に腐食の問題を起こしたり、テトラアルキルビスホスフェートとポリマートリックスとの間に不相溶性をもたらしたりする可能性があるからである。公知のクロマトグラフ法または分光学的方法によって測定して、約 5000 ppm を超えるレベルの金属イオンは望ましくない。

【0003】

テトラアルキルビスホスフェートを調製するための方法は各種知られている。しかしながら、それらには、上述のような不純物を防止したり除去したりするのに、コストや手間がかかり、工業的製造には不適切であるという欠陥を有している。さらに、公知の方法は、収率が不十分であり、そのために、技術的に高価で手間のかかる、利用されなかった原料または副生物の除去および廃棄が必要とされている。

10

【0004】

(特許文献1)には、ピリジンの存在下にジアルキルクロロホスフェートをジオールと反応させることによる、テトラアルキルビスホスフェートを調製するための方法が記載されている。合成シーケンスの第一段階で三塩化リン、アルコールおよび塩素から調製されるジアルキルクロロホスフェート中間体は、ベンゼン溶媒を用いて後処理をし、次いで減圧下に蒸留しなければならない。第二段階において、ジエチルエーテル溶媒を添加することによってその副生物であるピリジン塩酸塩を沈殿させなければならない。さらに、塩酸を用いてピリジンの残分を抽出しなければならない。次いで水酸化ナトリウム溶液を用いて、その生成物相を酸が無くなるまで洗浄し、次いで水を用いて中性になるまで洗浄しなければならない。最後に、溶媒および残存水分を蒸留除去することが必要である。その二つの段階での総合収率は、74%~77%であると言われている。この方法の欠点は、多段の処理操作が必要であり、溶媒を複数使用し、中程度の収率しか得られないことである。

20

【0005】

文献の(非特許文献1)には、(特許文献1)に類似の方法が記載されており、この方法の欠点は、わずか50%と収率が極めて低いこと、ならびに中間体および最終反応生成物の精製にかなりの困難がともなうことであると言及している。より良好な方法が代替法として記述されているが、そこでは、第一段階においてジオールをオキシ塩化リンと反応させてテトラクロロビスホスフェートを形成させ、次いで第二段階においてそれを、アルコールと反応させて、最終反応生成物を形成させる。その収率は満足のいくものであると書かれているが、実際の数値が引用されていない。第二段階からの反応混合物を後処理するために、ピリジンを添加し、沈殿したピリジン塩酸塩を吸引濾過し、次いで水を用いてその反応生成物相を洗浄する。最後に、減圧下にピリジンを除去しなければならない。

30

【0006】

この手順の欠点は、第一に、その最終反応生成物から残存ピリジンを完全に除去するのが困難なことである。濾過によってテトラアルキルビスホスフェートからピリジン塩酸塩を満足のいく程度に除去することが達成されるのは、テトラアルキルビスホスフェートの中へのその溶解度が低いときに限られる。水を用いてその生成物相を洗浄するということから、さらなる欠点が生じる。そのテトラアルキルビスホスフェートが水と部分的な混和性があるならば、この操作の間に収率が低下することは避けられない。テトラアルキルビスホスフェートが水と任意の比率で混和することが可能であるような場合には、この洗浄は完全に失敗するが、その理由は、生成物を洗浄水から相分離法によって分離することが不可能であるからである。

40

【0007】

(特許文献2)が、テトラアルキルビスホスフェートを調製するための類似の方法を提案しているが、そこでもやはり、第一段階においてジオールをオキシ塩化リンと反応させてテトラクロロビスホスフェートを形成させ、第二段階においてそれをアルコールと反応させて最終反応生成物を形成させている。最終反応生成物の単離においては、ピリジンに

50

代えて、希水酸化ナトリウム溶液を使用している。混合物が形成されるので、相分離によってそれから液状の生成物相を単離することができる。蒸留によって、その生成物相から過剰のアルコールを除去したら、その生成物は、この場合もまた、水を用いて洗浄し、最終的には減圧下に残存水分を除去しなければならない。テトラアルキルビスホスフェートの収率は、12%～74%である。

【0008】

この方法の欠点は、この場合もまた、中程度の収率しか得られず、また、この方法には数回の液-液相分離が含まれているという事実にある。したがって、その方法は、部分的に水溶性のテトラアルキルビスホスフェートを調製するにはほとんど適しておらず、そして完全に水溶性のテトラアルキルビスホスフェートを調製するにはまったく適していない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許第2,782,128号明細書

【特許文献2】米国特許第4,056,480号明細書

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】「Diphosphate Ester Plasticizers」、Indust. Eng. Chem., 1950, Volume 42, p. 488

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、実施が容易であり、かつ高い収率が得られる、完全に水溶性のテトラアルキルビスホスフェートを調製するための方法を提供することである。

【0012】

驚くべきことには、テトラクロロビスホスフェートとアルコールとの間の反応で生成する塩化水素を、塩基を用いて中和し、その中和によって生成した塩を濃縮水溶液として反応混合物から単離すると、完全に水溶性のテトラアルキルビスホスフェートをより容易にかつ高収率で調製することが可能となるということが見出された。したがって、前記の目的は、完全に水溶性のテトラアルキルビスホスフェートを調製するための方法の手段によって達成されるが、その特徴とするところは、次の通りである：

30

a) テトラクロロビスホスフェートを、1種または複数のアルコールと反応させ、
b) 工程a)において、テトラクロロビスホスフェート中に存在しているP-Cl基の少なくとも50%が反応したときに、工程a)からの反応混合物を、式 $(Cat^{n+})_a(X^{m-})_b$ （ここで Cat^{n+} は、電荷nを有するカチオンであり、 X^{m-} は電荷mを有するアニオンであり、aおよびbは、 $n \times a = m \times b$ の条件を満たす整数である）の1種または複数の物質を含む塩基と反応させ、

c) 次に、工程b)からの反応混合物に十分な水を添加して、2相の分離した液相からなる混合物を形成させ、そして

40

d) 工程c)で得られた混合物から、テトラアルキルビスホスフェートを含む相を単離する。

【0013】

式 $(Cat^{n+})_a(X^{m-})_b$ において、好ましくは、

nが、1、2または3を表し、

mが、1、2または3を表し、

aが、1、2または3を表し、

そして

bが、1、2または3を表す。

【0014】

50

一つの好ましい実施態様においては、工程 b) において使用される塩基が、式 $(Cat^{n+})_a (X^{m-})_b$ の 1 種または複数の物質からなっている。「テトラアルキルビスホスフェート」という用語は、1 分子あたり 2 個のリン酸エステル基 $-O-P(=O)(OR)_2$ を含む有機物質に相当しているが、ここで R は一般的にはアルキル基を表しており、一つの分子中に存在しているアルキル基 R は、同一であっても異なってもよい。「完全にまたは部分的に水溶性の」という用語は、本発明の関連においては、25 の水の中への溶解度が、約 1 重量パーセントよりも高い物質に相当している。本発明の関連においては、「完全に水溶性の」という用語は、25 で水と混合したときに、液体対水の比率とは無関係に、相分離することなく均質な溶液が得られるような液体に相当している（実施例 7 参照）。「テトラクロロビスホスフェート」という用語は、1 分子あたり 2 個のリン酸エステルジクロリド、 $-O-P(=O)Cl_2$ を含む有機物質に相当している。

10

【0015】

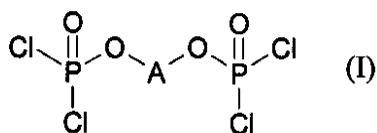
本発明の方法において使用されるテトラクロロビスホスフェートは、たとえば、Indust. Eng. Chem., 1950, Volume 42, p. 488 または米国特許第 4,056,480 号明細書に記載されているような公知の方法によって調製することができる。

【0016】

本発明の方法において使用するテトラクロロビスホスフェートは、一般式 (I)

【化 1】

20

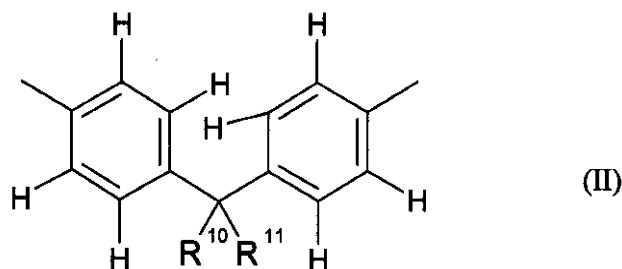


[式中、

A は、直鎖状、分岐状および / または環状の $C_4 \sim C_{20}$ アルキレン基、残基 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ 、残基 $-CH_2-C \equiv C-CH_2-$ 、残基 $-CHR^5-CHR^6-(O-CHR^7-CHR^8)_a-$ （ここで、a は 1 ~ 5 の数）、残基 $-CHR^5-CHR^6-S(O)_b-CHR^7-CHR^8-$ （ここで、b は 0 ~ 2 の数）、または残基 $-(CHR^5-CHR^6)_c-O-R^9-O-(CHR^7-CHR^8)_d-$ （ここで、c および d は互いに独立して、1 ~ 5 の数）であり、
 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は互いに独立して、H またはメチルであり、
 R^9 は、残基 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ 、残基 $-CH_2-C \equiv C-CH_2-$ 、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、一般式 (II) の基、

30

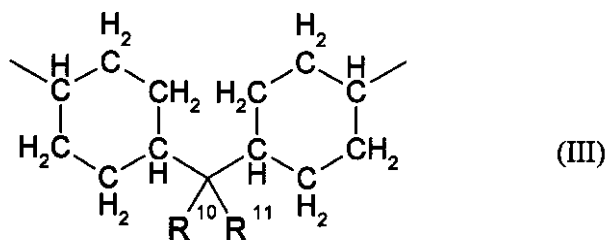
【化 2】



40

一般式 (III) の基、

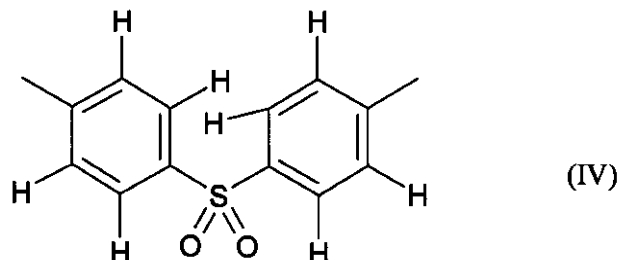
【化 3】



一般式 (I V) の基、

10

【化 4】



または、式 $-C(=O)-R^{12}-C(=O)-$ の基であり、

20

R^{10} および R^{11} は互いに独立して、H もしくは $C_1 \sim C_4$ アルキルであるか、または R^{10} と R^{11} とが合体して、場合によってはアルキル-置換された 4 ~ 8 個の C 原子を有する環を形成し、そして

R^{12} は、直鎖状、分岐状および / または環状の $C_2 \sim C_8$ アルキレン基、1, 2 - フェニレン基、1, 3 - フェニレン基、または 1, 4 - フェニレン基である。]

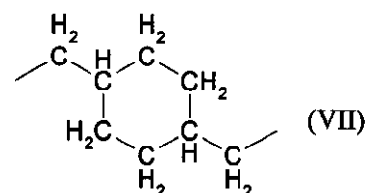
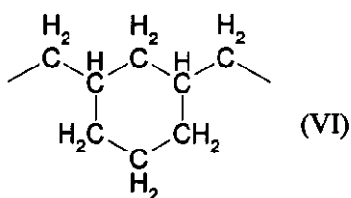
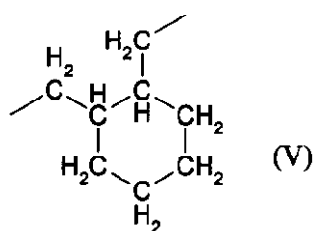
に相当しているのが好ましい。

【0017】

好ましくは A が、直鎖状の $C_4 \sim C_6$ アルキレン基であるか、または好ましくは A が、 R^{10} および R^{11} が同一であってメチルである一般式 (I I I) の残基、式 (V)、(V I) もしくは (V I I) の残基であるか、

30

【化 5】



または好ましくは A が、残基 $-CHR^5-CHR^6-(O-CHR^7-CHR^8)_a-$ (ここで、a は、1 ~ 2 の数であり、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は同一であって H である) であるか、または好ましくは A が、残基 $-(CHR^5-CHR^6)_c-O-R^9-O-(CHR^7-CHR^8)_d-$ (ここで、c および d は互いに独立して 1 ~ 2 の数であり、 R^9 は一般式 (I I) の残基であり、そして R^{10} および R^{11} は同一であって、メチルである) である。

40

【0018】

A が、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、および $-CH_2-CH(CH_2CH_2)_2CH-CH_2-$ からなる群から選択される基であれば特に好ましい。

【0019】

50

本発明の方法において使用するアルコールは、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ブタノール、および2-ブタノールからなる群から選択するのが好ましい。メタノールおよびエタノールを使用するのが特に好ましい。

【0020】

本発明の方法において使用する式 $(Cat^{n+})_a (X^{m-})_b$ の塩基は、アンモニウム塩、アルカリ金属塩、またはアルカリ土類金属塩であるのが好ましい。これらの塩を構成するアニオンは、水酸化物、アルコキシド、酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、または酢酸塩であるのが好ましい。特に好ましいのは以下のものである：水酸化アンモニウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、酢酸ナトリウム、水酸化カリウム、カリウムtert-ブトキシド、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、カルシウムメトキシド、または酸化カルシウム。水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、または炭酸水素カリウムを採用するのが、さらに特に好ましい。

10

【0021】

本発明の方法の工程a)は、1モル当量のテトラクロロビスホスフェートあたり、少なくとも4モル当量のアルコールを使用して実施する。それらの反応剤は、バルク状態または溶媒中の溶液状態で、相互に反応させることができる。好適な溶媒は、トルエン、ヘプタン、およびジクロロメタン、ならびに反応の中で過剰に使用されているアルコールである。反応容器の中にテトラクロロビスホスフェートを導入し、アルコールを計量仕込みする。別な方法としては、反応容器の中にアルコールを導入し、テトラクロロビスホスフェートを計量仕込みする。反応容器の中にアルコールとテトラクロロビスホスフェートとを平行して計量仕込みすることもまた可能である。純粋な反応剤に代えて、それらの反応剤の溶液を計量仕込みすることもできる。

20

【0022】

次いで進行するその反応においては、テトラクロロビスホスフェートのP-Cl基がアルコールとの反応によって変換されて、P-OR基となり、塩化水素が発生する。

【0023】

その反応は、 $-10 \sim +70$ の間の温度と $10 \sim 6000$ mbar の間の圧力下で実施するのが好ましい。反応剤は、適切な手段、より好ましくは攪拌によって、この手順で相互に接触させる。

30

【0024】

反応において生成する副生物の塩化水素は、その反応混合物の中に実質的に残存させ、本方法の工程b)において塩基を用いて中和させるのが好ましい。本方法の、また別な同様に好ましい実施態様においては、工程a)における副生物として生成した塩化水素を、その反応容器から少なくとも部分的に循環除去する。この操作は、たとえば、真空をかけるか、または反応容器の中に窒素または二酸化炭素のような不活性ガスを通過させることによって実施する。

40

【0025】

一つのまた別な実施態様においては、工程a)にさらに、任意の分離操作、たとえば好ましくは未反応のアルコールを除去するための蒸留を含んでもよい。

【0026】

工程a)において、テトラクロロビスホスフェート中に存在していたP-Cl基の少なくとも50%が反応してしまってから、それに続く工程b)の実施を開始する。P-Cl基の変換率は、分析的に、好ましくは³¹P-NMR分光法によってモニターすることができる。

【0027】

工程b)を実施するには、工程a)において得られた反応混合物を塩基と、好ましくは

50

完全混合下で接触させる。好ましくは、塩基の量を選択して、工程 b) の後の反応混合物が 6 ~ 11 の間の pH を有するようにする。工程 b) の後の反応混合物が、7 ~ 10 の間の pH を有しているのが好ましい。

【0028】

工程 a) の反応容器の中に、塩基を計量可能な形で導入するのが好ましい。同様に好ましい別な方法では、適切な形態にある塩基を、第二の反応容器に導入しておいて、工程 a) からの反応混合物をその容器に移し込む。

【0029】

適切で好ましい計量可能な塩基の形態は、粉体、顆粒、溶液、または分散液である。本方法の一つの特に好ましい実施態様では、水性の溶液または分散液の形態の塩基を使用する。10重量% ~ 60重量%強度の、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、および/または炭酸カリウムの水溶液を使用するのが、極めて特に好ましい。

10

【0030】

本方法のまた別な同様に好ましい実施態様では、0.1 μm ~ 2000 μm の平均粒径を有する粉体の形態の塩基を使用する。粉体状の炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、および/または炭酸水素カリウムを使用するのが、特に好ましい。

【0031】

工程 b) は、5 ~ 70 の間の温度と 10 ~ 6000 mbar の間の圧力下で実施するのが好ましい。

【0032】

工程 b) には、任意の分離操作、好ましくは工程 a) からの未反応のアルコールを除去するための蒸留が含まれていてもよい。

20

【0033】

本発明の方法の工程 c) においては、工程 b) において得られた反応混合物に水を添加し、そうして得られた混合物を適切な方法で完全に混合する。その結果、塩の CatCl_n が水溶液の中に転化される。水の添加は、工程 b) そのもののの中に水を、水溶液または分散液の形態で導入することによって実施してもよい。工程 c) は、工程 a) と同じ温度および圧力の条件下で実施するのが好ましい。

【0034】

工程 b) において得られた反応混合物を、反応混合物の中で、さらなる溶媒を添加することなく、少なくとも 2 相の分離した液体相を同時に形成させ、すべての固形物を実質的に溶解させるのにちょうど十分な水を用いて希釈する。実際のところ、驚くべきことには、水溶性のテトラアルキルビスホスフェートの場合であってさえも、その混合物が適切な量の水を含んでいると、その反応混合物が、主としてテトラアルキルビスホスフェートを含む第一の透明な液体相と、主として水溶液を構成している第二の透明な液体相とに相分離するということが見出された。相分離を起こさせるのに適した水の量は、簡単な試験の手段によって容易に求めることができる（実施例 2 および 3 参照）。1モルのテトラクロロビスホスフェートあたり、25モル ~ 50モルの間の水を使用するのが好ましい。1モルのテトラクロロビスホスフェートあたり、30 ~ 40モルの間の水を使用するのが特に好ましい。

30

40

【0035】

工程 c) は、5 ~ 70 の間の温度と 10 ~ 6000 mbar の間の圧力下で実施するのが好ましい。

【0036】

工程 c) には好ましくはさらに、任意の分離操作、より好ましくは水不溶性の固形分を除去するための濾過、または工程 a) からの未反応のアルコールを除去するための蒸留が含まれていてもよい。

【0037】

本発明の方法の工程 d) においては、工程 c) において得られた 2 相を分離し、テトラアルキルビスホスフェートを含む相を、慣用される方法により後処理する。

50

【 0 0 3 8 】

生成物相を単離するためには、液 - 液混合物を分離するために慣用される方法、好ましくはデカント法または遠心分離法を採用する。単離した生成物相を、さらなる 1 種の相分離もしくは複数の相分離にかけることも可能であり、必要であれば、それに続く精製、好ましくは濾過、清澄化、抽出、蒸留もしくは乾燥、またはこれらの方法を適宜組み合わせた方法にかけることもできる。

【 0 0 3 9 】

本発明の方法は、完全に水溶性のテトラアルキルビスホスフェートを調製するのに使用するのが好ましい。しかしながら、ほんの部分的にしか水溶性でない、あるいは非水溶性のテトラアルキルビスホスフェートの場合にもメリットが得られる。

10

【 0 0 4 0 】

この方法の四つの工程のいずれも、不連続的にでもあるいは連続的にでも、実施することができる。この方法全体を、連続的または不連続的に実施する工程を、各種望むように組み合わせて構成してよい。

【 0 0 4 1 】

本発明の方法によれば、完全にまたは部分的に水溶性のテトラアルキルビスホスフェートを、従来技術から公知の方法よりも高収率、かつ高純度で合成することが可能となる。後処理の段階で、水は別として、いかなる溶媒も使用しないという点で、公知の方法とは実質的に異なっている。液 - 液分離の手段によって、水溶性のテトラアルキルビスホスフェートを、塩状の副生物を含む水相から分離することが可能であり、そしてその塩状の副生物の除去が完全なために、その最終反応生成物が極めて低い塩含量しか有していないというのは、驚くべきことである。

20

【 0 0 4 2 】

以下の実施例を使用して本発明をさらに詳しく説明するが、それらによって本発明を限定するということはまったく意図していない。使用されている「部」は、重量部である。

【 0 0 4 3 】

明確を期するために言えば、本発明の範囲には、先に、一般的、好ましい範囲、各種所望の組合せとして示した、すべてのパラメーターおよび定義が包含される。

【 実施例 】

【 0 0 4 4 】

実施例 1 ジエチレングリコールビス（ジクロロホスフェート）の調製（本発明実施例ではない）

30

スターラー、温度計、圧力補償つき滴下ロートおよび還流冷却器を備えた 1 0 0 0 m L の四口フラスコに、9 8 4 . 3 g の塩化ホスホリルを 2 0 で仕込んだ。次いで約 6 7 0 m b a r の真空をかけ、3 3 2 . 3 g のジエチレングリコールを、滴下により 4 時間かけて添加した。氷水浴中で冷却して、温度を 2 0 に維持した。透明で無色の反応混合物が生成した。計量添加が終了してから、圧力を下げて約 6 m b a r とし、2 5 で 1 6 時間撹拌を続けた。これにより、1 0 5 5 . 7 g（9 8 %）のジエチレングリコールビス（ジクロロホスフェート）が得られた。

【 0 0 4 5 】

40

実施例 2 テトラエチルジエチレングリコールビスホスフェートの調製（本発明実施例）

スターラー、温度計、圧力補償つき滴下ロートおよび還流冷却器を備えた 1 0 0 0 m L の四口フラスコに、窒素雰囲気下、2 0 で 3 9 0 m L のエタノールを仕込んだ。この温度で、1 8 6 . 9 g の実施例 1 からのジエチレングリコールビス（ジクロロホスフェート）を、滴下により 5 0 分かけて添加した。外部冷却により、温度を 2 0 に維持した。次いで、その反応混合物を、2 0 で 4 時間撹拌した。次いでその無色透明な合成溶液を、滴下により 7 0 分かけて、1 6 3 . 7 g の 5 0 % 強度水酸化ナトリウム溶液と混合した。氷水浴中で冷却して、温度を 2 0 に維持した。その混合物は 8 . 5 の p H を有しており、2 3 で 1 6 時間撹拌してから、ヴィグルーカラムの手段により、6 0 、1 3 5 m b a r で未反応のエタノールを除去した。1 0 0 m L の水を用いて、残った懸濁液を希釈し

50

た。その懸濁液は、先と同様に、かなりの量の固形物を含んでいて、液 - 液分離には適していなかった。さらに 100 mL の水を添加し、その溶液を撹拌すると、固形物含量が少し低下した。さらに少量ずつ水を添加していくと、最終的には、全部で 340 mL の水を添加した後では、固形物が完全に溶解して、2 相の透明で完全に分離した液体相が形成された。上側の相を取り出して、6 g の硫酸ナトリウムと共に撹拌した。そうして得られた混合物を、16 時間静置しておいた。最後に、濾過により純粋な反応生成物を単離した。

収量：195.6 g (94%) 無色の液体

酸価：< 0.1 mg KOH / g

ナトリウム含量：2870 ppm

【0046】

実施例 3 テトラエチルジエチレングリコールビスホスフェートの調製（本発明実施例ではない）

スターラー、温度計、圧力補償つき滴下ポートおよび還流冷却器を備えた 1000 mL の四口フラスコに、窒素雰囲気下、20 で 390 mL のエタノールを仕込んだ。この温度で、186.9 g の実施例 1 からのジエチレングリコールビス（ジクロロホスフェート）を滴下により 55 分かけて添加した。外部冷却により、温度を 20 に維持した。次いで、その反応混合物を、20 で 4 時間撹拌した。次いでその無色透明な合成溶液を、滴下により 70 分かけて、163.7 g の 50% 強度水酸化ナトリウム溶液と混合した。氷水浴中で冷却して、温度を 20 に維持した。その混合物は 8.7 の pH を有しており、23 で 16 時間撹拌してから、ヴィグルーカラムの手段により、60、130 mbar で未反応のエタノールを除去した。500 mL の水を用いて、残った懸濁液を希釈し、撹拌しながら加熱して 60 とした。固形物が完全に溶解したが、相分離はまったく観察されなかった。液 - 液分離による後処理は不可能であった。

【0047】

実施例 4 テトラエチルジエチレングリコールビスホスフェートの調製（本発明実施例）

スターラー、温度計、圧力補償つき滴下ポートおよび還流冷却器を備えた 1000 mL の四口フラスコに、窒素雰囲気下、20 で 350 mL のエタノールを仕込んだ。この温度で、169.8 g の実施例 1 からのジエチレングリコールビス（ジクロロホスフェート）を滴下により 35 分かけて添加した。外部冷却により、温度を 20 に維持した。次いで、その反応混合物を、20 で 4 時間撹拌した。次いでその無色透明な合成溶液を、滴下により 35 分かけて、160.0 g の 50% 強度水酸化ナトリウム溶液と混合した。氷水浴中で冷却して、温度を 20 に維持した。その混合物は 8.2 の pH を有しており、23 で 16 時間撹拌してから、ヴィグルーカラムの手段により、90、473 mbar で未反応のエタノールを除去した。次いで、残った懸濁液を 90 で 2 時間撹拌してから、318 mL の水を用いて希釈した。固形物が完全に溶解して、2 相の透明で完全に分離した液体相が形成された。上側の相を分離し、6 g の硫酸ナトリウムと共に撹拌した。そうして得られた混合物を、16 時間静置しておいた。最後に、濾過により純粋な反応生成物を単離した。

収量：168.6 g (89%) 無色の液体

酸価：< 0.1 mg KOH / g

ナトリウム含量：2547 ppm

【0048】

実施例 5 テトラエチルジエチレングリコールビスホスフェートの調製（本発明実施例）

スターラー、温度計、圧力補償つき滴下ポートおよび還流冷却器を備えた 1000 mL の四口フラスコに、窒素雰囲気下で、20 にて 350 mL のエタノールを仕込んだ。この温度で、169.8 g の実施例 1 からのジエチレングリコールビス（ジクロロホスフェート）を滴下により 35 分かけて添加した。外部冷却により、温度を 20 に維持した。次いで、その反応混合物を、20 で 4 時間撹拌した。次いで、その無色透明な合成溶液を、滴下により 10 分かけて、318 mL の水と混合した。この添加の間、氷水浴冷却によって、温度を 20 に維持した。次いで、20 分かけて、160.3 g の 50% 強度水

10

20

30

40

50

酸化ナトリウム溶液を滴下により添加した。この場合もまた、氷水浴中で冷却することにより、その温度を 20 に維持した。得られた乳濁液は、9.1 の pH を有し、固形物画分を含まない、2 相の透明な液体相に分離した。その有機相を分離し、蒸留ブリッジの手段により、77、311 mbar で、未反応のエタノールを除去した。その残分を、冷却してから、濾過した。

収量：159.0 g (84%) 無色の液体

酸価：< 0.1 mg KOH / g

ナトリウム含量：2591 ppm

【0049】

実施例 6 テトラメチルジエチレングリコールビスホスフェートの調製 (本発明実施例)

実施例 4 に示した方法を使用して、250 mL のメタノールと 169.8 g の実施例 1 からのジエチレングリコールビス (ジクロロホスフェート) とから、テトラメチルジエチレングリコールビスホスフェートを調製した。

収量：132.4 g (82%) 無色の液体

酸価：< 0.1 mg KOH / g

ナトリウム含量：2034 ppm

【0050】

実施例 7 テトラアルキルビスホスフェートの水中への溶解性 (本発明実施例)

分液ロートに 50.0 g のテトラアルキルビスホスフェートと 50.0 g の完全に脱イオンした水とを仕込み、激しく振盪させてから、静置させた。はっきりと相分離したら、その下側の水相を注意深く分離し、秤量した (m_w)。その水相を、ロータリーエバポレーター上で減圧下に、恒量になるまで濃縮し、その残渣を同様に秤量した (m_R)。水中への溶解性の尺度として、可変量の $m_R / m_w \times 100\%$ を計算したものを表 1 に列記した。

【0051】

【表 1】

表 1：テトラアルキルビスホスフェートの水中への溶解性

テトラアルキルビスホスフェート	$m_R / m_w \times 100\%$
テトラエチルジエチレングリコールビスホスフェート (実施例 2、4、および 5)	相分離なし
テトラメチルジエチレングリコールビスホスフェート (実施例 6)	相分離なし

【0052】

評価

実施例 7 は、考慮の対象となっているテトラアルキルビスホスフェートが、水と全体的に混和性であることを示している。したがって、これらの物質は、従来技術からの調製方法においては、極めて低い収率でしか得られないか、またはまったく得ることができない。実施例 2 ~ 4 および 6 は、本発明の方法によれば、テトラアルキルビスホスフェートが極めて容易、かつ高収率で調製できることを示している。この場合には、酸価およびナトリウム含量が低いことから判るように、高純度の反応生成物が得られる。特に完全に水溶性であるテトラアルキルビスホスフェートの場合においても、満足のいくレベルで調製することが可能であるというのは、驚くべきことである。

【0053】

本発明における意味合いにおいては、完全に脱イオン化された水は、0.1 ~ 10 μS の導電率を有していて、溶解または非溶解の、Fe、Co、Ni、Mo、Cr および Cu の金属イオンの量が個々の成分としては 1 ppm 以下、好ましくは 0.5 ppm 以下であ

10

20

30

40

50

り、上述の金属を合計したものが 1 0 p p m 以下、好ましくは 1 p p m 以下であることを特徴としている。

フロントページの続き

(72)発明者 ヤン - ゲルト・ハンゼル

ドイツ・D - 5 1 4 6 9・ベルギッシュ・グラトバッハ・シュレイパーシェイデ・4 1 ペー

Fターム(参考) 4H050 AA02 AD16 BA92 BB31 BB61 BC16 BC40 BC50 BD20 BD60

WA15 WA23

【 外国語明細書 】

Process for preparing alkyl phosphates

The present invention relates to a process for preparing tetraalkyl bisphosphates by reacting tetrachlorobisphosphates with alcohols, neutralizing the resultant hydrogen chloride with a base, and isolating the salt formed in the neutralization from the reaction mixture as a concentrated aqueous solution.

Tetraalkyl bisphosphates are viscous liquids of low volatility and have been used for a long time for industrial applications, for example as polymer additives (see US 2,782,128) or as hydraulic oils (see US 4,056,480). For these applications it is typically necessary for the tetraalkyl bisphosphates to contain as few impurities as possible. Accordingly, the amount of acidic impurities, as may be determined, for example, by measuring the acid number, ought to be extremely low, since acid can lead to accelerated decomposition or corrosion. Tetraalkyl bisphosphates with an acid number of greater than about 1.0 mg KOH/g are unusable for the cited applications. Similarly to acids, impurities with bases are unwanted as well, since in the application they may act unwantedly as catalysts. Moreover, the presence of electrolytes is undesirable, since it may likewise cause corrosion problems or may lead to an incompatibility between tetraalkyl bisphosphate and a polymer matrix. Levels of metal ions of greater than about 5000 ppm, as may be determined by means of known chromatographic or spectroscopic methods, are undesirable.

Various processes for preparing tetraalkyl bisphosphates are known. However, they have deficiencies, in that the prevention or removal of the aforementioned impurities is costly and inconvenient, and so are unsuitable for industrial production. Furthermore, the known processes afford unsatisfactory yields, hence necessitating a technically costly and inconvenient removal and disposal of unused raw materials or of by-products.

US 2,782,128 describes a process for preparing tetraalkyl bisphosphates by reaction of dialkyl chlorophosphates with diols in the presence of pyridine. The dialkyl chlorophosphate intermediate prepared in the first stage of the synthesis sequence from phosphorus trichloride, alcohol and chlorine has to be worked up with the benzene solvent and then distilled under reduced pressure. In the second stage, the by-product pyridine hydrochloride has to be precipitated by addition of diethyl ether solvent. Furthermore, residues of the pyridine have to be extracted using hydrochloric acid, and the product phase then has to be washed again with sodium hydroxide solution until acid-free, and washed with water until neutral. Finally, the distillative removal of the solvent and of

residues of water is necessary. The overall yield over both stages is said to be 74%-77%. Disadvantages of this process are the large number of work-up operations required, the multiple use of solvents, and the merely moderate yield.

The publication "Diphosphate Ester Plasticizers" in *Indust. Eng. Chem.* **1950**, Volume 42, p. 488, describes a similar process to US 2,782,128, and cites disadvantages of this process as being that the yield, at only 50%, is very low and that there are considerable difficulties in connection with the purification of the intermediates and of the end product. An alternative described is a better process, in which a diol is reacted in a first stage with phosphorus oxychloride to form a tetrachlorobisphosphate, which then, in the second stage, reacts with the alcohol to form the end product. Though the yields are said to be satisfactory, they are not in fact quoted. To work up the reaction mixture from the second stage, pyridine is added, the precipitated pyridine hydrochloride is filtered off with suction, and the product phase is then washed with water. Lastly, pyridine residues have to be removed under reduced pressure.

A disadvantage of this procedure to start with is the difficulty in removing the pyridine residues fully from the end product. Removing the pyridine hydrochloride satisfactorily from the tetraalkyl bisphosphate by filtration is achieved only when its solubility in tetraalkyl bisphosphate is low. A further disadvantage arises from the fact that the product phase is washed with water. If the tetraalkyl bisphosphate is partly miscible with water, then losses of yield in the course of this operation are unavoidable. In the case of tetraalkyl bisphosphates which are miscible with water in any proportion, this washing fails completely, since it is impossible to separate the product from the waste water by phase separation.

US 4,056,480 proposes a similar process for preparing tetraalkyl bisphosphates, in which, again, a diol is reacted in the first stage with phosphorous oxychloride to form a tetrachlorobisphosphate, which in the second stage reacts with the alcohol to form the end product. In the isolation of the end product, instead of pyridine, a dilute sodium hydroxide solution is used. A mixture is formed from which the liquid product phase can be isolated by phase separation. When the excess alcohol has been removed from the product phase by distillation, the product must be washed once again with water and finally freed from residues of water under reduced pressure. The yields of tetraalkyl bisphosphates are 12%-74%.

Disadvantages of this process are, again, the merely moderate yield and the fact that the process involves a number of liquid-liquid phase separations. Consequently, the process is poorly suited to

the preparation of partly water-soluble tetraalkyl bisphosphates, and entirely unsuited to the preparation of fully water-soluble tetraalkyl bisphosphates.

It is an object of the present invention to provide a process for preparing fully water-soluble tetraalkyl bisphosphates that is easy to carry out and affords good yields.

Surprisingly it has been found that fully water-soluble tetraalkyl bisphosphates can be prepared easily and in good yield if the hydrogen chloride formed in the reaction of tetrachlorobisphosphates with alcohols is neutralized with a base and the salt formed in the neutralization is isolated as a concentrated aqueous solution from the reaction mixture. The stated object is thus achieved by means of a process for preparing fully water-soluble tetraalkyl bisphosphates, characterized in that

- a) a tetrachlorobisphosphate is reacted with one or more alcohols,
- b) when in step a) at least 50% of the P-Cl groups present in the tetrachlorobisphosphate have reacted, the reaction mixture from step a) is reacted with a base comprising one or more substances of the formula $(\text{Cat}^{n+})_a(\text{X}^{m-})_b$, in which Cat^{n+} is a cation with a charge of n , X^{m-} is an anion with a charge of m , and a and b are integers which satisfy the condition $n \times a = m \times b$,
- c) then sufficient water is added to the reaction mixture from step b) to form a mixture consisting of two separate, liquid phases, and
- d) the phase comprising the tetraalkyl bisphosphate is isolated from the mixture obtained in step c).

Preferably in formula $(\text{Cat}^{n+})_a(\text{X}^{m-})_b$

n represents 1, 2 or 3

m represents 1, 2 or 3

a represents 1, 2 or 3

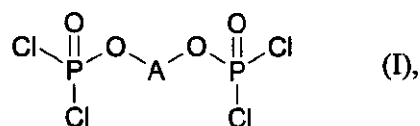
and

b represents 1, 2 or 3

In one preferred embodiment, the base to be used in step b) consists of one or more substances of the formula $(\text{Cat}^{\text{m}+})_a(\text{X}^{\text{m}-})_b$. The term “tetraalkyl bisphosphates” identifies organic substances which contain per molecule two phosphoric ester groups $-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OR})_2$, where R stands generally for alkyl radicals, and the alkyl radicals R present in a molecule may be identical or different. The term “fully water-soluble” in connection with the present invention identifies liquids which, when mixed with water at 25°C, result in a homogeneous solution without phase separation, independently of the ratio of the liquid to the water (see Example 7). The term “tetrachlorobisphosphates” identifies organic substances which contain per molecule two phosphoric ester dichloride groups $-\text{O}-\text{P}(=\text{O})\text{Cl}_2$.

The tetrachlorobisphosphates used in the process of the invention can be prepared by known methods, as are described, for example, in *Indust. Eng. Chem.* 1950, Volume 42, p. 488 or in US 4,056,480.

The tetrachlorobisphosphates used in the process of the invention correspond preferably to the general formula (I)

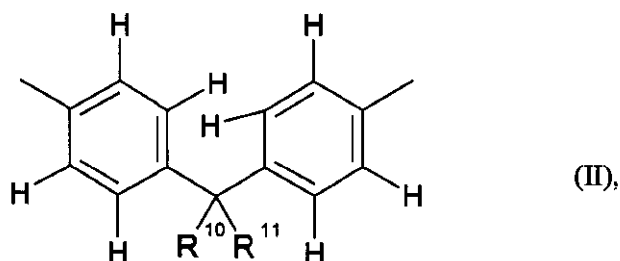


in which

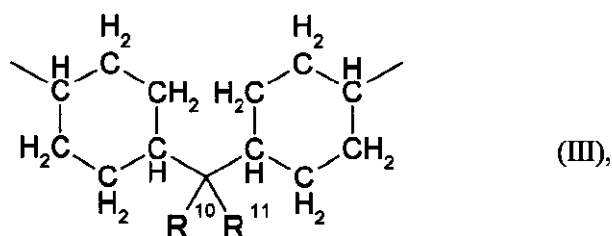
A is a straight-chain, branched and/or cyclic C_4 to C_{20} alkylene radical, a moiety $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, a moiety $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$, a moiety $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_a-$, in which a is a number from 1 to 5, a moiety $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-\text{S}(\text{O})_b-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8-$, in which b is a number from 0 to 2, or a moiety $-(\text{CHR}^5-\text{CHR}^6)_c-\text{O}-\text{R}^9-\text{O}-(\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_d-$, in which c and d independently of one another are numbers from 1 to 5,

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 independently of one another are H or methyl,

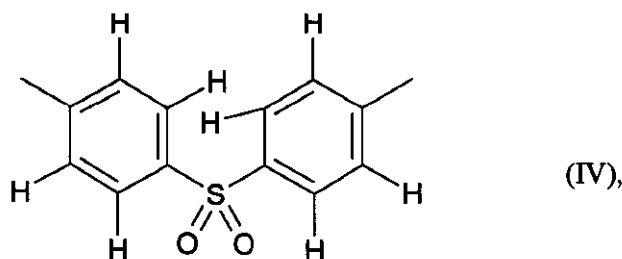
R^9 is a moiety $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, a moiety $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$, a 1,2-phenylene radical, a 1,3-phenylene radical, a 1,4-phenylene radical, a radical of the general formula (II),



a radical of the general formula (III),



a radical of the general formula (IV),

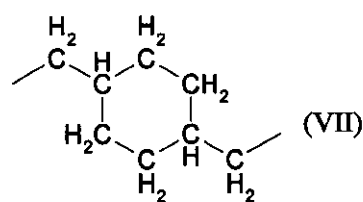
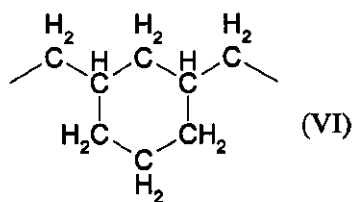
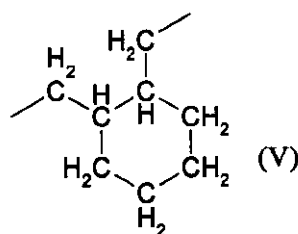


or a radical of the formula $-C(=O)-R^{12}-C(=O)-$,

R^{10} and R^{11} independently of one another are H or C_1 to C_4 alkyl, or R^{10} and R^{11} together form an optionally alkyl-substituted ring having 4 to 8 C atoms, and

R^{12} is a straight-chain, branched and/or cyclic C_2 to C_8 alkylene radical, a 1,2-phenylene radical, a 1,3-phenylene radical, or a 1,4-phenylene radical.

Preferably A is a straight-chain C_4 to C_6 alkylene radical or preferably A is a moiety of the general formula (III) in which R^{10} and R^{11} are identical and are methyl, a moiety of the formula (V), (VI) or (VII),



or preferably A is a moiety $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_a-$, in which a is a number from 1 to 2 and R^5 , R^6 , R^7 and R^8 are identical and are H or a moiety $-(\text{CHR}^5-\text{CHR}^6)_c-\text{O}-\text{R}^9-\text{O}-(\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_d-$, in which c and d independently of one another are a number from 1 to 2, R^9 is a moiety of the general formula (II) and R^{10} and R^{11} are identical and are methyl.

With particular preference A is a radical selected from the group consisting of $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ and $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$.

The alcohols used in the process of the invention are preferably selected from the group consisting of methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-methyl-1-propanol, 1-butanol and 2-butanol. It is particularly preferred to use methanol and ethanol.

The bases of the formula $(\text{Cat}^{n+})_a(\text{X}^{m-})_b$ used in the process of the invention are preferably ammonium salts, alkali metal salts or alkaline earth metal salts. The anion these salts comprise is preferably hydroxide, alkoxide, oxide, carbonate, hydrogencarbonate, phosphate, hydrogenphosphate, dihydrogenphosphate or acetate. Particular preference is given to ammonium hydroxide, lithium hydroxide, sodium hydroxide, sodium methoxide, sodium ethoxide, sodium carbonate, sodium hydrogencarbonate, trisodium phosphate, disodium hydrogenphosphate, sodium acetate, potassium hydroxide, potassium tert-butoxide, potassium carbonate, potassium hydrogencarbonate, caesium hydroxide, magnesium hydroxide, magnesium oxide, calcium hydroxide, calcium methoxide or calcium oxide. Employed with more particular preference are sodium hydroxide, sodium carbonate, sodium hydrogencarbonate, potassium hydroxide, potassium carbonate or potassium hydrogencarbonate.

Step a) of the process of the invention is carried out using at least four mole equivalents of alcohol per mole equivalent of tetrachlorobisphosphate. The reactants can be reacted with one another in bulk or in solution in a solvent. Suitable solvents are toluene, heptane and dichloromethane, and also an excess of the alcohol used in the reaction. The tetrachlorobisphosphate is introduced into a reaction vessel and the alcohol is metered in. Alternatively, the alcohol is introduced into a reaction vessel and the tetrachlorobisphosphate is metered in. It is also possible for alcohol and

tetrachlorobisphosphate to be metered in parallel into a reaction vessel. In place of the pure reactants, solutions of the reactants can also be metered.

In the reaction which then proceeds, the P-Cl groups of the tetrachlorobisphosphate are converted, by reaction with the alcohol, into P-OR groups, and hydrogen chloride is liberated.

The reaction is carried out preferably at temperatures between -10°C and +70°C and under pressures between 10 and 6000 mbar. The reactants are contacted with one another in this procedure by means of suitable measures, more particularly by stirring.

By-product hydrogen chloride formed in the reaction is preferably left substantially in the reaction mixture and neutralized with the base in step b) of the process. In an alternative, likewise preferred embodiment of the process, the hydrogen chloride formed as a by-product in step a) is removed in circulation at least partly from the reaction vessel. This is done, for example, by application of a vacuum or by the passing of an inert gas such as nitrogen or carbon dioxide through the reaction vessel.

In one alternative embodiment, step a) may involve further, optional separative operations, preferably a distillation to remove unreacted alcohol, for example.

The subsequent step b) is carried out only when at least 50% of the P-Cl groups present in the tetrachlorobisphosphate have been reacted in step a). The conversion of the P-Cl groups can be monitored analytically, preferably by means of ^{31}P -NMR spectroscopy.

For the implementation of step b), the reaction mixture obtained in step a) is contacted with the base, preferably with thorough mixing. The amount of the base is preferably selected such that the reaction mixture after step b) has a pH between 6 and 11. With particular preference the reaction mixture after step b) has a pH between 7 and 10.

The base is preferably introduced in a meterable form into the reaction vessel of step a). Alternatively and likewise preferably, the base in a suitable form is introduced into a second reaction vessel, and the reaction mixture from step a) is transferred to this vessel.

Preferred suitable, meterable forms of the base are powders, granules, solutions or dispersions. One particularly preferred embodiment of the process uses the base in the form of an aqueous solution or dispersion. Very particular preference is given to using a 10%–60% strength by weight

aqueous solution of sodium hydroxide, sodium carbonate, potassium hydroxide and/or potassium carbonate.

An alternative, likewise preferred embodiment of the process uses the base in the form of a powder having an average particle size of 0.1 μm to 2000 μm . Particular preference is given to using powderous sodium carbonate, sodium hydrogencarbonate, potassium carbonate and/or potassium hydrogencarbonate.

Step b) is carried out preferably at temperatures between 5°C and 70°C and under pressures between 10 and 6000 mbar.

Step b) may entail further, optional separative operations, preferably a distillation for the removal of unreacted alcohol from step a).

In step c) of the process of the invention, water is added to the reaction mixture obtained in step b), and the resulting mixture is mixed thoroughly in a suitable way. As a result, the salt CatCl_n is converted into an aqueous solution. The addition of water may also be accomplished by the introduction of the water in step b) itself, in the form of an aqueous solution or dispersion. Step c) is carried out preferably under the same temperature and pressure conditions as step a).

The reaction mixture obtained in step b) is diluted with just enough water to cause spontaneous formation in the reaction mixture, without addition of a further solvent, of at least two separate liquid phases, and so that all of the solids have essentially dissolved. Surprisingly, indeed, it has been found that, even in the case of water-soluble tetraalkyl bisphosphates, the reaction mixture undergoes separation into a first clear liquid phase, containing predominantly the tetraalkyl bisphosphate, and into a second clear liquid phase, representing predominantly an aqueous solution, if the mixture includes a suitable amount of water. The amount of water suitable for achieving phase separation can be determined easily by means of simple tests (see Examples 2 and 3). It is preferred to use between 25 and 50 mol of water per mole of tetrachlorobisphosphate. With particular preference between 30 and 40 mol of water per mole of tetrachlorobisphosphate are used.

Step c) is carried out preferably at temperatures between 5°C and 70°C and under pressures between 10 and 6000 mbar.

Step c) may preferably entail further, optional separative operations, more preferably a filtration for the removal of water-insoluble solids or a distillation for the removal of unreacted alcohol from step a).

In step d) of the process of the invention, the two phases obtained in step c) are separated, and the phase containing the tetraalkyl bisphosphate is worked up by conventional methods.

For the isolation of the product phase, the conventional methods for separating liquid-liquid mixtures are employed, preferably decanting or centrifuging. The isolated product phase can be subjected to a further phase separation or to a plurality of phase separations and, if necessary, passed on for a subsequent purification, preferably by filtration, clarification, extraction, distillation or drying, or by a suitable combination of these methods.

The process of the invention is used preferably for preparing fully water-soluble tetraalkyl bisphosphates. However, it also offers advantages in the case of only partly water-soluble or non-water-soluble tetraalkyl bisphosphates.

Any one of the four steps of the process can be carried out discontinuously or continuously. The overall process may consist of any desired combinations of steps carried out continuously or discontinuously.

The process of the invention allows the synthesis of totally or partly water-soluble tetraalkyl bisphosphates in a better yield than by the processes known from the prior art and in a high purity. It differs from the known processes essentially in that, at the work-up stage, no solvent, apart from water, is used. It is surprising that the water-soluble tetraalkyl bisphosphates can be separated from the aqueous phase, containing the saltlike by-products, by means of a liquid-liquid separation, and that the removal of the saltlike by-products is so complete that the end product has only a very low salt content.

The examples below are used to elucidate the invention in more detail, without any intention that they should restrict the invention. The parts referred to are by weight.

For clarification it is noted that the scope of the present invention encompasses all parameters and definitions set out above, given generally or stated in ranges of preference, and in any desired combinations.

Examples**Example 1** Preparation of diethylene glycol bis(dichlorophosphate) (not inventive)

A 1000 ml four-necked flask with stirrer, thermometer, dropping funnel with pressure compensation and reflux condenser was charged with 984.3 g of phosphoryl chloride at 20°C. Then a vacuum of approximately 670 mbar was applied and 332.3 g of diethylene glycol were added dropwise over the course of 4 hours. Cooling in an ice-water bath kept the temperature at 20°C. A clear, colourless reaction mixture was formed. After the end of the metered addition, the pressure was lowered to about 6 mbar, and stirring was continued at 25°C for 16 hours. This left 1055.7 g (98%) of diethylene glycol bis(dichlorophosphate).

Example 2 Preparation of tetraethyldiethylene glycol bisphosphate (inventive)

A 1000 ml four-necked flask with stirrer, thermometer, dropping funnel with pressure compensation, and reflux condenser was charged under a nitrogen atmosphere with 390 ml of ethanol at 20°C. At this temperature, 186.9 g of diethylene glycol bis(dichlorophosphate) from Example 1 were added dropwise over the course of 50 minutes. External cooling kept the temperature at 20°C. The reaction mixture was subsequently stirred at 20°C for 4 hours. The colourless and clear synthesis solution was then admixed dropwise over the course of 70 minutes with 163.7 g of 50% strength sodium hydroxide solution. Cooling in an ice-water bath kept the temperature at 20°C. The mixture had a pH of 8.5 and was stirred at 23°C for 16 hours and then freed from unreacted ethanol by means of a Vigreux column at 60°C and 135 mbar. The suspension that remains was diluted with 100 ml of water. The suspension, as before, contained copious amounts of solid, and was unsuitable for a liquid-liquid separation. A further 100 ml of water were added and the solution was stirred, producing a slight reduction in the solids content. Water was added further in small portions until finally, after the addition of a total of 340 ml of water, the solid had fully dissolved and two clear, cleanly separated liquid phases had formed. The upper phase was removed and stirred with 6 g of sodium sulphate. The mixture obtained was left to stand for 16 hours. Lastly, the pure product was isolated by filtration.

Yield	195.6 g (94%) colourless liquid
Acid number	< 0.1 mg KOH/g
Sodium content	2870 ppm

Example 3 Preparation of tetraethyldiethylene glycol bisphosphate (not inventive)

A 1000 ml four-necked flask with stirrer, thermometer, dropping funnel with pressure compensation, and reflux condenser was charged under a nitrogen atmosphere with 390 ml of ethanol at 20°C. At this temperature, over the course of 55 minutes, 186.9 g of diethylene glycol bis(dichlorophosphate) from Example 1 were added dropwise. External cooling kept the temperature at 20°C. The reaction mixture was subsequently stirred at 20°C for 4 hours. The colourless and clear synthesis solution was then admixed dropwise over the course of 70 minutes with 163.7 g of 50% strength sodium hydroxide solution. Cooling in an ice-water bath kept the temperature at 20°C. The mixture had a pH of 8.7 and was stirred at 23°C for 16 hours, and then freed from unreacted ethanol by means of a Vigreux column at 60°C and 130 mbar. The suspension which remained was diluted with 500 ml of water and heated to 60°C with stirring. The solid underwent full dissolution, but no phase separation could be observed. Work-up via liquid-liquid separation was not possible.

Example 4 Preparation of tetraethyldiethylene glycol bisphosphate (inventive)

A 1000 ml four-necked flask with stirrer, thermometer, dropping funnel with pressure compensation, and reflux condenser was charged under a nitrogen atmosphere with 350 ml of ethanol at 20°C. At this temperature, over the course of 35 minutes, 169.8 g of diethylene glycol bis(dichlorophosphate) from Example 1 were added dropwise. External cooling kept the temperature at 20°C. The reaction mixture was subsequently stirred at 20°C for 4 hours. The colourless and clear synthesis solution was then admixed dropwise over the course of 35 minutes with 160.0 g of 50% strength sodium hydroxide solution. Cooling in an ice-water bath kept the temperature at 20°C. The mixture had a pH of 8.2 and was stirred at 23°C for 16 hours, and then freed from unreacted ethanol by means of a Vigreux column at 90°C and 473 mbar. The suspension which remained was subsequently stirred at 90°C for 2 hours and then diluted with 318 ml of water. The solid underwent full dissolution and two clear, cleanly separate liquid phases were formed. The upper phase was separated off and stirred with 6 g of sodium sulphate. The mixture obtained was left to stand for 16 hours. Lastly, the pure product was isolated by filtration.

Yield	168.6 g (89%) colourless liquid
Acid number	< 0.1 mg KOH/g
Sodium content	2547 ppm

Example 5 Preparation of tetraethyldiethylene glycol bisphosphate (inventive)

A 1000 ml four-necked flask with stirrer, thermometer, dropping funnel with pressure compensation and reflux condenser was charged under a nitrogen atmosphere with 350 ml of ethanol at 20°C. At this temperature, over the course of 35 minutes, 169.8 g of diethylene glycol bis(dichlorophosphate) from Example 1 were added dropwise. External cooling maintained the temperature at 20°C. The reaction mixture was subsequently stirred at 20°C for 4 hours. The colourless and clear synthesis solution was then admixed dropwise over the course of 10 minutes with 318 ml of water. During this addition, ice-water bath cooling kept the temperature at 20°C. Then, over 20 minutes, 160.3 g of 50% strength sodium hydroxide solution were added dropwise. The temperature was again kept at 20°C by cooling in an ice-water bath. The emulsion obtained had a pH of 9.1 and underwent separation into two clear, liquid phases without a solids fraction. The organic phase was separated off and freed from unreacted ethanol by means of a distillation bridge at 77°C and 311 mbar. The residue, after cooling, was filtered.

Yield 159.0 g (84%) colourless liquid

Acid number < 0.1 mg KOH/g

Sodium content 2591 ppm

Example 6 Preparation of tetramethyldiethylene glycol bisphosphate (inventive)

The process indicated in Example 4 was used to prepare tetramethyldiethylene glycol bisphosphate from 250 ml of methanol and 169.8 g of diethylene glycol bis(dichlorophosphate) from Example 1.

Yield 132.4 g (82%) colourless liquid

Acid number < 0.1 mg KOH/g

Sodium content 2034 ppm

Example 7 Solubility of tetraalkyl bisphosphates in water (inventive)

A separating funnel was charged with 50.0 g of tetraalkyl bisphosphate and 50.0 g of fully demineralized water, and was shaken vigorously and then left to stand. If phase separation became apparent, the lower, aqueous phase was carefully separated off and weighed (m_W). The aqueous phase was concentrated to constant weight under reduced pressure on a rotary evaporator, and the residue was likewise weighed (m_R). The variable $m_R/m_W \times 100\%$ was calculated, as a measure of the solubility in water, and has been listed in Table 1.

With the substances tetramethyldiethylene glycol bisphosphate and tetraethyldiethylene glycol bisphosphate, there was no phase separation in the experiment described above. Further experiments with different weight ratios of tetraalkyl bisphosphate and water likewise gave no phase separation for these substances. This means that tetramethyldiethylene glycol bisphosphate and tetraethyldiethylene glycol bisphosphate are fully water-soluble.

Table 1 Solubility of tetraalkyl bisphosphates in water

Tetraalkyl bisphosphate	$m_R/m_W \times 100\%$
Tetraethyldiethylene glycol bisphosphate (Examples 2, 4 and 5)	no phase separation
Tetramethyldiethylene glycol bisphosphate (Example 6)	no phase separation

Evaluation

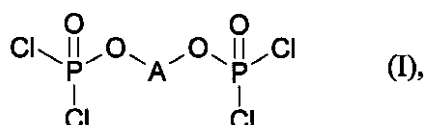
Example 7 shows that the tetraalkyl bisphosphates under consideration are totally or partly miscible with water. These substances, therefore, according to the preparation processes from the prior art, can be prepared only in a poor yield or not at all. Examples 2 and 4 to 6 show that tetraalkyl bisphosphates can be prepared easily and in high yield by the process of the invention. Products of high purity are obtained in this case, as can be gleaned from the low acid numbers and sodium contents. It is surprising that preparation is possible successfully in particular in the case of fully water-soluble tetraalkyl bisphosphates.

Fully demineralized water in the sense of the present invention is characterized by possessing a conductivity of 0.1 to 10 μS , with the amount of dissolved or undissolved metal ions being not greater than 1 ppm, preferably not greater than 0.5 ppm for Fe, Co, Ni, Mo, Cr and Cu as individual components, and not greater than 10 ppm, preferably not greater than 1 ppm, for the stated metals in total.

1. Process for preparing fully water-soluble tetraalkyl bisphosphates, characterized in that

- a) a tetrachlorobisphosphate is reacted with one or more alcohols,
- b) when in step a) at least 50% of the P-Cl groups present in the tetrachlorobisphosphate have reacted, the reaction mixture from step a) is reacted with a base comprising one or more substances of the formula $(\text{Cat}^{n+})_a(\text{X}^{m-})_b$, in which Cat^{n+} is a cation with a charge of n , X^{m-} is an anion with a charge of m , and a and b are integers which satisfy the condition $n \times a = m \times b$,
- c) then sufficient water is added to the reaction mixture from step b) to form a mixture consisting of two separate, liquid phases, and
- d) the phase comprising the tetraalkyl bisphosphate is isolated from the mixture obtained in step c).

2. Process according to Claim 1, characterized in that the tetrachlorobisphosphate is a substance of the general formula (I)

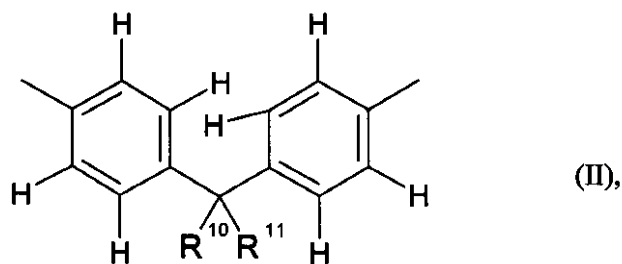


in which

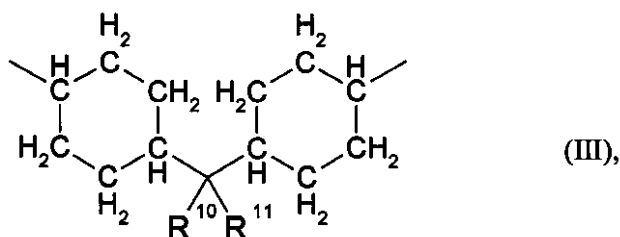
A is a straight-chain, branched and/or cyclic C_4 to C_{20} alkylene radical, a moiety $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, a moiety $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$, a moiety $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_a-$, in which a is a number from 1 to 5, a moiety $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-\text{S}(\text{O})_b-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8-$, in which b is a number from 0 to 2, or a moiety $-(\text{CHR}^5-\text{CHR}^6)_c-\text{O}-\text{R}^9-\text{O}-(\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_d-$, in which c and d independently of one another are numbers from 1 to 5,

$\text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8$ independently of one another are H or methyl,

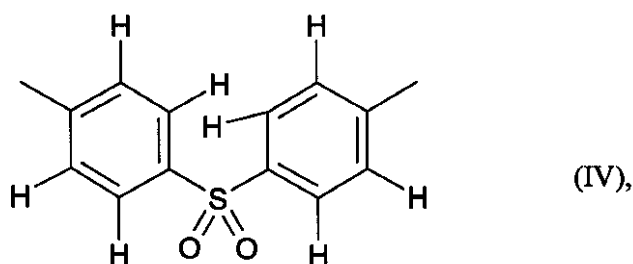
R^9 is a moiety $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, a moiety $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$, a 1,2-phenylene radical, a 1,3-phenylene radical, a 1,4-phenylene radical, a radical of the general formula (II),



a radical of the general formula (III),



a radical of the general formula (IV),

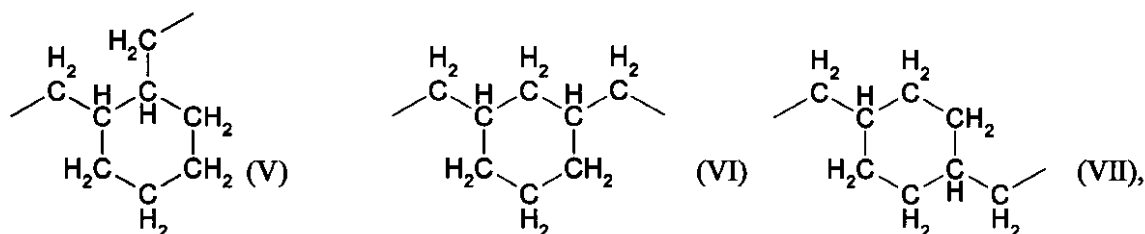


or a radical of the formula $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{12}-\text{C}(=\text{O})-$,

R^{10} and R^{11} independently of one another are H or C_1 to C_4 alkyl, or R^{10} and R^{11} together form an optionally alkyl-substituted ring having 4 to 8 C atoms, and

R^{12} is a straight-chain, branched and/or cyclic C_2 to C_8 alkylene radical, a 1,2-phenylene radical, a 1,3-phenylene radical, or a 1,4-phenylene radical.

3. Process according to Claim 2, characterized in that A is a straight-chain C₄ to C₆ alkylene radical, a moiety of the general formula (III) in which R¹⁰ and R¹¹ are identical and are methyl, a moiety of the formula (V), (VI) or (VII),



a moiety $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_a-$, in which a is a number from 1 to 2 and R^5 , R^6 , R^7 and R^8 are identical and are H, or a moiety $-(\text{CHR}^5-\text{CHR}^6)_c-\text{O}-\text{R}^9-\text{O}-(\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_d-$, in which c and d independently of one another are a number from 1 to 2, R^9 is a moiety of the general formula (II) and R^{10} and R^{11} are identical and are methyl.

4. Process according to Claim 2, characterized in that A is a radical selected from the group consisting of $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ and $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$.
5. Process according to Claim 1, characterized in that the alcohol or alcohols are selected from the group consisting of methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-methyl-1-propanol, 1-butanol and 2-butanol.
6. Process according to Claim 1, characterized in that the alcohol or alcohols are selected from the group consisting of methanol and ethanol.
7. Process according to Claim 1, characterized in that Cat^{n+} is an optionally substituted ammonium ion, an alkali metal ion or an alkaline earth metal ion and X^{m-} is hydroxide, alkoxide, oxide, carbonate, hydrogencarbonate, phosphate, hydrogenphosphate, dihydrogenphosphate or acetate.
8. Process according to Claim 1, characterized in that the amount of the base is selected such that the reaction mixture after step b) has a pH between 6 and 11.
9. Process according to Claim 1, characterized in that the base is used in the form of an aqueous solution or dispersion.

10. Process according to Claim 9, characterized in that use is made as base of a 10%–60% strength by weight aqueous solution of sodium hydroxide, sodium carbonate, potassium hydroxide and/or potassium carbonate.
11. Process according to Claim 1, characterized in that the base is used in the form of a powder having an average particle size of 0.1 μm to 2000 μm .
12. Process according to Claim 11, characterized in that use is made as base of powdery sodium carbonate, sodium hydrogencarbonate, potassium carbonate and/or potassium hydrogencarbonate.
13. Process according to Claim 1, characterized in that at least one of steps a) to e) is carried out discontinuously.
14. Process according to Claim 1, characterized in that at least one of steps a) to e) is carried out continuously.
15. Process according to Claim 1, characterized in that the amount of water used in step c) is between 25 and 50 mol, based on one mole of tetrachlorobisphosphate.

1 Abstract

The present invention relates to a process for preparing tetraalkyl bisphosphates by reacting tetrachlorobisphosphates with alcohols, neutralizing the resultant hydrogen chloride with a base, and isolating the salt formed in the neutralization from the reaction mixture as a concentrated aqueous solution.

2 Representative Drawing

None