

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5095698号
(P5095698)

(45) 発行日 平成24年12月12日 (2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日 (2012.9.28)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 F 9/6574 (2006.01)

C O 7 F 9/6574 C S P A

C O 7 C 45/32 (2006.01)

C O 7 C 45/32

C O 7 C 49/653 (2006.01)

C O 7 C 49/653

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 17 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2009-232078 (P2009-232078)
 (22) 出願日 平成21年10月6日 (2009.10.6)
 (65) 公開番号 特開2010-100618 (P2010-100618A)
 (43) 公開日 平成22年5月6日 (2010.5.6)
 審査請求日 平成21年10月6日 (2009.10.6)
 (31) 優先権主張番号 097140590
 (32) 優先日 平成20年10月23日 (2008.10.23)
 (33) 優先権主張国 台湾 (TW)

(73) 特許権者 595009383
 長春人造樹脂廠股▲分▼有限公司
 台湾台北市松江路301號7樓
 (74) 代理人 100077012
 弁理士 岩谷 龍
 (72) 発明者 陳 嘉 祈
 台湾新竹県湖口郷鳳山村新竹工業区中華路
 8号
 (72) 発明者 黄 勁 釵
 台湾新竹県湖口郷鳳山村新竹工業区中華路
 8号
 (72) 発明者 杜 安 邦
 台湾新竹県湖口郷鳳山村新竹工業区中華路
 8号

最終頁に続く

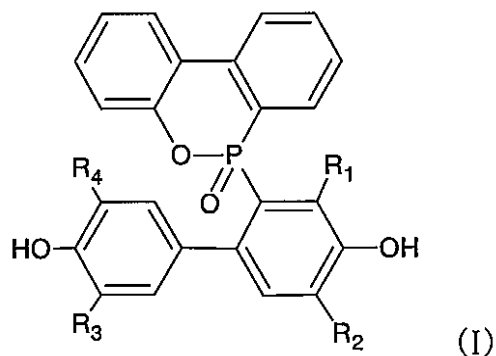
(54) 【発明の名称】 含リン化合物とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) で表される含リン化合物：

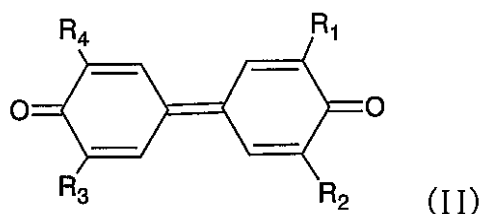
【化 1】

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 と R_4 は、それぞれメチル基である。

【請求項 2】

触媒と有機溶剤の存在下で、下記式 (II) の化合物と

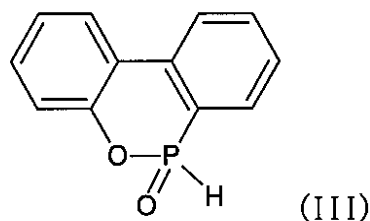
【化 2】



式 (III) の化合物とを反応させることを特徴とする

【化 3】

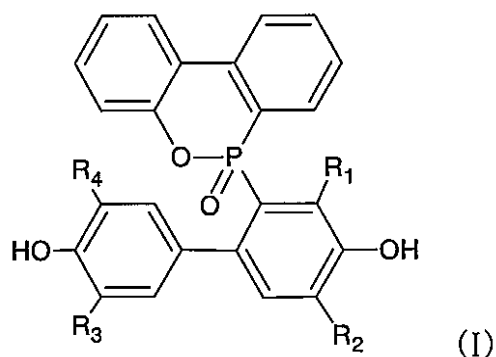
10



下記式 (I) の含リン化合物の製造方法。

【化 4】

20



30

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 と R_4 は、それぞれメチル基である。

【請求項 3】

前記触媒は、アルカリ性触媒である請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記触媒は、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリフェニルホスフィン (triphenyl phosphine)、カリウムターシャリーブトキシド (KOt-Bu)、及び 1, 8-ジアザジシクロ [5. 4. 0] ウンデカー-7-エンよりなる群から選ばれるものである請求項 2 又は 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

40

前記式 (II) の化合物と式 (III) の化合物との反応時間が 1 ～ 4 時間である請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記式 (II) の化合物と式 (III) の化合物との反応温度が 25 ～ 100 °C である請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 7】

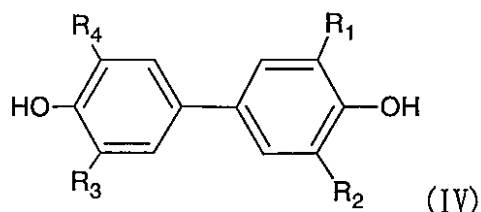
前記反応温度が 30 ～ 50 °C である請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記式 (II) の化合物は、ハロゲン化銅触媒の存在下で、下記式 (IV) の化合物を 3 ～ 8 時間で酸化して得られるものである請求項 2 に記載の製造方法。

50

【化 5】



式中、R₁、R₂、R₃とR₄は、それぞれメチル基である。

【請求項 9】

10

前記ハロゲン化銅触媒は、塩化第一銅（I）、塩化第二銅、及び臭素化第一銅（I）よりなる群から選ばれるものである請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

前記ハロゲン化銅触媒は、塩化第一銅（I）である請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】

前記式（II）の化合物は、塩化第一銅（I）触媒の存在下で、前記式（IV）の化合物を 3～4 時間で酸化して得られるものである請求項 10 に記載の製造方法。

【請求項 12】

前記式（IV）の化合物の酸化温度は、45～100℃である請求項 8 に記載の製造方法。

20

【請求項 13】

前記式（IV）の化合物の酸化温度は、50～60℃である請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 14】

前記有機溶剤は、トルエン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラヒドロフラン、キシレン、ベンゼンとジメチルホルムアミドよりなる群から選ばれる一種又は多種の溶剤である請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 15】

前記ハロゲン化銅触媒含量は、前記式（IV）の化合物の 0.05～10 重量％である請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 16】

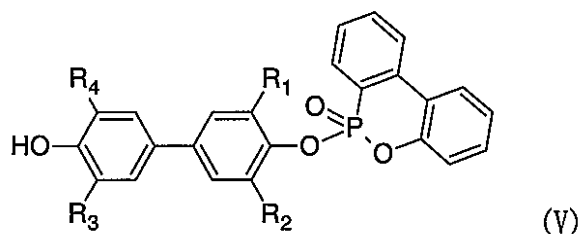
30

前記ハロゲン化銅触媒含量は、前記式（IV）の化合物の 0.05～2 重量％である請求項 15 に記載の製造方法。

【請求項 17】

下記式（V）で表される含リン化合物：

【化 6】



40

式中、R₁、R₂、R₃とR₄は、それぞれメチル基である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含リン化合物とその製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、立体障害のより小さい含リン化合物とその製造方法に関するものである。

【背景技術】

50

【0002】

従来、エポキシ樹脂複合素材は、その構造自体に二つ以上の反応性エポキシ化合物を有し、その反応性、強靱性又は柔軟性などにおいて優れた特性を示し、かつ、その加工性の便利、安全性の高いこと、機械特性と化学特性に優れていることから、例えば、塗装、電気絶縁、土木建築用材料、接着剤や積層品等の領域で、幅広く使用されている。

【0003】

米国特許第4,618,693号には、有機リン化合物の難燃剤が開示されているが、これは、耐燃性樹脂の原料である9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスホフェナントレン-10-オキサイド(DOPO)と1,4-ベゾキノン(BQ, 1,4-Benzoquinone)との合成反応が利用され、10-(2',5'-ジヒドロキシフェニル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスホフェナントレン-10-オキサイド(DOPO-BQ)が得られているが、このDOPO-BQは、その分子構造が多環性を示し、高い灰分残留量(char yield)を生じるので、優れた難燃性を有し、難燃剤として利用されている。又、DOPO-BQは、二つのヒドロキシ官能基を有しているので、各種樹脂の原料、例えば、エポキシ樹脂合成の際に反応化合物として使用されている。

10

【0004】

しかし、DOPO-BQが有するヒドロキシ官能基は、分子構造上比較的小さいベンゼン環があるため、樹脂合成の際、比較的構造の大きいDOPOの立体障害により、反応性に影響されやすい。

20

【0005】

それ故、この分野では、立体障害のより小さい含リン化合物の提供が期待され、難燃性エポキシ樹脂の合成効率を高めることが望まれている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、前記従来の技術的欠点にかんがみ、立体障害のより小さい含リン化合物を提供することを課題とする。

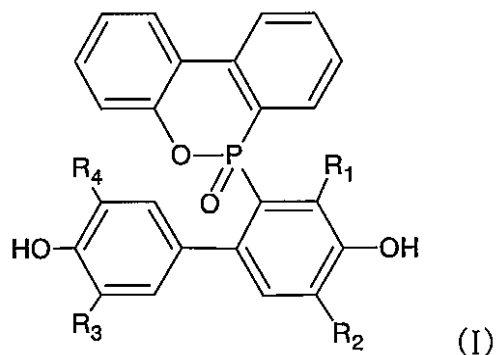
【0007】

又、本発明は、前記の課題とその他の関連する目的を解決すべく、下記式(I)で表される含リン化合物を提供することを課題とする。

30

【0008】

【化1】



40

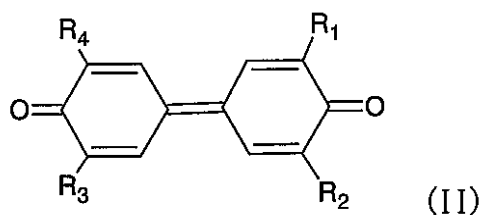
式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 と R_4 は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基、ハロゲン化アルキル基及びアルコキシル基よりなる群から選ばれるものを示す。ハロゲン化アルキル基又はアルコキシル基の好ましい炭素数はそれぞれ $C_1 \sim C_8$ である。

【0009】

又、本発明は、前記式(I)に示される構造を有する含リン化合物の製造方法をも提供することを課題とする。

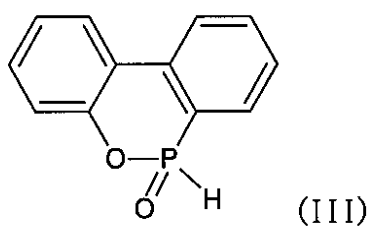
50

すなわち、本発明は、触媒と有機溶剤の存在下で、下記式 (II) の化合物と
 【0010】
 【化2】



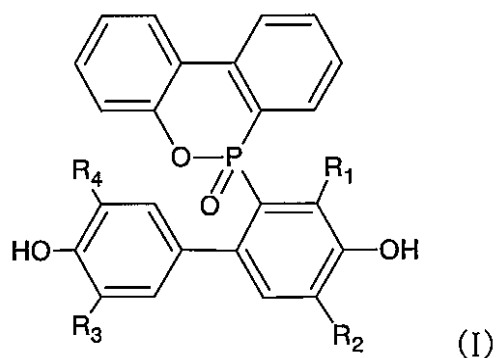
10

下記式 (III) の化合物 (DOPPO) とを反応させて、
 【0011】
 【化3】



20

下記式 (I) に示される含リン化合物を得るものであり、
 【0012】
 【化4】



30

式中、R₁、R₂、R₃とR₄は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₈アルキル基、ハロゲン化アルキル基及びアルコキシル基よりなる群から選ばれるものを示す。

【発明の効果】

【0013】

40

本発明は、ビフェノール基を用いてDOPPO分子に結合させて、ヒドロキシル基に対するDOPPO分子の立体障害を免かれ、後続する反応の際の反応性を高めるものである。

【発明を実施するための形態】

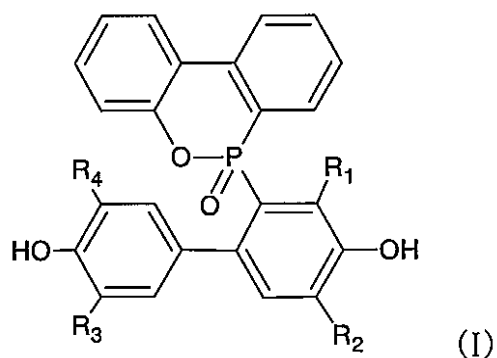
【0014】

以下、特定した具体例により本発明の実施方法を詳細に説明するが、この分野の技術を熟知する者にとっては、本発明の明細書に記載された内容により、本発明のその他の特性と効果とをたやすく理解できると考えられる。

本発明は、下記式 (I) で表される含リン化合物を提供する：

【0015】

【化 5】



10

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 と R_4 は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基、ハロゲン化アルキル基及びアルコキシル基よりなる群から選ばれるものを示す。

【0016】

本発明中、具体的な実施例において、 R_1 、 R_2 、 R_3 と R_4 はすべて $C_1 \sim C_8$ アルキル基を示し、更に具体的には、 R_1 、 R_2 、 R_3 と R_4 はすべてメチル基を示す。

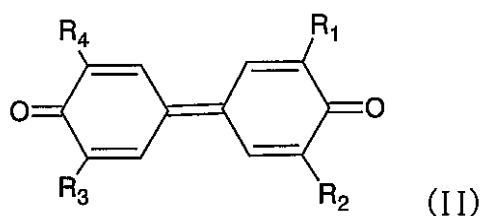
【0017】

又、本発明の前記式 (I) で表される含リン化合物を得るため、本発明は、さらに前記式 (I) で示される含リン化合物の製造方法をも提供する。すなわち、触媒と有機溶剤の存在下で、下記式 (II) の化合物と

20

【0018】

【化 6】

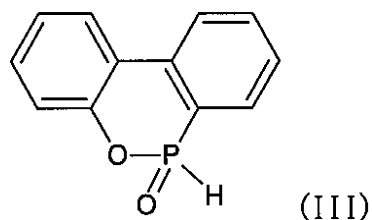


30

下記式 (III) の化合物とを反応させて、

【0019】

【化 7】

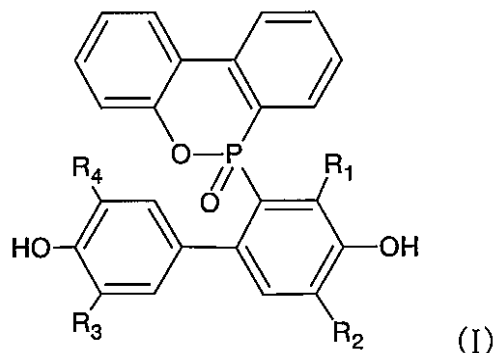


40

下記式 (I) の化合物を得る。

【0020】

【化 8】



10

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 と R_4 は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基、ハロゲン化アルキル基及びアルコキシル基よりなる群から選ばれるものを示す。

【0021】

本発明中、前記式 (I) で表わされる含リン化合物を製造する方法において、触媒として、アルカリ性触媒が用いられ、該触媒の具体例としては、例えば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリフェニルホスフィン (triphenyl phosphine)、カリウムターシャリーブトキシド ($KOt-Bu$) 又は 1, 8-ジアザジシクロ [5. 4. 0] ウンデ

20

【0022】

次に、前記式 (II) の化合物と式 (III) の化合物とを反応させる前に、有機溶剤を用いて該式 (II) の化合物および／又は該式 (III) の化合物とを先に溶解させる。本発明において、溶剤の種類は、特に制限はないが、通常、有機溶剤としてトルエン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラヒドロフラン、キシレン、ベンゼン、ジメチルホルムアミドなどが使用されるが、これらに限られるものではなく、これらの溶剤は単独で用いても良く、又混合して用いても良い。すなわち、本発明の有機溶剤としては、トルエン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラヒドロフラン、キシレン、ベンゼンとジメチルホルムアミドよりなる群から選ばれた一つ又は多種の溶剤が使用される。

30

【0023】

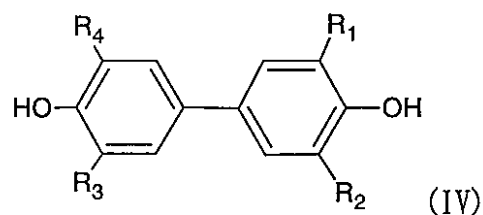
本発明において、該式 (I) で表わされる含リン化合物の製造方法中、該式 (II) の化合物と該式 (III) の化合物との反応時間は、1～4時間であり、反応温度は25～100℃であり、より好ましくは30～50℃である。

【0024】

本発明において、該式 (II) の化合物を得るためには、ハロゲン化銅触媒の存在下で、下記式 (IV) の化合物を3～8時間で酸化反応させることにより該式 (II) の化合物を合成する。

【0025】

【化 9】



40

【0026】

又、別な実施例中、該式 (II) の化合物は、ハロゲン化銅触媒の存在下で、前記式 (IV)

50

) の化合物を 3～4 時間で酸化反応させることにより合成される。

【0027】

本発明の該式 (II) の化合物の製造方法において、その具体的な実施例中、該ハロゲン化銅触媒としては、例えば、塩化第一銅 (I)、塩化第二銅又は臭化第一銅 (I) が用いられるが、これらに限られるものではなく、より好ましくは、塩化第一銅 (I) が使用される。塩化第一銅 (I) 触媒を用いて該式 (II) の化合物を製造する際、該式 (IV) の化合物を 3～4 時間酸化反応することにより、約 96 重量%の該式 (II) の化合物を得ることができる。

【0028】

本発明において、該式 (IV) の化合物の酸化温度は 45～100℃であり、具体的な実施例中、該式 (IV) の化合物の酸化反応は、50～60℃で行われる。

10

【0029】

本発明中、該式 (II) の化合物の具体的な製造例において、該ハロゲン化銅触媒の含有量としては、通常、該式 (IV) 化合物の 0.05～10 重量%であり、より好ましくは、該式 (IV) 化合物の 0.05～2 重量%が使用される。

【実施例】

【0030】

合成例 1 化合物 (式 (II)) の製造

塩化第一銅 (CuCl) 0.1 g (1 重量%) をオートクレーブ内で、100 mL のジメチルホルムアミド (DMF) 溶液に加え、1 時間攪拌を続け、塩化銅第一銅が完全に溶解した後、式 (IV) の化合物として 2, 2', 6, 6'-テトラメチルビフェノール (TMBP、Songwong 社) 10 g を加え、続いて酸素ガスを導入して、TMBP の酸化反応を行う。反応時間は 3～4 時間、反応温度は 50～60℃であり、反応終了後、反応液をろ過し、濃赤色の目的物を得る。該化合物中、その R_1 、 R_2 、 R_3 と R_4 は、すべてメチル基を示し、収率は 96%であった。

20

^1H NMR (δ , D-MeOH): 7.7 (s, 4H), 2.1 (s, 12H)

【0031】

合成例 2 化合物 (式 (II)) の製造

塩化第二銅 (CuCl_2) 1 g (10 重量%) をオートクレーブ内で、100 mL のジメチルホルムアミド (DMF) 溶液に加え、1 時間攪拌を続け、塩化第二銅が完全に溶解した後、2, 6-ジメチルフェノール (2, 6-DMP、Acros 社) 10 g を加え、次に、酸素ガスを導入して、2, 6-ジメチルフェノールのカップリング酸化反応を行う。反応時間は 2～3 時間、反応温度は 80～90℃であり、反応終了後、反応液 (DMF 溶液) をろ過して、濃赤色の生成物を得る。収量は 35%であった。

30

【0032】

合成例 3 化合物 (式 (II)) の製造

塩化第二銅 (CuCl_2) 1 g (10 重量%) をオートクレーブ内で、100 mL のジメチルホルムアミド (DMF) 溶液に加え、1 時間攪拌し、塩化第二銅が完全に溶解した後、TMBP 10 g を加え、次に、酸素ガスを導入して、酸化反応を行う。反応時間は 7～8 時間、反応温度は 50～60℃であり、反応終了後、反応液 (DMF 溶液) をろ過して濃赤色の生成物を得る。収量は 93%であった。

40

【0033】

前記合成例 1 と合成例 2 により、原料として TMBP を用いた場合、その収量は原料に 2, 6-DMP を使用した場合に比べて良く、且つ、必要とする反応時間も短かく、反応温度も低くてすむ。又、反応時間は使用した触媒と反応温度により決まるため、前記合成例 1 と合成例 3 により、原料として同じく TMBP を用いた場合、同じ反応温度で、触媒として塩化第一銅を使用することで、塩化第二銅を用いたものに比べて、反応時間を短縮でき、触媒の使用量も少なくすむことが明らかにされ、原料として TMBP を使用し、かつ、触媒に塩化第一銅を利用することで、より好ましい収量が得られることが判った。

【0034】

50

実施例 1 本発明における含リン化合物の製造

前記式 (III) に示す化合物 (DOPPO、台湾全峰工業株式会社) 50 g を 200 mL のジクロロメタンに溶解させた後、前記式 (II) に示す化合物 50 g と触媒のトリエチルアミン 2.3 g とを、順次添加し、変色するまで 1 時間攪拌する。反応に所用した時間は 1.5 時間、反応温度は 30 °C であり、次に、反応系の温度が緩やかに室温になった後、ろ過により溶剤を除去して、黄色の前記式 (I) に示す含リン化合物を得る。該式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 と R_4 はそれぞれメチル基を示し、収量は 73 % である。

$^1\text{H NMR}$ (δ , D-MeOH): 7-8 (m, 8H), 6.0-6.7 (s, 3H), 1.5-3.0 (s, 12H)

【0035】

図 1 により、該生成物は IR 分析で、波長 1207 cm^{-1} において、ホスホロソ二重結合 ($-\text{P}=\text{O}$) が存在することを示す吸収ピークと、波長 2919 cm^{-1} において、 $-\text{CH}$ を示す吸収ピーク、さらに波長 1596 cm^{-1} と 1583 cm^{-1} において、ベンゼン環を示す吸収ピークがあることを確認する。

【0036】

<実施例 2>

DOPPO 10 g を 50 mL のトルエンに溶解させ、前記式 (II) に示す化合物 10 g を加え、反応液が変色するまで 1 時間攪拌する。反応所用時間は 4 時間、反応温度は 110 °C であり、反応系が緩やかに室温まで下がった後、ろ過して溶剤を除去し、下記式 (V) に示す黄色の含リン化合物を得る。該式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 と R_4 は、それぞれメチル基を示し、収量は 42.3 % である。

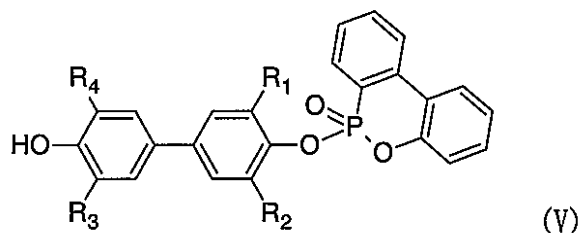
$^1\text{H NMR}$ (δ , D- CDCl_3): 7.2-8.2 (m, 8H), 7.09 (s, 4H), 4.7-4.9 (s, 1H), 2.26 (s, 12H)

【0037】

図 2 により、該生成物は IR 分析で、波長 1191 cm^{-1} において、ホスホロソ二重結合 ($-\text{P}=\text{O}$) が存在することを示す吸収ピークと、波長 3288 cm^{-1} にヒドロキシ基 ($-\text{OH}$) を示す吸収ピーク、波長 2916 cm^{-1} と 2968 cm^{-1} に $-\text{CH}$ を示す吸収ピークがあり、さらに波長 1597 cm^{-1} と 1585 cm^{-1} にベンゼン環の存在を示す吸収ピークがあることを確認した。

【0038】

【化 10】



【0039】

前記実施例 2 において、アルカリ性触媒の非存在下、かつ、より高温の条件下で、前記式 (III) の化合物のリン原子と、前記式 (II) の化合物中の酸素原子は反応してホスホロソ結合 ($-\text{P}=\text{O}$) をつくる傾向があることが判る。それに対して、前記実施例 1 において、例えば、トリエチルアミンなどのアルカリ性触媒を添加することにより、より低い反応温度下で含リン化合物を生成し、かつ、前記式 (III) の化合物中リン原子と結合する水素原子を脱離するのを助けて、該式 (III) 化合物の求核性を高め、リンと炭素結合をつくる傾向が示され、反応性を高め、より良い収量が得られることが判る。

【0040】

本発明において、前記式 (V) の含リン化合物は、一つだけのヒドロキシル官能基を有しているが、高い灰分残留量を生じる多環状構造、例えば、DOPPO 基グループを有するので、エポキシ樹脂の樹脂硬化剤として利用することができ、又、樹脂自体の難燃性を向

10

20

30

40

50

上させることができる。

【0041】

前記実施例は、本発明の原理と効果を説明するための例挙に留まり、本発明を限定するまでもない。本発明の精神と原理から離脱しない範囲において、この分野における通常知識を持っている者にとっては、前記実施例をさらに修飾、又は変化させることが可能であり、これらも下記する本発明の請求の範囲内に当然含有されるものである。

【図面の簡単な説明】

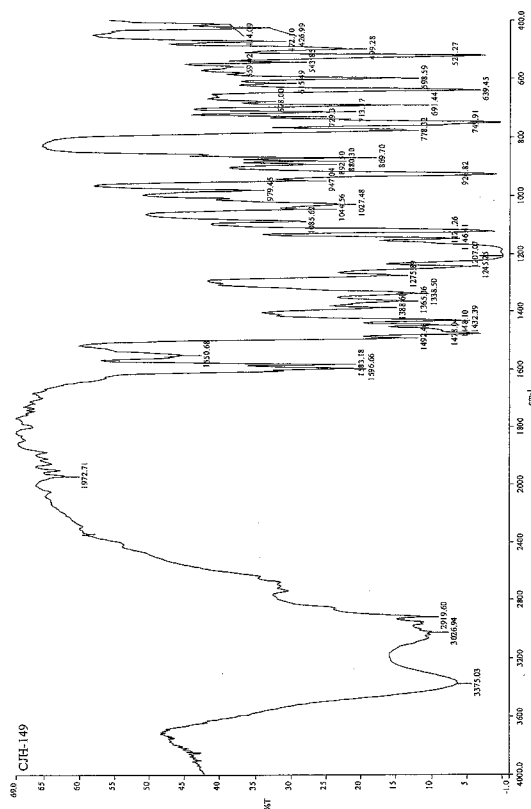
【0042】

【図1】本発明の式(I)で表される含リン化合物のIRスペクトルを示す。

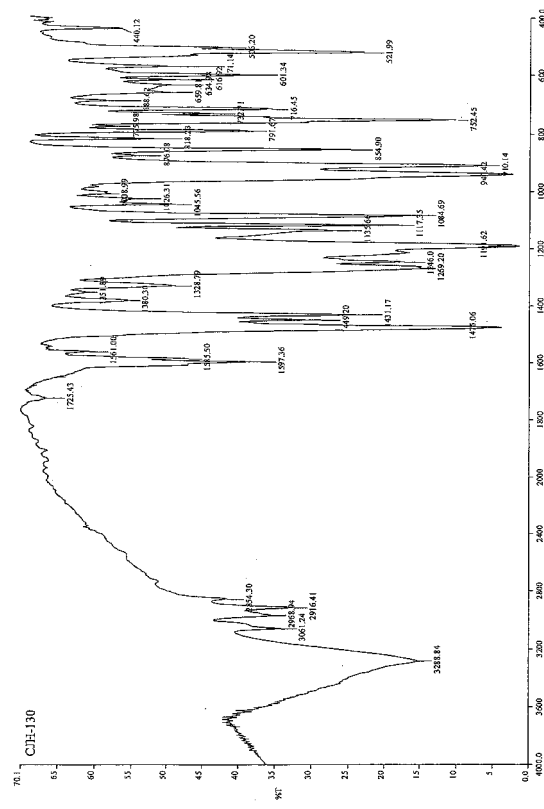
【図2】本発明の式(V)で表される含リン化合物のIRスペクトルを示す。

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 黄 坤 源

台湾新竹県湖口郷鳳山村新竹工業区中華路8号

審査官 太田 千香子

(56)参考文献 特開昭61-268691 (JP, A)

特開昭62-077341 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 9/6574

C A p l u s (STN)

R E G I S T R Y (STN)