

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4092012号  
(P4092012)

(45) 発行日 平成20年5月28日 (2008. 5. 28)

(24) 登録日 平成20年3月7日 (2008. 3. 7)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 41/22 (2006.01)

C O 7 C 41/22

C O 7 C 43/225 (2006.01)

C O 7 C 43/225

B

B O 1 J 31/02 (2006.01)

B O 1 J 31/02

X

C O 7 C 43/29 (2006.01)

B O 1 J 31/02

1 O 2 X

C O 7 C 315/04 (2006.01)

C O 7 C 43/29

B

請求項の数 1 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-113557

(22) 出願日 平成10年4月23日 (1998. 4. 23)

(65) 公開番号 特開平11-302213

(43) 公開日 平成11年11月2日 (1999. 11. 2)

審査請求日 平成17年2月24日 (2005. 2. 24)

(73) 特許権者 000113780

マナック株式会社

広島県福山市箕沖町92番地

(74) 代理人 100078662

弁理士 津国 肇

(74) 代理人 100072279

弁理士 渡邊 睦雄

(74) 代理人 100075225

弁理士 篠田 文雄

(74) 代理人 100108590

弁理士 佐伯 とも子

(72) 発明者 中谷 守

広島県福山市箕沖町92番地 マナック株  
式会社 箕沖工場内

最終頁に続く

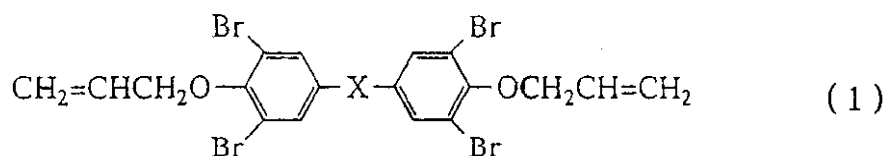
(54) 【発明の名称】 臭素化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

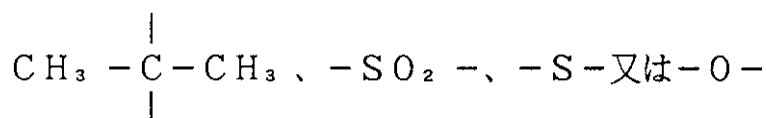
一般式 ( 1 ) :

【化 1】



( 式中、X は

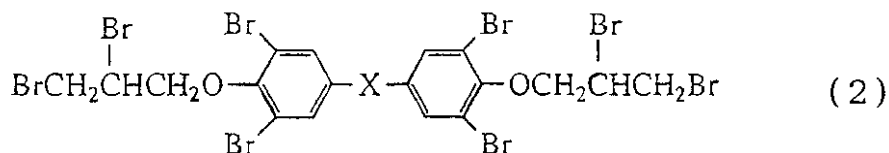
【化 2】



を示す)

で表される化合物を、臭素と反応させて、一般式 ( 2 ) :

## 【化 3】



(式中、Xは上記と同じである)

で表される化合物を製造する方法において、該反応を四級アンモニウム塩又は四級ホスホニウム塩の存在下に、水中で反応させることを特徴とする方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、難燃剤として有用な下記一般式(2)で表される臭素化されたビスフェノール類誘導体の改良された製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、一般式(2)の臭素化合物は、原料化合物であるビス(4-アリルオキシ-3,5-ジブロモフェニル)誘導体(1)を、臭素に不活性な有機溶媒、例えば塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンなどに溶解し、常温又は加温下に臭素化反応させることにより製造されてきた(特公昭50-23693号、特公昭50-35103号、特公昭57-289号、特開平8-3090号など参照)。

20

## 【0003】

しかしながら、この臭素化反応に用いられてきた、臭素に不活性な有機溶媒は、いずれも人体への毒性が懸念される化合物であるほか、環境への悪影響が心配されるため、その使用の削減が望まれていた。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の臭素化反応に際して、人体への毒性や、環境への悪影響が心配される臭素に不活性な有機溶媒を使用することなく、水中で反応させて下記の化合物(2)を得る方法を提供することを目的とする。

30

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

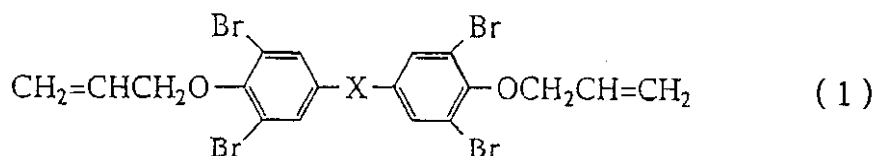
本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、ビス(4-アリルオキシ-3,5-ジブロモフェニル)誘導体(1)を、水中で臭素化するという簡単な方法により、容易に、高品質の一般式(2)で表される含臭素化合物を製造できる方法を見出し、本発明に至った。

## 【0006】

すなわち、本発明は、一般式(1)：

## 【0007】

## 【化 4】



## 【0008】

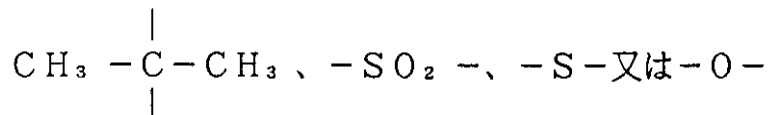
(式中、Xは

## 【0009】

40

50

## 【化 5】



## 【0010】

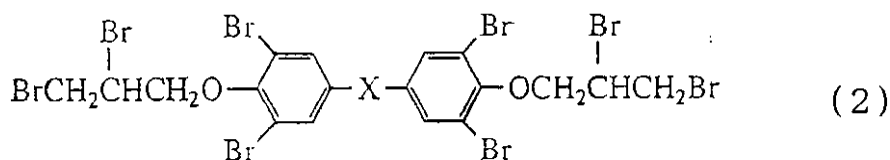
を示す)

で表される化合物を、臭素と反応させて、一般式(2)：

## 【0011】

10

## 【化 6】



## 【0012】

(式中、Xは前記と同じである)

で表される化合物を製造する方法において、四級アンモニウム塩又は四級ホスホニウム塩の存在下に、水中で反応させることを特徴とする方法である。

20

## 【0013】

一般式(2)で表される化合物としては、2,2-ビス〔3,5-ジブromo-4-(2,3-ジブromoプロピルオキシ)フェニル〕プロパン、ビス〔3,5-ジブromo-4-(2,3-ジブromoプロピルオキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔3,5-ジブromo-4-(2,3-ジブromoプロピルオキシ)フェニル〕チオエーテル及びビス〔3,5-ジブromo-4-(2,3-ジブromoプロピルオキシ)フェニル〕エーテルを挙げることができる。

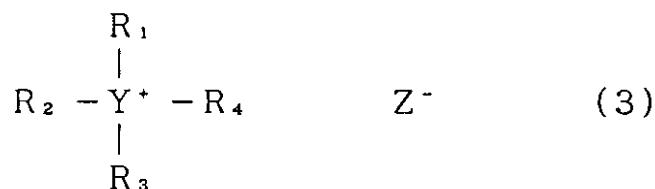
## 【0014】

本発明に使用される四級アンモニウム塩又は四級ホスホニウム塩としては、一般式(3)：

30

## 【0015】

## 【化 7】



## 【0016】

(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アラルキル基、アリール基及び複素環式基より選ばれる1価基、または $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ の2つ以上の基が一緒になって、 $\text{Y}^+$ と共に環状構造を形成することができる基である。YはN又はPを示す。Zはアニオンを示すが、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ の基がアニオンを含む置換基を有する場合は不存在とする)で表すことができる。

40

## 【0017】

一般式(3)の化合物において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のアルキル基としては、置換又は非置換の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、例えばメチル、エチル、n-プロピル、3-スルホプロピル、n-ブチル、iso-ブチル、3-カルボキシプロピル、2-エトキシエチル、n-ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、iso-デシル、ミリスチル、ステアシルなどが挙げられる。

50

## 【 0 0 1 8 】

また、 $R_1 \sim R_4$  のアラルキル基としては、置換又は非置換のアラルキル基であり、例えばベンジル、*p*-クロロベンジル、*p*-ニトロベンジル、*p*-カルボキシベンジル、*p*-スルホベンジル、*n*-フェネチル、2-(4-クロロフェニル)エチルなどが挙げられる。

## 【 0 0 1 9 】

$R_1 \sim R_4$  のアリール基としては、置換又は非置換のアリール基であり、例えばフェニル、*p*-クロロフェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、ナフチルなどが挙げられる。

## 【 0 0 2 0 】

$R_1 \sim R_4$  の複素環式基としては、置換又は非置換の複素環式基であり、例えば1-エチルピリジニウム-4-イルなどが挙げられる。

## 【 0 0 2 1 】

Zは、1価又は多価のアニオンであり、Zが多価アニオンである場合は、一般式(3)のカチオン部分 $Y^+$ が、多価アニオン $Z^-$ と等価になるように存在する。Z<sup>-</sup>の具体例としては、クロライド、ブロマイド、ヨウダイド、ナイトレート、メトサルフェート、エトサルフェート、メタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、サルフェート、ナフタレンジスルホネート、フェニルホスホネートなどのアニオンが挙げられる。

## 【 0 0 2 2 】

一般式(3)で示される化合物の具体例としては、  
 テトラメチルアンモニウムクロライド、  
 テトラエチルアンモニウムブロマイド、  
 テトラ(*n*-ブチル)アンモニウムブロマイド、  
*n*-オクチルトリメチルアンモニウムブロマイド、  
 メチルトリ(*n*-ブチル)アンモニウムメトサルフェート、  
*p*-プロモベンジルトリエチルアンモニウムブロマイド、  
 メチルトリベンジルアンモニウム-*p*-トルエンスルホネート、  
 フェニルトリメチルアンモニウムブロマイド、  
 1-ドデシルピリジニウムクロライド、  
 1, 2, 4-トリメチルピリジニウムメトサルフェート、  
 アンヒドロ-1-(4-スルホブチル)ピリジニウムハイドロオキサイド、  
 1, 1'-ジメチル-4, 4'-ビピリジニウムジクロライド、  
 1-エチル-3-カルボキシピリジニウム-*p*-トルエンスルホネート、  
 ヘキサメチレンビス(トリメチルアンモニウム)ジブロマイド、  
 1-ドデシル-1'-メチル-ビピリジニウムブロマイド、  
 テトラ(*n*-ブチル)ホスホニウムブロマイド、  
 テトラフェニルホスホニウムブロマイド、  
 ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド  
 などが挙げられる。

## 【 0 0 2 3 】

本発明に使用される四級アンモニウム塩又は四級ホスホニウム塩は、単独で使うことができるが、2種類以上の化合物を混合使用してもよい。これら化合物の使用量は、原料のジアリルエーテル化合物(1)1モルに対して、0.5~等モルの範囲であり、等モル以上の使用は可能であるが、特に利点が認められない。

## 【 0 0 2 4 】

本発明の臭素化方法における反応時の温度は、0~100℃までであり、好ましくは常温~80℃の範囲で実施される。また、その際の水の使用量は、特に限定されないが、反応時の攪拌が円滑に行われる範囲内で使用することが望ましい。

## 【 0 0 2 5 】

本発明で使われる原料ビスアリルエーテル化合物(1)は、粉体の形状であることが望

10

20

30

40

50

ましいが、板状など粉体以外の形状であっても、臭素化される際に効率的な攪拌が実現できれば使用可能である。

#### 【 0 0 2 6 】

本発明の臭素化方法において使用される臭素の量は、従来の有機溶剤中での臭素化の場合と大差なく、原料中のアリル基 1 モルに対して、等モル～小過剰程度までの範囲で実施が可能である。具体的には、原料中のアリル基 1 モルに対して、0.95～1.3モルの範囲内で選択できる。

#### 【 0 0 2 7 】

本発明で使用される反応溶媒は、水であるが、有機溶媒以外の化合物を水に添加することも可能である。例えば、反応の均一化を促進するために、少量の臭化水素酸を使用することや、液のpHをコントロールする目的で、水酸化マグネシウム、酢酸ナトリウムなどの適当量を用いることもできる。また、反応に実質的な影響を与えない範囲で、水可溶性有機溶媒の使用を妨げるものではない。

10

#### 【 0 0 2 8 】

本発明の臭素化反応後の工程は、水に不溶な生成物をろ取し、水洗して乾燥すればよく、有機溶剤を全く使用していないので、液相互の分離や加温濃縮の工程は不要であり、従来の方法のように、製造された製品の中に有害な溶剤が残留することはない。

#### 【 0 0 2 9 】

また、有機溶媒中で、ビスアリルエーテル化合物(1)を臭素化する従来の方法では、後処理後に得られる臭素化物の融点が低いため、商品としての取扱に困難を伴う場合があるが、本法により得られる臭素化物(2)は、後述の実施例で示すとおり、高い融点を示す生成物を得ることができるので、通常の手扱により、製品の固結が発生することがない。

20

#### 【 0 0 3 0 】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【 0 0 3 1 】

##### 実施例 1

ビス(4-アリルオキシ-3,5-ジブロモフェニル)スルホン25.8g、テトラブチルアンモニウムプロマイド0.3g及び水100mlを55℃に加熱し、攪拌下臭素14.1gを約3時間で滴下した後、50～60℃で3時間攪拌放置し、室温で一夜攪拌を続けた。亜硫酸ナトリウムを加え1時間攪拌した後、不溶物をろ別、水洗、乾燥して、融け始め温度112.5℃の淡黄色粉末38.5gを得た。赤外吸収スペクトルと高速液体クロマトグラフィーの保持時間を標品と比較して、生成物の構造がビス[3,5-ジブロモ-4-(2,3-ジブロモプロピルオキシ)フェニル]スルホンであることを確認した。また、高速液状クロマトグラフィーによる原料残存率は2%であった。

30

上記の系からテトラブチルアンモニウムプロマイドを除いた系で、同様に実験を行ったが、臭素約半量を滴下した頃から、粉体相互の融着が始まって攪拌が困難となり、反応を完結することができなかった。

#### 【 0 0 3 2 】

40

##### 実施例 2

ビス(4-アリルオキシ-3,5-ジブロモフェニル)スルホン25.8g及び水100mlに、下記表中の四級塩類を、原料スルホンに対して10モル%になるように添加した液を、攪拌しながら、内温50～60℃で臭素12.8gを2時間かけて滴下した。滴下終了後、同温下に1時間攪拌放置の後、亜硫酸ナトリウム2.5gを加えて一夜室温下に攪拌を続けた。水不溶物を吸引ろ取し、ロータ上で3回水洗し、乾燥して得られたビス[3,5-ジブロモ-4-(2,3-ジブロモプロピルオキシ)フェニル]スルホンの収量、融点(融け始め温度)と、高速液体クロマトグラフィーによる原料残存率を測定し、表1に示す結果を得た。

No. 1～5の実験で得られた化合物は、高速液体クロマトグラフィーにより、主生成物が

50

、実施例 1 で得られた化合物と同一であることを確認した。また、すべての実験において、粉体相互の融着は認められなかった。

【 0 0 3 3 】

【表 1】

表 1

No.	四級塩類	収量 (g)	融点 (℃)	原料残存率 (%)
1	LPC	36.2	107.9 ~	11.8
2	TBAB	36.5	112.0 ~	12.1
3	TPPB	36.0	106.5 ~	16.0
4	BTEAC	36.8	109.3 ~	11.6
5	TBPB	36.7	111.1 ~	13.9

10

【 0 0 3 4 】

LPC : ラウリルピリジニウムクロライド

TBAB : テトラブチルアンモニウムブロマイド

TPPB : テトラフェニルホスホニウムブロマイド

BTEAC : ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド

TBPB : テトラブチルホスホニウムブロマイド

20

【 0 0 3 5 】

以上の結果より、本実施例に使用された四級塩類は、いずれも、本臭素化方法に有効であることがわかる。

【 0 0 3 6 】

実施例 3

2, 2 - ビス ( 4 - アリルオキシ - 3, 5 - ジブロモフェニル ) プロパン 12.5 g、ラウリルピリジニウムクロライド 5.7 g 及び水 50 ml を、攪拌下、内温 15 ~ 25 で臭素 7.7 g を 2 時間かけて滴下し、そのまま一夜攪拌を続けた。その後、80 までゆっくり昇温した後、室温付近まで冷却して、亜硫酸ナトリウム 2.0 g を加え攪拌し、水不溶物をろ過、水洗、乾燥して、融け始め温度 104.5 の淡黄色粉末 17.4 g を得た。ここで得られた化合物の赤外吸収スペクトルと高速液体クロマトグラフィーの保持時間を、標品と比較し、主生成物が 2, 2 - ビス [ 3, 5 - ジブロモ - 4 - ( 2, 3 - ジブロモプロピルオキシ ) フェニル ] プロパンであることを確認した。また、高速液体クロマトグラフィーによる原料残存率は、0.5 % であった。

30

上記の系からラウリルピリジニウムクロライドを除いた系で、同様の実験を行ったが、臭素滴下時に内容物が固着して攪拌不能となり、反応を中止した。

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】

40

本発明の方法によれば、人体及び環境への悪影響が心配される有機溶媒を全く用いることなく、難燃剤として広く使用されている一般式 ( 2 ) の化合物を簡単かつ高品質に製造することができる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 7 C 317/22	(2006.01)	C 0 7 C 315/04
C 0 7 C 319/20	(2006.01)	C 0 7 C 317/22
C 0 7 C 323/20	(2006.01)	C 0 7 C 319/20
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 C 323/20
		C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 玉井 恭子  
 広島県福山市郷分町950番地の1 マナック株式会社 郷分事業所内

(72)発明者 佐藤 貢一  
 広島県福山市箕沖町92番地 マナック株式会社 箕沖工場内

(72)発明者 三島 清志  
 広島県福山市箕沖町92番地 マナック株式会社 箕沖工場内

(72)発明者 三島 美 あき  
 広島県福山市箕沖町92番地 マナック株式会社 箕沖工場内

審査官 松本 直子

(56)参考文献 特公昭50-023693(JP,B1)  
 特開昭50-030853(JP,A)  
 特開昭55-111429(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 41/22  
 C07C 43/225  
 C07C 43/29  
 C07C 315/04  
 C07C 317/22  
 C07C 319/20  
 C07C 323/20  
 C07B 61/00  
 CAplus(STN)  
 CASREACT(STN)  
 REGISTRY(STN)