

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

W O 2012/005109 A 1

(43) 国際公開日

2012 年 1 月 12 日 (12.01.2012)

PCT

(51) 国際特許分類：

C07F 9/12 (2006.01) C07F 9/14 (2006.01)
B01J 27/125 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
B01J 27/138 (2006.01)

(74) 代理人：野河 信太郎，外 (NOGAWA, Shintaro et al); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満5丁目16-3 西天満ファイブビル 野河特許事務所 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号：

PCT/JP20 11/064147

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

(22) 国際出願日：

2011 年 6 月 21 日 (21.06.2011)

BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語：

日本語

(26) 国際公開の言語：

日本語

(30) 優先権データ：

特願 2010-153871 2010 年 7 月 6 日 (06.07.2010) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について)：大八化学工業株式会社 (DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410046 大阪府大阪市中央区平野町1丁目8番13号 Osaka (JP).

(72) 発明者：および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)：平尾 清春 (HIRAO, Kiyoharu) [JP/JP]; 〒1040041 東京都中央区新富1丁目13番21号 大八化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 大槻 勝一 (OHTSUKI, Katsuichi) [JP/JP]; 〒5410046 大阪府大阪市中央区平野町1丁目8番13号 大八化学工業株式会社内 Osaka (JP). 辻 裕志 (TSUJI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5410046 大阪府大阪市中央区平野町1丁目8番13号 大八化学工業株式会社内 Osaka (JP). 佐藤 広樹 (SATO, Hiroki) [JP/JP]; 〒1040041 東京都中央区新富1丁目13番21号 大八化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AROMATIC DIPHOSPHATES

(54) 発明の名称：芳香族ジホスフェートの製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing aromatic diphosphates that comprises a first process: a process of reacting specific aromatic monohydroxy compounds having sterically hindered groups at the ortho-position with phosphorus oxyhalides in the presence of Lewis acid catalyst and then removing unreacted phosphorus oxyhalide under reduced pressure to obtain specific diaryl phosphorohalidates, and a second process: a process of reacting the reaction product obtained in the aforementioned process with 0.5 moles of specific aromatic dihydroxy compounds with respect to 1 mole of halogen contained in said reaction product in the presence of Lewis acid catalyst to obtain specific aromatic diphosphates.

(57) 要約：第1工程：オルト位に立体障害基を有する特定の芳香族モノヒドロキシ化合物とオキシハロゲン化リンとをルイス酸触媒の存在下に反応させて、次いで減圧下で未反応のオキシハロゲン化リンを除去して、特定のジアリールホスホロハリデートを得る工程、第2工程：前記工程で得られた反応生成物と、該反応生成物に含まれるハロゲン1モルに対して0.5モルの特定の芳香族ジヒドロキシ化合物とをルイス酸触媒の存在下に反応させて、特定の芳香族ジホスフェートを得る工程を含む芳香族ジホスフェートの製造方法。



W O 2012/005109 A 1

明 細 書

発明の名称 : 芳香族ジホスフェートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リン系難燃剤として有用な芳香族ジホスフェートの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、溶剤を用いた再結晶のような精製処理に付すことなしに、リン系難燃剤の物性を低下させる副生成物の生成を低減し得る、芳香族ジホスフェートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂に難燃性を付与するためには、樹脂成形品の調製時に難燃剤を添加する方法が採用されている。難燃剤としては無機化合物、有機リン化合物、有機ハロゲン化合物、ハロゲン含有有機リン化合物などがある。これらの化合物の中で、有機ハロゲン化合物およびハロゲン含有有機リン化合物は優れた難燃効果を発揮する。しかし、これらのハロゲンを含有する化合物は、樹脂成形時に熱分解によりハロゲン化水素を発生して金型を腐食させ、樹脂自身を劣化させ、着色を起し、作業環境を悪化させるという問題がある。また火災や焼却などに際して、人体に有害なハロゲン化水素などの有毒ガスが発生するという問題もある。

[0003] そこで、ハロゲンを含まない難燃剤が望まれている。

このような難燃剤としては、水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムなどの無機系化合物、メラミンシアヌレート、メラミンホスフェートやメラミンポリホスフェートなどの窒素系化合物がある。しかし、これらの無機系化合物や窒素系化合物は難燃効果が著しく低く、十分な効果を得るためには多量に添加する必要がある、それによつて樹脂本来の物性が損なわれるという問題がある。

[0004] ハロゲンを含まず、比較的良好な難燃効果が得られる難燃剤として、有機リン化合物が挙げられ、その中でも有機リン酸エステル類が汎用されている。代表的な有機リン酸エステルとしてトリフェニルホスフェート (TPP)

がよく知られている。しかし、TPPは耐熱性に劣り、揮発性が高いという性質がある。

したがって、近年、開発が進んでいるエンジニアリングプラスチック、さらにはスーパーエンジニアリングプラスチックなどの高機能プラスチックでは成形加工などに300℃前後の高い温度が必要とされ、このような高温には耐えられない。

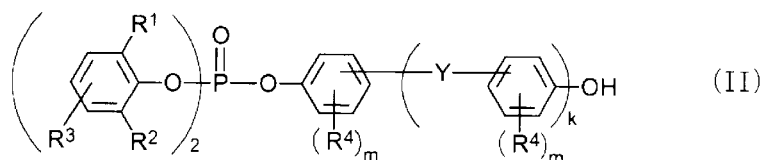
[0005] そこで、低揮発性で熱安定性を有する難燃剤として、本発明の一般式 (I) で表される芳香族ジホスフェートに着目し、高純度で成形加工性がよく、しかも取扱い、包装や運搬に有利な粉末状のものが研究されてきた (特開平5-1079号公報 (特許文献1) および特開平9-87290号公報 (特許文献2) 参照)。

[0006] 特許文献1に記載の製造方法では、反応後の精製工程において溶剤を用いて再結晶や晶析により高純度の芳香族ジホスフェートを得ている。この場合、固液分離、乾燥、溶剤のリサイクル工程が必要となり、また溶剤への溶解口スによる収率低下も加わるため、とりわけ規模の大きい工業スケールを想定した場合には、工程面やコスト面からは必ずしも有利とはいえない。

そこで、特許文献2では、得られた芳香族ジホスフェートを精製処理に付することなく固化させ粉末化する方法が提案された。

[0007] しかしながら、特許文献2に記載の方法では、精製処理に付さないために、副生成物として、下記一般式 (II)

[化1]



(式中、R¹およびR²はそれぞれ独立して炭素数1~5のアルキル基であり、R³およびR⁴はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、Yは結合手、—CH₂—、—C(CH₃)₂—、—S—、—SO₂—、—O—、—CO—または—N=N—基であり、kは0または1であり、mは0~4

の整数である)

で表されるヒドロキシフェニル基を有するリン化合物が芳香族ジホスフェート中に存在する。

[0008] この副生成物を含む芳香族ジホスフェートを難燃剤としてポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂に添加した場合、成形加工中にエステル交換反応を起こす、熱分解した樹脂の分子の末端と反応を起こす、樹脂成形品の長期間の使用中に徐々に悪影響を与えるなどして樹脂の分子量を低下させ、その結果、樹脂成形品の耐久性、物性、耐水性、耐加水分解性、耐熱性を低下させるという問題がある。

また、この副生成物は、成形加工などの高温条件において、主成分である芳香族ジホスフェートとエステル交換を起こし、さらなる副生成物の増加を引き起こし、主成分の純度が低下するという問題もある。

[0009] 特開2003_160712号公報(特許文献3)には、本発明の一般式(II)で表されるヒドロキシフェニル基を有するリン化合物を主成分とした難燃剤組成物が記載されている。特許文献3では、一般式(II)の化合物が有する官能基(ヒドロキシフェニル基)を利用して、このリン化合物をエポキシ樹脂の反応型難燃剤として使用することを検討している。

しかしながら、本発明の一般式(I)で表される芳香族ジホスフェートを主成分とする添加型難燃剤では、本発明の一般式(II)で表されるヒドロキシフェニル基を有する化合物は、上記のような問題を引き起こす原因となり好ましくない。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1:特開平5_1079号公報

特許文献2:特開平9_87290号公報

特許文献3:特開2003_160712号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[001 1] 本発明は、リン系難燃剤として有用な芳香族ジホスフエートを、溶剤を用いた再結晶のような精製処理に付すことなしに、高純度、高収率かつ低コストで製造する方法を提供することを課題とする。

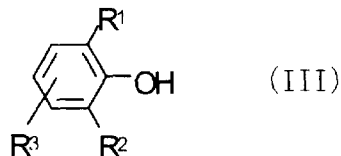
すなわち、本発明は、リン系難燃剤の物性を低下させる副生成物の生成を低減し得る、特に一般式 (Ⅱ) で表されるヒドロキシフェニル基を有するリン化合物をゲル透過クロマトグラフィー (GPC) により測定して 1 面積 % 以下とし得る、一般式 (Ⅰ) の芳香族ジホスフエートの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[001 2] 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、以下の方法により、上記課題が解決されることを見出し、これに基づいて本発明を完成させた。

すなわち、本発明によれば、第 1 工程 : 下記一般式 (Ⅱ I)

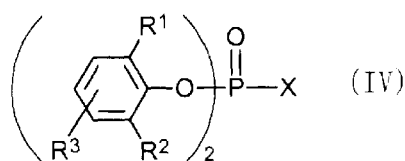
[化 2]



[001 3] (式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して炭素数 1～5 のアルキル基であり、 R^3 は水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基である)

で表されるオルト位に立体障害基を有する芳香族モノヒドロキシ化合物とオキシハロゲン化リンとをルイス酸触媒の存在下に反応させて、次いで減圧下で未反応のオキシハロゲン化リンを除去して、下記一般式 (Ⅳ)

[化 3]

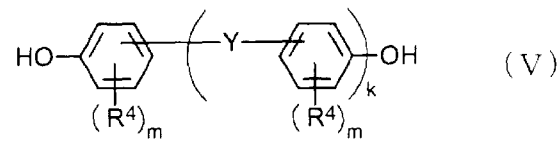


[0014] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記一般式 (II I) と同義であり、 X はハロゲン原子である)

で表されるジアリールホスホリデートを得る工程、

第2工程 : 前記工程で得られた反応生成物と、該反応生成物に含まれるハロゲン1モルに対して0.5モルの下記一般式 (V)

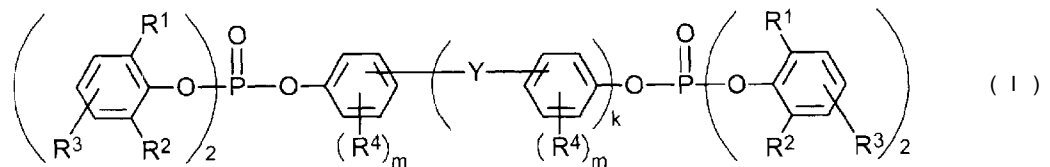
[化4]



[0015] (式中、 R^4 は水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、 Y は結合手、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ または $-\text{N}=\text{N}-$ 基であり、 k は0または1であり、 m は0~4の整数である)

で表される芳香族ジヒドロキシ化合物とをルイス酸触媒の存在下に反応させて、下記一般式 (I)

[化5]



[0016] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記一般式 (II I) と同義であり、 R^4 、 Y 、 k および m は前記一般式 (V) と同義である)

で表される芳香族ジホスフェートを得る工程

を含む芳香族ジホスフェートの製造方法が提供される。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、リン系難燃剤として有用な芳香族ジホスフェートを、溶剤を用いた再結晶のような精製処理に付すことなしに、高純度、高収率かつ低コストで製造する方法を提供することができる。

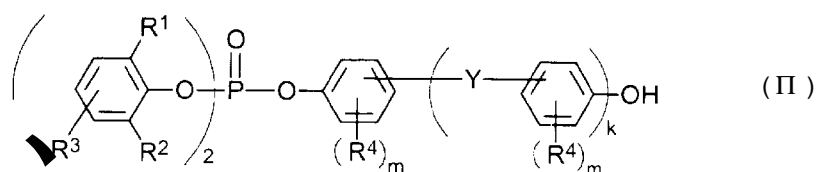
すなわち、本発明によれば、2段階反応による一般式 (I) の芳香族ジホ

スフエートの製造において、第2工程における反応原料の使用量を調節することにより、リン系難燃剤の物性を低下させる副生成物の生成を低減する、特に一般式 (II) で表されるヒドロキシフェニル基を有するリン化合物をゲル透過クロマトグラフィー (GPC) により測定して1面積%以下とすることができる。

したがって、本発明の製造方法で得られる芳香族ジホスフエートは、熱可塑性樹脂の成形時や成形品の長期間の使用時に高温に曝されても難燃剤として劣化し難く、樹脂の機械的物性の低下を最小限に抑え、かつ優れた耐久性、難燃性を樹脂に付与することができる。

[0018] また、本発明によれば、副生成物として、ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) 測定で1面積%以下の下記一般式 (II)

[化6]



[0019] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は一般式 (II I) と同義であり、 R^4 、 Y 、 k および m は一般式 (V) と同義である)

で表されるヒドロキシフェニル基を有するリン化合物を含む芳香族ジホスフエートの製造方法、GPC測定で95面積%以上の芳香族ジホスフエートの製造方法を提供することができる。

[0020] また、一般式 (I) の芳香族ジホスフエートと一般式 (II) のヒドロキシフェニル基を有するリン化合物が、テトラキス (2, 6-ジメチルフェニル) - m -フェニレンビスホスフエートとビス (2, 6-ジメチルフェニル) -3-ヒドロキシフェニルホスフエート;テトラキス (2, 6-ジメチルフェニル) - p -フェニレンビスホスフエートとビス (2, 6-ジメチルフェニル) -4-ヒドロキシフェニルホスフエート;またはテトラキス (2, 6-ジメチルフェニル) -4, 4'-ジフェニレンビスホスフエートとビス (2, 6-ジメチルフェニル) -4'-ヒドロキシフェニル-4-フェニルホス

フエートの組み合わせであることにより、さらにはテトラキス (2, 6-ジメチルフエニル) - m-フェニレンビスホスフエートとビス (2, 6-ジメチルフエニル) - 3-ヒドロキシフェニルホスフエート; またはテトラキス (2, 6-ジメチルフエニル) - 4, 4'-ジフェニレンビスホスフエートとビス (2, 6-ジメチルフエニル) - 4'-ヒドロキシフェニル-4-フェニルホスフエートの組み合わせであることにより、より優れた上記の効果が得られる。

[0021] また、第1工程において、触媒がオキシハロゲン化リンに対して0.1~3.0重量%の塩化マグネシウムであり、オキシハロゲン化リンが一般式 (I) の芳香族モノヒドロキシ化合物1モルに対して0.5モルであり、反応が減圧下、50~250℃で行われることにより、さらには第2工程において、触媒が第1工程で使用されたオキシハロゲン化リンに対して0.1~5.0重量%の塩化アルミニウムであり、反応が減圧下、50~250℃で行われることにより、より優れた上記の効果が得られる。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明の製造方法で得られる一般式 (I) で表される芳香族ジホスフエート (以下、芳香族ジホスフエート (I)) ともいう) は、副生成物として、GPC測定で1面積%以下の一般式 (II) で表されるヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (以下、「ヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (II) 」ともいう) を含むことを特徴とする。

ここで、ヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (II) の含有率がGPC測定で「1面積%以下である」とは、その含有率が「0面積%を超えかつ1面積%以下である」ことを意味する。ヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (II) の含有率における下限は、好ましくは0.01面積%、より好ましくは0.001面積%、さらに好ましくは0.0001面積%であり、その上限は好ましくは0.9面積%、より好ましくは0.8面積%、さらに好ましくは0.7面積%である。

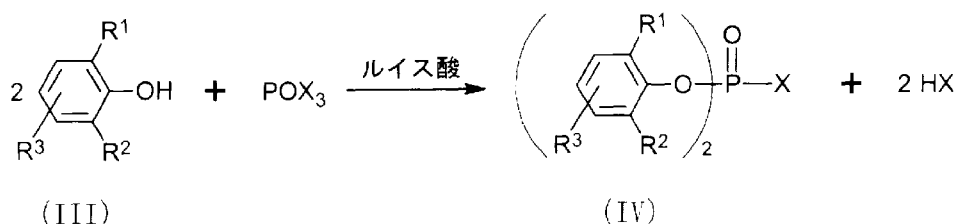
芳香族ジホスフエート (I) は、GPC測定で95面積%以上含まれるの

が好ましく、96面積%以上含まれるのがさらに好ましい。芳香族ジホスフェート(I)の含有率における上限値は、理論上100%であるが、好ましくは99面積%、より好ましくは99.5面積%、さらに好ましくは99.9面積%である。

[0023] 本発明の製造方法における反応は、主として次に示す反応図式による。

1. 第1工程

[化7]



(式中、R¹およびR²はそれぞれ独立して炭素数1~5のアルキル基であり、R³は水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、Xはハロゲン原子である)

[0024] R¹、R²およびR³の「炭素数1~5のアルキル基」としては、直鎖または分枝状の炭素数1~5のアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、neo-ペンチルなどが挙げられ、これらの中でも最終的に得られる芳香族ジホスフェート(I)中のリン含有率が高くなるという点でメチル基が特に好ましい。

[0025] すなわち、オルト位に立体障害基を有する芳香族モノヒドロキシ化合物(II)の具体例としては、2,6-キシレノール、2,3,6-トリメチルフエノール、2,4,6-トリメチルフエノールなどが挙げられ、入手し易く、かつ最終的に得られる芳香族ジホスフェート(I)中のリン含有率が高くなるという点で2,6-キシレノールが特に好ましい。

[0026] また、オキシハロゲン化リンとしては、オキシ塩化リンまたはオキシ臭化リンが挙げられ、コストおよび入手し易さの点でオキシ塩化リンが特に好ましい。

[0027] 第1工程の反応に用いられるルイス酸触媒としては、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、四塩化チタン、五塩化アンチモン、塩化亜鉛、塩化スズなどが挙げられ、これらの中でも、塩化マグネシウムが特に好ましい。また、これらの化合物を2種以上混合して使用してもよい。

第1工程の触媒の使用量は、オキシハロゲン化リンに対して0.1~3.0重量であるのが好ましく、より好ましくは0.5~2.0重量%の範囲である。

[0028] オキシハロゲン化リンは、芳香族モノヒドロキシ化合物 (II I) 1モルに対して、基本的に通常0.5モルの割合で用いられる。オキシハロゲン化リンが過剰であると、アリールホスホロジハリデーの副生割合が高くなり、第2工程において芳香族ジヒドロキシ化合物 (V) との間で、1分子中にリン原子が3個以上存在する高次の縮合物が副生する。オキシハロゲン化リンが過少であると、トリアリールホスフエートの副生割合が高くなり、いずれの場合にも主成分の純度が低下する。

[0029] しかしながら、反応により副生するハロゲン化水素と共に、オキシハロゲン化リンや芳香族モノヒドロキシ化合物 (II I) が飛散し易く、両者のモル比が崩れる傾向があり、とりわけ工業スケールの場合には顕著になる。したがって、製造スケールに合わせてオキシハロゲン化リンと芳香族モノヒドロキシ化合物 (II I) とのモル比は適宜調節することが好ましい。

[0030] 反応温度は、50~250℃、好ましくは100~200℃である。反応により副生するハロゲン化水素を反応系外に除去し反応を促進させる目的で、反応系内を減圧にしてもよい。

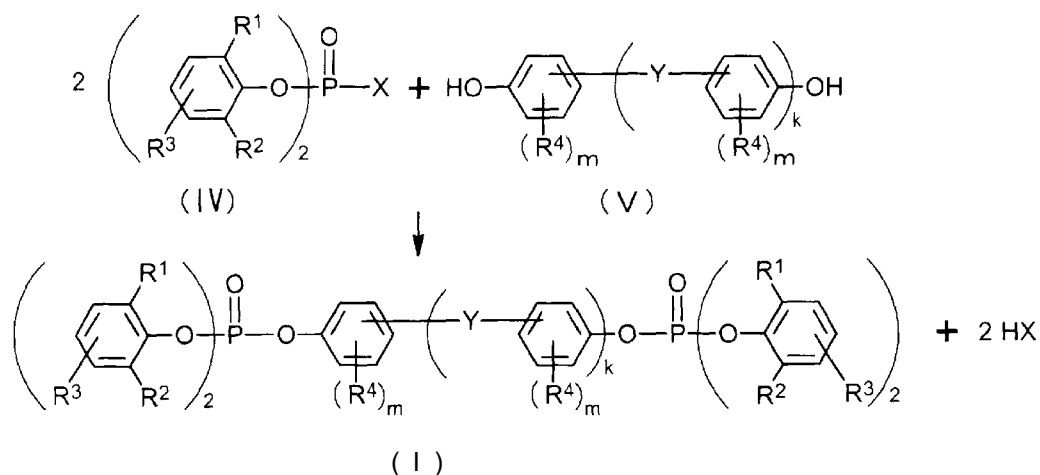
[0031] 第1工程においては、必ずしも反応溶剤を必要としないが、任意に用いることができる。その溶剤としては、例えばキシレン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの有機溶剤が挙げられる。

[0032] 未反応のオキシハロゲン化リンが残存すると、第2工程において1分子中にリン原子が3個以上存在する高次の縮合物が副生し、主成分の純度が低下するため、反応終了後、30kPa以下の減圧によりオキシハロゲン化リン

を除去する。有機溶剤を用いた場合は減圧時に同時に除去される。減圧はオキシハロゲン化リンの除去を目的とするため、好ましくは20 kPa以下、さらに好ましくは10 kPa以下である。また、芳香族モノヒドロキシ化合物も同時に除去してもよい。

[0033] 2. 第2工程

[化8]



[0034] (式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は一般式(II)と同義であり、 R^4 は水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、 Y は結合手、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ または $-N=N-$ 基であり、 k は0または1であり、 m は0~4の整数である)

R⁴の「炭素数 1 ~ 5 のアルキル基」としては、直鎖または分枝状の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、neo-ペンチルなどが挙げられる。

[0035] すなわち、芳香族ジヒドロキシ化合物 (V) の具体例としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、ピロカテコール、4, 4'-ビフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノール、ビスフェノール A、ビスフェノール Φ 、ビスフェノール F、テトラメチルビスフェノール 六、テトラメチルビスフェノール D、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-チオジフェノールなどが挙げられ、これらの中でも入手し易く、

かつ最終的に得られる芳香族ジホスフエート (I) 中のリン含有率が高くなるという点でヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ビフェノールが特に好ましい。

[0036] 第2工程の反応に用いられるルイス酸触媒としては、第1工程のルイス酸触媒が挙げられ、第1工程の反応後に除去する事なしに、第1工程で用いたルイス酸触媒を第2工程の反応にそのまま使用してもよいが、さらに添加してもよい。添加するルイス酸触媒としては、塩化アルミニウムが特に好ましい。また、ルイス酸触媒の代わりに、もしくは併用触媒として、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミンを用いてもよい。

第2工程の触媒の使用量は、第1工程で使用されたオキシハロゲン化リンに対して0.1~5.0重量%であるのが好ましく、より好ましくは0.5~5.0重量%の範囲である。

[0037] 芳香族ジホスフエート (I) を得るためには、ジアリールホスホロハリデート (IV) のすべてを縮合型リン酸エステルである芳香族ジホスフエート (I) とするのに必要な理論量、つまりジアリールホスホロハリデート (IV) に対して化学量論量の芳香族ジヒドロキシ化合物 (V) を、ジアリールホスホロハリデート (IV) と反応させる必要がある。

ジアリールホスホロハリデート (IV) のすべてを芳香族ジホスフエート (I) とするのに必要な理論量 (化学量論量) とは、ジアリールホスホロハリデート (IV) に含まれるハロゲン原子の全てをアリールエステル基に置換するのに必要な量を指し、具体的にはジアリールホスホロハリデート (IV) 1モルに対して芳香族ジヒドロキシ化合物 (V) 0.5モルである。

[0038] しかしながら、前述のように第1工程においては、100%のジアリールホスホロハリデート (IV) を得ることはできず、第1工程で得られた反応生成物は、ジアリールホスホロハリデート (IV) 以外にアリールホスホロジハリデートなどの副生成物を含む。

そこで、好ましくはGPC測定で95面積%以上の芳香族ジホスフエート (I) を含みかつ副生成物としてのヒドロキシフェニル基を有するリン化合

物 (II) の含有量がGPC測定で1面積%以下であるような、本発明の芳香族ジホスフエート (I) を得るために、本発明では、次のようにして近似的に第2工程において使用する芳香族ジヒドロキシ化合物 (V) の量を決定する。

[0039] すなわち、第1工程で得られた反応生成物、つまりジアリールホスホロハリデート (IV) とアリールホスホロジハリデートなどの副生成物との総重量およびそれに含まれるハロゲン濃度から算出する。具体的には、第1工程終了後の反応生成物の重量がA gであり、そのハロゲン濃度がB重量%である場合、ハロゲンの原子量をCとすると、次式から芳香族ジヒドロキシ化合物 (V) の必要モル数Mを算出することができる。

$$M = A \times (B / 100) / C \times (1 / 2)$$

このように、第2工程における芳香族ジヒドロキシ化合物 (V) の使用量を調節することにより、本発明の芳香族ジホスフエート (I) を得ることができる。

[0040] 反応温度は、50～250℃、好ましくは100～200℃である。反応により副生するハロゲン化水素を反応系外に除去し反応を促進させる目的で、反応系内を減圧にしてもよい。

[0041] 反応終了後、後処理工程として反応物中の触媒などの不純物を公知の方法により洗浄除去する。例えば、反応物を塩酸などの酸水溶液と接触させ、これらの不純物を水溶液側に抽出する。

この時、芳香族ジホスフエート (I) が固体化することを防止するために、有機溶剤を添加してもよい。

有機溶剤としては、高温での芳香族ジホスフエート (I) の溶解度が高く、低温で低いものが好ましい。このような有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンおよびこれらの2種以上の混合溶剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、処理温度は、室温から前記溶液の沸点以下までであり、有機溶剤の使用量は処理温度において、少なくとも芳香族ジホスフエート (I) の析出

が起こらない量であればよい。

[0042] 上記の製造工程を工業スケールで実施する場合には、第1工程においてジアリールホスホロハリデート(IV)を製造する際に副生するハロゲン化水素と共に、オキシハロゲン化リンや芳香族モノヒドロキシ化合物(II I)が飛散し易く、芳香族モノヒドロキシ化合物(II I)2モルから正確にジアリールホスホロハリデート(IV)1モルが生成し難い。すなわち、オキシハロゲン化リンや芳香族モノヒドロキシ化合物(II I)の飛散により、ジアリールホスホロハリデート(IV)の生成モル数は、第1工程における芳香族モノヒドロキシ化合物(II I)の原料モル数の1/2モル当量より少なくなる。そして、このような現象は工業スケールが大きくなるほど、また第1工程において副生するハロゲン化水素の単位時間当たりの発生量が多くなるほど顕著になる。

[0043] 工業スケールでは、通常、第1工程と第2工程を続けて同じ反応容器で実施するので、第2工程は第1工程の反応の影響を受けることになる。すなわち、第2工程における芳香族ジヒドロキシ化合物(V)の量は、理論的には芳香族モノヒドロキシ化合物(II I)の量の1/4モル等量になるが、実際には1/4モル等量より少ないモル等量になっている。それゆえ、第2工程において芳香族ジヒドロキシ化合物(V)を第1工程で使用した芳香族モノヒドロキシ化合物(II I)の量の1/4モル等量用いると化学量論的には過剰であり、完全には消費されずに未反応のまま残る。つまり、反応系中に芳香族ジヒドロキシ化合物(V)の一部のヒドロキシ基が残ってしまう。その結果、ヒドロキシフェニル基を有するリン化合物(II)が芳香族ジホスフェート(I)中に含有される。

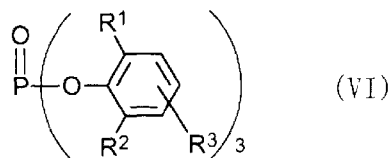
[0044] ここで、「工業スケール」とは、芳香族ジヒドロキシ化合物(V)とジアリールホスホロハリデート(IV)とを反応させる際に反応容器に投入される、有機溶剤などを含む原材料の合計量が通常の工業生産における規模であることをいう。その規模は、具体的には、好ましくは5リットル以上、より好ましくは30リットル以上、さらに好ましくは100リットル以上、特に好ましくは300リットル以上である。

また、それらの原材料の合計量は、反応装置の制約などから、具体的には、好ましくは20000リットル以下、より好ましくは10000リットル以下である。

[0045] 芳香族ジホスフェート (I) とヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (II) は、テトラキス (2, 6-ジメチルフェニル)-m-フェニレンビスホスフェートとビス (2, 6-ジメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルホスフェート; テトラキス (2, 6-ジメチルフェニル)-p-フェニレンビスホスフェートとビス (2, 6-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルホスフェート; またはテトラキス (2, 6-ジメチルフェニル)-4, 4'-ジフェニレンビスホスフェートとビス (2, 6-ジメチルフェニル)-4'-ヒドロキシフェニル-4-フェニルホスフェートの組み合わせであるのが好ましく、テトラキス (2, 6-ジメチルフェニル)-m-フェニレンビスホスフェートとビス (2, 6-ジメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルホスフェート; またはテトラキス (2, 6-ジメチルフェニル)-4, 4'-ジフェニレンビスホスフェートとビス (2, 6-ジメチルフェニル)-4'-ヒドロキシフェニル-4-フェニルホスフェートの組み合わせであるのが特に好ましい。

[0046] 本発明の芳香族ジホスフェート (I) は、副生成物として、ヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (II) 以外に、一般式 (VI) :

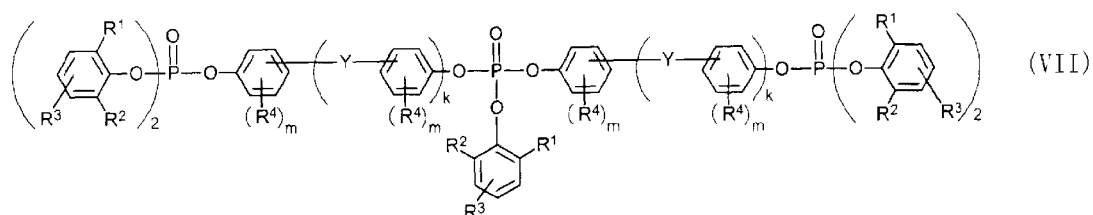
[化9]



[0047] (式中、R¹、R²およびR³は一般式 (II I) と同義である)

で表される芳香族モノホスフェート (以下、芳香族モノホスフェート (VI)) ともいう) および、一般式 (VII) :

[化 10]



[0048] (式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は一般式 (II I) と同義であり、 R_4 、 Y 、 k および m は一般式 (V) と同義である) で表される芳香族 トリホスフェート (以下、芳香族 トリホスフェート (VII)) ともいう) も同時に生成する。

しかしながら、これらの芳香族モノホスフェート (VI) および芳香族トリホスフェート (VII) はヒドロキシフェニル基を有さないので、樹脂には前述のような影響を何ら及ぼさない。

[0049] 3. 粉末化工程

第2工程において得られた油状物を、芳香族ジホスフェート (I) の融点より5～100℃低い温度で、一般にプラスチック材料の混練に使用されるニーダーを用いて応力付加を行って粉末化することができる。

混練」とは、プラスチック材料に数種の添加剤を混ぜ合わせる場合、材料と添加剤に同時に剪断力を与え、添加剤を材料内部に均一に分散させることをいう。

また、「応力付加」とは、ニーダーに供給される材料の温度を均一にすると同時に、材料に剪断力、すなわち応力を付与する点で「混練」と同義である。

[0050] 一般にニーダーは、ミキシングロール、Σ羽根型混練機、インテンシブミキサなどの回分式、および高速二軸連続ミキサ、押出機型混練機などの連続式に分類される。本発明のように固化目的でこれらの混練機を用いる場合、生成した固化物を同時に圧搾することができる連続式ニーダーが好ましい。また連続式はその処理能力が高く、工業的利用面からも有利である。

[0051] 特に好適なニーダーとして、押出機型混練機の一つであり強力な剪断力を

持ち、混練効果が高く、連続的な固化粉末化が可能であるという特徴をもつコニーダー型混練機が挙げられるが、同様の効果がある機種であれば特にこれに限定されるものではない。

また、ニーダーは電気抵抗型バンドヒーター、アルミニウム鍍込みヒーターまたは誘電加熱方式などの加熱機構、およびシリンダに設けたジャケット部やスクリー内に設けたパイプに水または油を流通させるなどの加熱または冷却機構を備え、ニーダー内部の温度を制御することができる。

[0052] ニーダー内部を適当な温度範囲に制御する必要があるが、その最適な温度範囲は、固化させる油状物の熱的物性の他、特に混練時の粘度、流動性、摩擦熱、また使用する装置の特性により変動する。その温度は、一般的には芳香族ジホスフェート類の融点より、5～100℃低い温度、好ましくは10～70℃低い温度、より好ましくは10～50℃低い温度である。温度がこの範囲であれば、ニーダー内の化合物に適当な応力が付加され、完全固化および固化時間の短縮が達成できる。この方法は粉末化において溶剤を使用しないので粉末の乾燥工程が無く、また溶剤の精製や再使用を考慮しなくてもよいので、工業生産の場合には有利である。

[0053] 第2工程において得られた油状物を粉末化する他の方法としては、有機溶剤を使用した再結晶法、分別蒸留法等の精製処理が挙げられる。

再結晶法で使用する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素、一般的に溶剤として用いられる有機化合物が挙げられる。

[0054] 本発明の製造方法では、一般式 (II) のヒドロキシフェニル基を有するリン化合物の含有率をGPC測定で1面積%以下にすることができ、精製処理を必要としないので、上記の再結晶法は油状物の粉末化を主目的とする。

しかしながら、再結晶法では、ヒドロキシフェニル基を有するリン化合物

(II) の含有率をさらに低減でき、しかもニーダーを用いた粉末化よりも精製効率が高いので、任意に再結晶法を採用してもよい。

[0055] 本発明の製造方法により得られた芳香族ジホスフエート (I) は、高品質であり、各種の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の難燃剤として使用することができる。

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン系樹脂、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリフエニレンエーテル系樹脂、ポリフエニレンスルフィド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ABS (アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン) 系樹脂、耐衝撃性スチレン系樹脂、SAN (スチレン-アクリロニトリル) 系樹脂、ACS樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、PET (ポリエチレンテレフタレート) 樹脂およびPBT (ポリブチレンテレフタレート) 樹脂などのポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリメタクリル系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルケトン類、ポリエーテルニトリル、ポリチオエーテルスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリカルポジイミド、液晶ポリマー、複合化プラスチックなどが挙げられ、これらは1種を単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0056] また、熱硬化性樹脂としては、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリイミド系樹脂、フェノール系樹脂、ノボラック系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレート樹脂などが挙げられ、これらは1種を単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0057] 上記の樹脂の中でも、本発明の製造方法により得られた芳香族ジホスフエート (I) がその機能を十分に発揮し得る樹脂として、ポリフエニレンエーテル系樹脂、ポリフエニレンスルフィド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ABS (アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン) 系樹脂、耐衝撃性スチレン系樹脂、SAN (スチレン-アクリロニトリル) 系樹脂、ポリアミド系

樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリメタクリル系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルケトン類、ポリエーテルニトリル樹脂、ポリチオエーテルスルホン樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリカルポジイミド樹脂、液晶ポリマー、複合化プラスチック、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などの高機能でかつ成形加工温度や耐熱温度が高いエンジニアプラスチックやスーパーエンジニアプラスチックなどが挙げられ、これらの中でも、ポリカーボネート系樹脂、ポリフエニレンエーテル系樹脂、ABS系樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂およびエポキシ系樹脂が特に好ましい。

[0058] 本発明の製造方法により得られた芳香族ジホスフエート(1)は、通常、上記の樹脂100重量部に対して、0.1～100重量部、好ましくは0.5～50重量部、さらに好ましくは1～40重量部、特に好ましくは3～30重量部の割合で用いられる。

[0059] 本発明の製造方法により得られた芳香族ジホスフエート(1)を配合した難燃性樹脂組成物は、必要に応じて、通常樹脂に添加されるその他の成分を樹脂本来の効果を損なわない範囲で含んでいてもよい。このような成分として、例えば他の難燃剤、ドリップ防止剤、酸化防止剤、充填剤、滑剤、改質剤、香料、抗菌剤、顔料、染料、耐熱剤、耐候剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、安定剤、強化剤、アンチブロッキング剤、木粉、でんぶん等が挙げられる。

[0060] 本発明の製造方法により得られた芳香族ジホスフエート(1)を樹脂に添加する方法は、特に限定されず、例えば、各成分を単軸押出機、2軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ミキサー、ロールなどの汎用の混練装置を用いて熔融混練するなどの公知の方法が挙げられる。

[0061] 成形温度が高い樹脂、例えば、1つの実施態様では、160℃以上で成形される樹脂、より好ましい実施態様では180℃以上で成形される樹脂、特

に好ましい実施態様では、200℃以上で成形される樹脂において、本発明の製造方法により得られた芳香族ジホスフエート(1)が有利に使用され得る。

本発明の製造方法により得られた芳香族ジホスフエート(1)は、難燃剤として樹脂に添加して成形機で加工する際に、その高い処理温度でガスを発生することなく、耐熱性、耐着色性に優れた高品質な成形品を提供することができる。

本発明の製造方法により得られた芳香族ジホスフエート(1)は、樹脂に添加され、成形されて、所望の成形品を提供することができる。

実施例

[0062] 本発明を以下の実施例および比較例によりさらに具体的に説明するが、これらの実施例により本発明の範囲が限定されるものではない。

[0063] 以下の実施例および比較例では、得られた生成物中の各成分の割合を、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により測定した各成分の面積の百分率(面積%)で表す。GPCの装置および測定条件を以下に示す。

分析装置 : 東ソー株式会社製、型式 : HLC-8020

カラム : 東ソー株式会社製、型式 : TSK GEL G1000HXL (30 cm) 2本

カラム槽温度 : 40℃

溶剤 : テトラヒドロフラン (工業用)

溶剤流量 : 0.8 ml / 分

検出器 : RI (本体内蔵、偏光型示差屈折計)

レンジ : 16

試料溶液注入量 : 100 μl (ループ管)

試料溶液 : 試料約0.05 gをテトラヒドロフラン10 mlに溶解した溶液

データ処理装置 : 東ソー株式会社製、型式 : SC-8010

データ処理条件 : STA 町 TIME 10.0 min

STOP TIME	2 5 . 0 min
WIDTH	1 0
SENSITIVITY	0 . 8
DRIFT	0 . 1
MINIMUM AREA	0 . 0
MINIMUM HEIGHT	0 . 0

[0064] (実施例 1)

1. 第 1 工程

攪拌機、温度計、滴下装置（ロー ト）および塩酸回収装置（水スクラバーを連結したコンデンサー）を備えた 1 リットルの 4 つ口フラスコに、芳香族モノヒドロキシ化合物（II I）として 2 , 6 - キシレノール 2 4 4 g、溶剤としてキシレン 2 0 g および触媒として塩化マグネシウム 1 . 5 g を充填した。得られた混合溶液を攪拌しながら加熱し、混合溶液の温度が 1 2 0 °C に達した時点で、オキシ塩化リン 1 5 3 g を約 2 時間かけて滴下により添加した。添加終了後、混合溶液の温度を 1 8 0 °C まで 2 時間かけて徐々に加熱昇温し、反応させて、発生する塩化水素（塩酸ガス）6 8 g を水スクラバーから回収した。その後、同温度（1 8 0 °C）でフラスコ内の圧力を徐々に 2 0 k P a まで減圧し、1 時間かけて未反応のオキシ塩化リンおよびキシレンを除去し、ジアリールホスホロハリデート（IV）としてジ（2 , 6 - キシリル）ホスホロクロリデートを含む反応混合物 3 2 2 g を得た。また、反応混合物の塩素含有率は 1 0 . 7 重量%であった。

[0065] 2. 第 2 工程

次に、第 1 工程で得られた反応混合物に、芳香族ジヒドロキシ化合物（V）としてレゾルシノール 5 3 . 5 g（ジ（2 , 6 - キシリル）ホスホロクロリデートに対して化学量論的に等量である量）、追加触媒として塩化アルミニウム 4 . 2 g を加えた。得られた混合溶液を攪拌しながら加熱し、混合溶液の温度を 1 8 0 °C まで 2 時間かけて徐々に加熱昇温し、脱塩酸反応を行なった。同温度（1 8 0 °C）で 2 時間反応させ、フラスコ内の圧力を徐々に 2

0 k P a まで減圧し、その減圧下でさらに2時間反応させ、芳香族ジホスフエート (I) の粗製物を得た。

[0066] 3. 後処理工程

得られた粗製物を85℃に加熱し、キシレン90g、35%塩酸水9gおよび水140gを加え、同温度(85℃)で1時間攪拌し、静置後に水相を分離した。

得られた粗製物と溶剤(キシレン)との混合物(粗製物濃度は約80重量%)に、28%水酸化ナトリウム水溶液5gおよび水130gを加えた。得られた混合溶液を85℃で1時間攪拌し、静置後に水相を分離した。

次いで、得られた混合溶液の油相を、液温85℃において水130gで洗浄し、油相430g(芳香族ジホスフエート(I)の濃度は約80重量%)を得た。得られた油相から減圧下でキシレンを除去し、その後温度140℃、圧力6kPaで減圧水蒸気蒸留を行い、芳香族ジホスフエート(I)を含む油状物330gを得た。

[0067] 4. 粉末化工程

回転数表示機能付き攪拌機(新東科学株式会社製、型式:HEIDON TYPE3000 H型)および温度計を備えた1リットルの4つ口フラスコに、芳香族ジホスフエート(I)を含む油状物320gを充填し、低回転(回転数100rpm程度)で攪拌しながら温度60℃まで放冷し、湯浴を用いて同温度(60℃)に保持した。

次いで、結晶核として結晶状の芳香族ジホスフエート(I)を固化対象物(油状物)に対して0.1重量%を添加し、回転数200rpmで攪拌したところ、所要時間8分で油状物が完全に固化した。

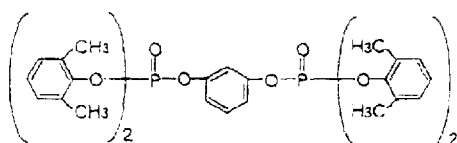
[0068] 得られた固化物320gは白色粉末で、融点98~101℃であった。

また、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により、その組成を測定したところ、化合物(1)で表される芳香族ジホスフエート(I)が96.6面積%、化合物(2)で表されるヒドロキシフェニル基を有するリン化合物(II)が0.7面積%、化合物(7)で表される芳香族モノホスフエート(IV)

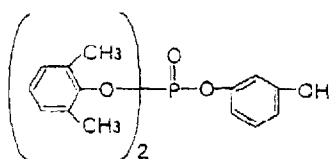
1) が 2.1 面積%、および化合物 (8) で表される芳香族 トリホスフェート (VII) が 0.6 面積%であった (下記構造式参照)。

得られた結果を使用した原料と共に表 1 に示す。

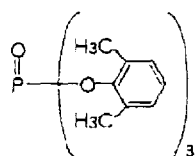
[0069] [化 11]



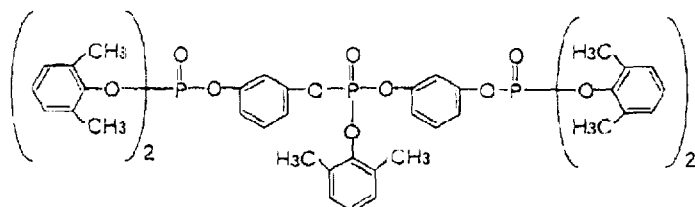
化合物 (1)



化合物 (2)



化合物 (7)



化合物 (8)

[0070] (実施例 2)

反応容器として 20 リットルの 4 つ口フラスコを用い、芳香族モノヒドロキシ化合物 (II I) として 2,6-キシレノール 5856 g、溶剤としてキシレン 480 g、触媒として塩化マグネシウム 36 g、およびオキシ塩化リン 3672 g を用いたこと以外は実施例 1 の第 1 工程と同様にして、ジアリールホスホロハリデート (IV) としてジ (2,6-キシリル) ホスホロクロリデートを含む反応混合物 7741 g を得た。また、反応混合物の塩素含有率は 10.6 重量%であった。

また、芳香族ジヒドロキシ化合物 (V) としてレゾルシノール 1273 g および追加触媒として塩化アルミニウム 101 g を用いたこと以外は実施例

1 の第 2 工程と同様にして、芳香族ジホスフエート (I) の粗製物 8 2 0 0 9 を得た。

[0071] 得られた粗製物に、キシレン 2 1 6 0 g、3 5 % 塩酸水 2 1 6 g、水 3 3 6 0 g、2 8 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 2 0 g および水 3 1 2 0 g を加えたこと、および洗浄水 3 1 2 0 g を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして精製処理を行い、芳香族ジホスフエート (I) を含む油状物 7 9 6 0 g を得た。

また、2 0 リットルの 4 つ口フラスコを用いたこと、および芳香族ジホスフエート (I) を含む油状物 7 9 2 0 g を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして粉末化工程を行い、白色粉末 7 9 2 0 g を得た。

[0072] 得られた白色粉末は、融点 9 8 ~ 1 0 1 °C であった。

G P C により、得られた白色粉末の組成を測定したところ、化合物 (1) で表される芳香族ジホスフエート (I) が 9 6 . 2 面積 %、化合物 (2) で表されるヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (II) が 0 . 8 面積 %、化合物 (7) で表される芳香族モノホスフエート (VI) が 2 . 3 面積 % および化合物 (8) で表される芳香族トリホスフエート (VII) が 0 . 7 面積 % であった。

得られた結果を使用した原料と共に表 1 に示す。

[0073] (実施例 3)

レゾルシノールの代わりにヒドロキノンを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、白色粉末 3 2 0 g を得た。

得られた白色粉末は、融点 1 7 1 ~ 1 7 3 °C であった。

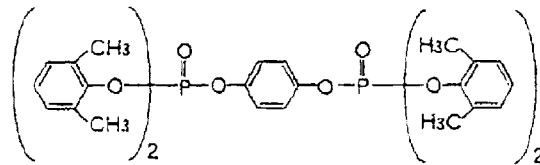
なお、第 1 工程の反応混合物の塩素含有率は 1 0 . 6 重量 % であった。

G P C により、得られた白色粉末の組成を測定したところ、化合物 (3) で表される芳香族ジホスフエート (I) が 9 6 . 6 面積 %、化合物 (4) で表されるヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (II) が 0 . 7 面積 %、化合物 (7) で表される芳香族モノホスフエート (VI) が 2 . 1 面積 % および化合物 (9) で表される芳香族トリホスフエート (VII) が 0 . 6 面積 % で

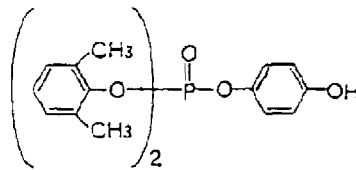
あった (下記構造式参照)。

得られた結果を使用した原料と共に表 1 に示す。

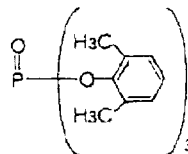
[0074] [化 12]



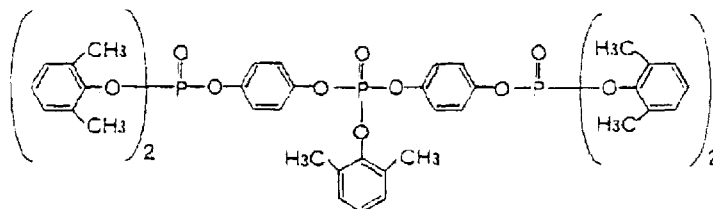
化合物 (3)



化合物 (4)



化合物 (7)



化合物 (9)

[0075] (実施例 4)

レゾルシノールの代わりにハイドロキノンを用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、白色粉末 7920 g を得た。

得られた白色粉末は、融点 171 ~ 173 °C であった。

なお、第 1 工程の反応混合物の塩素含有率は 10.6 重量% であった。

GPC により、得られた白色粉末の組成を測定したところ、化合物 (3) で表される芳香族ジホスフェート (I) が 96.4 面積%、化合物 (4) で表されるヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (II) が 0.7 面積%、化合物 (7) で表される芳香族モノホスフェート (VI) が 2.2 面積% およ

び化合物 (9) で表される芳香族 トリホスフエート (VII) が 0.7 面積 % であった。

得られた結果を使用した原料と共に表 1 に示す。

[0076] (実施例 5)

レゾルシノールの代わりに 4,4'-ビフェノール 90 g を用い、キシレンの代わりにジクロルベンゼンを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、白色粉末 354 g を得た。

得られた白色粉末は、融点 187 ~ 189 °C であった。

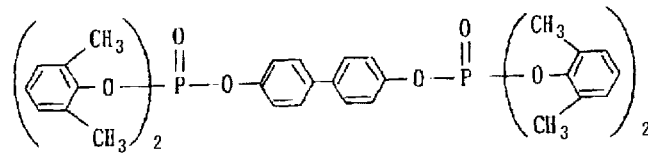
なお、第 1 工程の反応混合物の塩素含有率は 10.4 重量 % であった。

GPC により、得られた白色粉末の組成を測定したところ、化合物 (5) で表される芳香族ジホスフエート (I) が 96.6 面積 %、化合物 (6) で表されるヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (II) が 0.7 面積 %、化合物 (7) で表される芳香族モノホスフエート (VI) が 2.1 面積 % および化合物 (10) で表される芳香族トリホスフエート (VII) が 0.6 面積 % であった (下記構造式参照)。

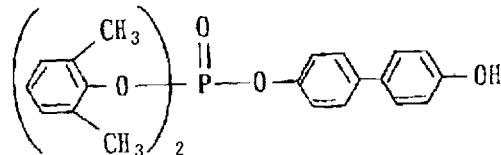
得られた結果を使用した原料と共に表 1 に示す。

[0077]

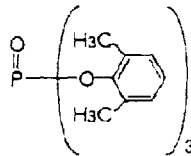
[化13]



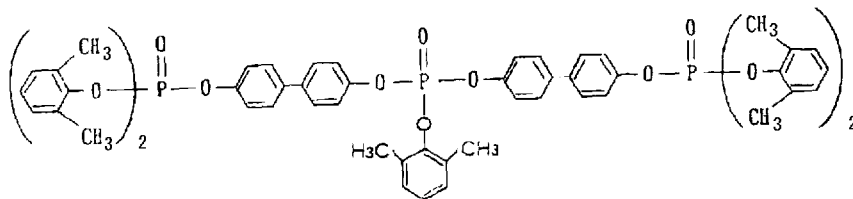
化合物 (5)



化合物 (6)



化合物 (7)



化合物 (III)

[0078] (実施例 6)

レゾルシノールの代わりに 4,4'-ビフェノール 2150 g を使い、キシレンの代わりにジクロロベンゼンを用いたこと以外は実施例 2 と同様にし、白色粉末 8800 g を得た。

得られた白色粉末は、融点 187 ~ 189 °C であった。

なお、第 1 工程の反応混合物の塩素含有率は 10.4 重量% であった。

GPC により、得られた白色粉末の組成を測定したところ、化合物 (5) で表される芳香族ジホスフェート (I) が 96.2 面積%、化合物 (6) で表されるヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (II) が 0.7 面積%、化合物 (7) で表される芳香族モノホスフェート (VI) が 2.4 面積% および化合物 (10) で表される芳香族トリホスフェート (VII) が 0.7 面積% であった。

得られた結果を使用した原料と共に表 1 に示す。

[0079] (比較例 1)

芳香族ジヒドロキシ化合物 (V) としてレゾルシノール 55 g (芳香族モノヒドロキシ化合物 (II I) としての 2, 6-キシレノールのモル数に対して 4 分の 1 モル量) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、白色粉末 322 g を得た。

得られた白色粉末は、融点 98 ~ 101 °C であった。

なお、第 1 工程の反応混合物の塩素含有率は 10.7 重量% であった。

GPC により、得られた白色粉末の組成を測定したところ、化合物 (1) で表される芳香族ジホスフェート (I) が 96.6 面積%、化合物 (2) で表されるヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (II) が 1.2 面積%、化合物 (7) で表される芳香族モノホスフェート (VI) が 1.8 面積% および化合物 (8) で表される芳香族トリホスフェート (VII) が 0.4 面積% であった。

得られた結果を使用した原料と共に表 1 に示す。

[0080] (比較例 2)

芳香族ジヒドロキシ化合物 (V) としてレゾルシノール 1320 g (芳香族モノヒドロキシ化合物 (II I) としての 2, 6-キシレノールのモル数に対して 4 分の 1 モル量) を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、白色粉末 8000 g を得た。

得られた白色粉末は、融点 98 ~ 101 °C であった。

なお、第 1 工程の反応混合物の塩素含有率は 10.6 重量% であった。

GPC により、得られた白色粉末の組成を測定したところ、化合物 (1) で表される芳香族ジホスフェート (I) が 95.0 面積%、化合物 (2) で表されるヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (II) が 2.5 面積%、化合物 (7) で表される芳香族モノホスフェート (VI) が 2.0 面積% および化合物 (8) で表される芳香族トリホスフェート (VII) が 0.5 面積% であった。

得られた結果を使用した原料と共に表 1 に示す。

[0081] (比較例 3)

芳香族ジヒドロキシ化合物 (V) としてヒドロキノン 55 g (芳香族モノヒドロキシ化合物 (II I) としての 2, 6-キシレノールのモル数に対して 4 分の 1 モル量) を用いたこと以外は実施例 3 と同様にして、白色粉末 322 g を得た。

得られた白色粉末は、融点 171 ~ 173 °C であった。

なお、第 1 工程の反応混合物の塩素含有率は 10.6 重量% であった。

GPC により、得られた白色粉末の組成を測定したところ、化合物 (3) で表される芳香族ジホスフェート (I) が 96.3 面積%、化合物 (4) で表されるヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (II) が 1.5 面積%、化合物 (7) で表される芳香族モノホスフェート (VI) が 1.8 面積% および化合物 (9) で表される芳香族トリホスフェート (VII) が 0.4 面積% であった。

得られた結果を使用した原料と共に表 1 に示す。

[0082] (比較例 4)

芳香族ジヒドロキシ化合物 (V) として 4, 4'-ビフェノール 93 g (芳香族モノヒドロキシ化合物 (II I) としての 2, 6-キシレノールのモル数に対して 4 分の 1 モル量) を用いたこと以外は実施例 5 と同様にして、白色粉末 357 g を得た。

得られた白色粉末は、融点 187 ~ 189 °C であった。

なお、第 1 工程の反応混合物の塩素含有率は 10.4 重量% であった。

GPC により、得られた白色粉末の組成を測定したところ、化合物 (5) で表される芳香族ジホスフェート (I) が 96.4 面積%、化合物 (6) で表されるヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (II) が 1.2 面積%、化合物 (7) で表される芳香族モノホスフェート (VI) が 2.0 面積%、および化合物 (10) で表される芳香族トリホスフェート (VII) が 0.4 面積% であった。

得られた結果を使用した原料と共に表 1 に示す。

[0083] [表 1]

	芳香族 モノヒドロキシ 化合物 (g)	芳香族 ジヒドロキシ 化合物 (g)	芳香族 ジホスフェート (g)	組成 (GPC 面積%)		
				芳香族 ジホスフェート	ヒドロキシエニル基 を有する 化合物	芳香族 モノホスフェート
実施例 1	2,6-キシルノール 244	キシル塩化リン 153	レゾルノール 53.5	化合物(1) 96.6	化合物(2) 0.7	化合物(8) 0.6
実施例 2	2,6-キシルノール 5856	キシル塩化リン 3672	レゾルノール 1273	化合物(1) 96.2	化合物(2) 0.8	化合物(8) 0.7
実施例 3	2,6-キシルノール 244	キシル塩化リン 153	4,4'-ビフェノール 53.5	化合物(3) 96.6	化合物(4) 0.7	化合物(9) 0.6
実施例 4	2,6-キシルノール 5856	キシル塩化リン 3672	4,4'-ビフェノール 1273	化合物(3) 96.4	化合物(4) 0.7	化合物(9) 0.7
実施例 5	2,6-キシルノール 244	キシル塩化リン 153	4,4'-ビフェノール 90	化合物(5) 96.6	化合物(6) 0.7	化合物(10) 0.6
実施例 6	2,6-キシルノール 5856	キシル塩化リン 3672	4,4'-ビフェノール 2150	化合物(5) 96.2	化合物(6) 0.7	化合物(10) 0.7
比較例 1	2,6-キシルノール 244	キシル塩化リン 153	レゾルノール 55	化合物(1) 96.6	化合物(2) 1.2	化合物(8) 0.4
比較例 2	2,6-キシルノール 5856	キシル塩化リン 3672	レゾルノール 1320	化合物(1) 95.0	化合物(2) 2.5	化合物(8) 0.5
比較例 3	2,6-キシルノール 244	キシル塩化リン 153	4,4'-ビフェノール 55	化合物(3) 96.3	化合物(4) 1.5	化合物(9) 0.4
比較例 4	2,6-キシルノール 244	キシル塩化リン 153	4,4'-ビフェノール 93	化合物(5) 96.4	化合物(6) 1.2	化合物(10) 0.4

[0084] 表 1 の結果から、第 1 工程において生成されたジアリールホスホ口ハリデート (IV) のすべてを縮合型リン酸エステル、すなわち芳香族ジホスフェート

ト (I) とするのに必要な理論量、すなわちジアリールホスホロハリデート (IV) に対して化学量論的に等量の芳香族ジヒドロキシ化合物 (V) を第 2 工程において使用することにより、ヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (II) の生成を抑制できることがわかる。

[0085] また、反応スケールを大きくした場合でも、第 2 工程における芳香族ジヒドロキシ化合物 (V) の使用量を調整することにより、ヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (II) の生成を抑制できることがわかる (例えば、実施例 1 と 2 との対比)。

一方、第 2 工程における芳香族ジヒドロキシ化合物 (V) の使用量を調整しない場合には、反応スケールを大きくすると、ヒドロキシフェニル基を有するリン化合物 (II) の生成量が増加する傾向にあることがわかる (例えば、比較例 1 と 2 との対比)。

[0086] 本発明の製造方法により得られた芳香族ジホスフェート (I) の応用例を、実施例および比較例の形式で参考のために以下に示す。

(実施例 7 ~ 15)

樹脂として、変性 PPE 樹脂 (日本ジーイープラスチックス社製、商品名 : ノリル 731)、PC/ABS アロイ樹脂 (ダイセルポリマー株式会社製、商品名 : ノバロイ S-1500) および ABS 樹脂 (ダイセルポリマー株式会社製、商品名 : セビアン V-500)、添加剤にドリップ防止剤としてフッ素樹脂 (三井デュボンフロロケミカル株式会社製、商品名 : テフロン (登録商標) 6-J) を用いた。

表 2 ~ 4 に示す配合をミキサーで混合後、250 ~ 300℃に保持した押出機を通してコンパウンディングペレットを得た。得られたペレットを射出成形機にいれ、250 ~ 300℃で成形し、試験片を得た。

[0087] 下記の方法で、得られた試験片について、難燃性、アイゾット衝撃強度、樹脂流れ性 (メルトフローレート)、荷重たわみ温度および引張強さを測定した。

また、下記の耐久性試験として、恒温恒湿器または耐候光試験機で処理し

た後の試験片について、アイゾット衝撃強度およびメルトフローレー トを測定した。

得られた結果を樹脂組成物の配合と共に表 2 ～ 4 に示す。

[0088] (1) 難燃性 (垂直燃焼性)

試験方法 : U L _ 9 4 に準拠 (5 検体の平均消炎時間)

試験片 : 厚さ 1 . 6 m m

評価 : 規定によるランク V _ 0 、 V — 1 および V — 2

(2) アイゾット衝撃強度

試験方法 : A S T M D - 2 5 6 に準拠

試験片 : 厚さ 3 . 2 m m

単位 : J / ' m

[0089] (3) メルトフローレー ト (樹脂流れ性)

試験方法 : J I S K 7 2 1 0 、操作 A に準拠

温度 : 変性 P P E 樹脂 2 7 5 ° C 、 P C / A B S アロイ樹脂 2 3 0 ° C 、 A B S 樹脂 2 0 0 ° C

荷重 : 変性 P P E 樹脂 2 . 1 6 k g 、 P C / A B S アロイ樹脂 5 k g 、 A B S 樹脂 5 k g

単位 : g / 1 0 分 (min)

熱と荷重により、樹脂や難燃剤の分子結合が切れて分子量が低下すると、樹脂組成物の流動性が大きくなるので、これを測定することにより、樹脂組成物の安定性の目安とすることができる。

[0090] (4) 荷重たわみ温度

試験方法 : A S T M D - 6 4 8 に準拠

試験片 : 厚さ 6 . 4 m m

荷重 : 曲げ応力 1 . 8 M P a

単位 : ° C

(5) 曲げ強さ

試験方法 : A S T M D - 7 9 0 に準拠

試験片 : 厚さ 6 . 4 m m

単位 : M P a

[0091] 耐久性試験は次の試験機を用いて行った。

(6) 恒温恒湿器

試験機 : タバイエスペック株式会社製、商品名 : プラチナスレインボー P
R - 1 G

試験槽温度 : 8 0 ℃

試験槽湿度 : 8 0 % R H

6 時間および 2 4 時間処理した試験片について、それぞれアイゾット衝撃強度およびメルトフローレートを測定した。表 2 ~ 4 中、それぞれレインボー - 6 H R 処理後およびレインボー 2 4 H R 処理後と記載し、初期値に対する割合を維持率 (%) として付記する。

[0092] (7) 耐候光試験機

試験機 : スガ試験機株式会社製、商品名 : デューパネルウエザーメーター
D P W L - 5

試験槽温度 : 6 0 ℃

照射波長 : ピーク波長 3 1 3 n m (紫外線蛍光ランプ)

照射強度 : 2 . 0 m W / c m 2

1 0 0 時間処理した試験片について、アイゾット衝撃強度を測定した。表 2 ~ 4 中、デューパネル 1 0 0 H R 処理後と記載し、初期値に対する割合を維持率 (%) として付記する。

[0093] (比較例 5 ~ 1 3)

表 2 ~ 4 に示した配合を用いて、実施例 7 ~ 1 5 と同様にして試験片を得、物性を測定した。

得られた結果を表 2 ~ 4 に示す。

[0094]

[表2]

	m-PPE (重量部)	難燃剤 (重量部)	難燃剤 (重量部)	難燃性 (UL-94)	アイ外衝撃強度 (J/m)		Melt FLOW Rate(g/10min)		荷重たわみ 温度(°C)	曲げ強さ (MPa)
					初期	レインボ－ 6HR処理後	初期	レインボ－ 24HR処理後		
実施例 7	100 実施例 1 の化合物	15	V-0	100	71 維持率 71%	30 維持率 30%	11.3	14.1 維持率 80%	100	78
実施例 8	100 実施例 3 の化合物	15	V-0	102	75 維持率 74%	34 維持率 33%	11.8	14.6 維持率 81%	105	76
実施例 9	100 実施例 5 の化合物	18	V-0	105	77 維持率 73%	35 維持率 33%	12.1	14.6 維持率 83%	103	75
比較例 5	100 比較例 1 の化合物	15	V-0	90 初期強度 90%	32 維持率 36%	23 維持率 26%	13.1	22 維持率 60%	102	77
比較例 6	100 比較例 3 の化合物	15	V-0	94 初期強度 92%	35 維持率 37%	24 維持率 25%	12.7	20.5 維持率 62%	104	77
比較例 7	100 比較例 4 の化合物	18	V-0	96 初期強度 91%	37 維持率 39%	27 維持率 28%	13.5	20J 維持率 65%	102	75

表3]

	PC/ABS (重量部)	難燃剤 (重量部)	難燃剤 (重量部)	添加剤 (重量部)	難燃性 (UL-94)	アイソツク衝撃強度 (J/m)			Melt Flow Rate (g/10min)		荷重たわみ 温度 (°C)	曲げ強さ (MPa)
						初期	レインボー 6HR 処理後	フェニハネル 100HR 処理後	初期	レインボー 24HR 処理後		
実施例 10	100	実施例 1 の化合物	18	0.4	V-0	551	342 維持率 62%	130 維持率 23%	16.3	20.7 維持率 79%	85	79
実施例 11	100	実施例 3 の化合物	18	0.4	v-o	540	351 維持率 65%	134 維持率 25%	16.6	20 維持率 83%	89	79~
実施例 12	100	実施例 5 の化合物	20	0.4	V-0	545	376 維持率 69%	136 維持率 25%	16.5	19.4 維持率 85%	94	77
比較例 8	100	比較例 1 の化合物	18	0.4	V-0	471	138 維持率 85%	83 維持率 18%	17.8	32 維持率 56%	84	80
比較例 9	100	比較例 3 の化合物	18	0.4	V-0	475	152 維持率 88%	76 維持率 16%	17.9	30.5 維持率 59%	88	78 -
比較例 10	100	比較例 4 の化合物	20	0.4	v-o	469	188 維持率 86%	89 維持率 19%	17.8	27.3 維持率 65%	94	78 -

[表4]

	ABS (重量部)	難燃剤 (重量部)	難燃剤 (重量部)	難燃性 (UL-94)	アイゾット衝撃強度 (J/m)		Melt Flow Rate (g/10min)		荷重たわみ 温度(°C)	曲げ強さ (MPa)
					初期	レインボー 6HR処理後	初期	レインボー 24HR処理後		
実施例 13	100	実施例 1 の化合物	10	V-2	166	108 維持率 65%	5.2	6.5 維持率 80%	78	66
実施例 14	100	実施例 3 の化合物	10	V-2	170	120 維持率 71%	5.3	6.2 維持率 85%	79	65
実施例 15	100	実施例 5 の化合物	12	V-2	168	114 維持率 68%	5.1	6.4 維持率 80%	82	67
比較例 11	100	比較例 1 の化合物	10	V-2	149	52 維持率 35%	5.6	9.3 維持率 60%	77	67
比較例 12	100	比較例 3 の化合物	10	V-2	144	53 維持率 37%	5.5	9.8 維持率 56%	80	69
比較例 13	100	比較例 4 の化合物	12	V-2	146	54 維持率 37%	5.5	8.8 維持率 63%	83	69

[0097] 表 2 ~ 4 の結果から、本発明の芳香族ジホスフエート (I) を含有する難燃性樹脂組成物の成形体 (実施例 7 ~ 15) とそれを含有しない難燃性樹脂組成物の成形体 (比較例 5 ~ 13) とは、難燃性、荷重たわみ温度および曲げ強さの大差はなく、メルトフローレー トの初期値の大差はなく、差はあっても微差であることがわかる。しかしながら、アイゾット衝撃強度の初期値は、前者の方が大きいことがわかる。

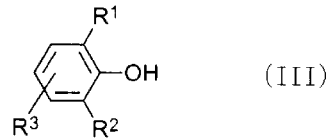
一方、耐久性試験後のアイゾット衝撃強度およびメルトフローレー トについては、両者の差は非常に大きく、その差は歴然としており、前者が耐久性試験前の物性の低下を抑制し、優れていることがわかる。

すなわち、本発明の芳香族ジホスフエート (I) を含有する難燃性樹脂組成物の成形体は、アイゾット衝撃強度およびメルトフローレー トに優れ、特に温度および湿度への耐久性に優れることがわかる。

請求の範囲

[請求項 1] 第 1 工程 : 下記一般式 (II I)

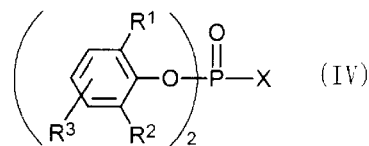
[化 1]



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して炭素数 1～5 のアルキル基であり、 R^3 は水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基である)

で表されるオルト位に立体障害基を有する芳香族モノヒドロキシ化合物とオキシハロゲン化リンとをルイス酸触媒の存在下に反応させて、次いで減圧下で未反応のオキシハロゲン化リンを除去して、下記一般式 (IV)

[化 2]

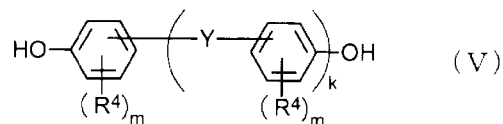


(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記一般式 (II I) と同義であり、 X はハロゲン原子である)

で表されるジアリールホスホハリデートを得る工程、

第 2 工程 : 前記工程で得られた反応生成物と、該反応生成物に含まれるハロゲン 1 モルに対して 0.5 モルの下記一般式 (V)

[化 3]

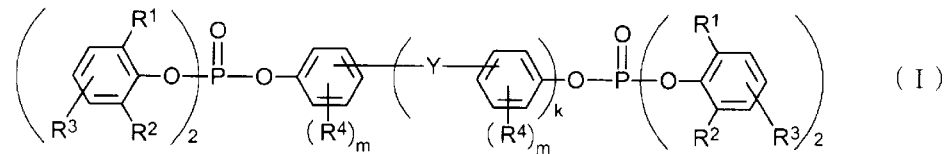


(式中、 R^4 は水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基であり、 Y は結合手、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ または $-\text{N}=\text{N}-$ 基であり、 k は 0 または 1 であり、 m は

0 ~ 4 の整数である)

で表される芳香族ジヒドロキシ化合物とをルイス酸触媒の存在下に反応させて、下記一般式 (I)

[化4]



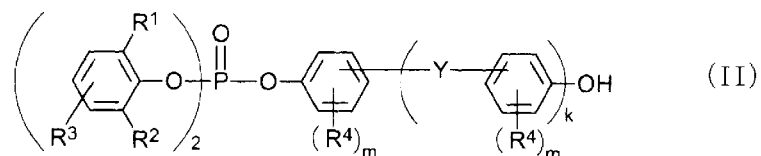
(式中、R₁、R₂およびR₃は前記一般式 (II I) と同義であり、R₄、Y、k および m は前記一般式 (V) と同義である)

で表される芳香族ジホスフェートを得る工程を含む芳香族ジホスフェートの製造方法。

[請求項2]

前記芳香族ジホスフェートが、副生成物として、ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) 測定で1面積%以下の下記一般式 (II)

[化5]



(式中、R₁、R₂およびR₃は前記一般式 (II I) と同義であり、R₄、Y、k および m は前記一般式 (V) と同義である)

で表されるヒドロキシフェニル基を有するリン化合物を含む請求項1に記載の芳香族ジホスフェートの製造方法。

[請求項3]

前記芳香族ジホスフェートが、GPC測定で95面積%以上である請求項1に記載の芳香族ジホスフェートの製造方法。

[請求項4]

前記一般式 (II) のヒドロキシフェニル基を有するリン化合物が、GPC測定で0.01~0.9面積%の範囲である請求項1に記載の芳香族ジホスフェートの製造方法。

[請求項5]

前記一般式 (II I) の芳香族モノヒドロキシ化合物が2,6-キシ

レノールであり、前記一般式 (V) の芳香族ジヒドロキシ化合物がハイドロキノン、レゾルシノールまたは 4, 4' - ビフェノールである請求項 1 に記載の芳香族ジホスフェートの製造方法。

[請求項6]

前記一般式 (I) の芳香族ジホスフェートと前記一般式 (II) のヒドロキシフェニル基を有するリン化合物が、テトラキス (2, 6 - ジメチルフェニル) - m - フェニレンビスホスフェートとビス (2, 6 - ジメチルフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルホスフェート ; テトラキス (2, 6 - ジメチルフェニル) - p - フェニレンビスホスフェートとビス (2, 6 - ジメチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルホスフェート ; またはテトラキス (2, 6 - ジメチルフェニル) - 4, 4' - ジフェニレンビスホスフェートとビス (2, 6 - ジメチルフェニル) - 4' - ヒドロキシフェニル - 4 - フェニルホスフェートの組み合わせである請求項 1 に記載の芳香族ジホスフェートの製造方法。

[請求項7]

前記一般式 (I) の芳香族ジホスフェートと前記一般式 (II) のヒドロキシフェニル基を有するリン化合物が、テトラキス (2, 6 - ジメチルフェニル) - m - フェニレンビスホスフェートとビス (2, 6 - ジメチルフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルホスフェート ; またはテトラキス (2, 6 - ジメチルフェニル) - 4, 4' - ジフェニレンビスホスフェートとビス (2, 6 - ジメチルフェニル) - 4' - ヒドロキシフェニル - 4 - フェニルホスフェートの組み合わせである請求項 6 に記載の芳香族ジホスフェートの製造方法。

[請求項8]

前記第 1 工程において、触媒がオキシハロゲン化リンに対して 0.1 ~ 3.0 重量 % の塩化マグネシウムであり、オキシハロゲン化リンが一般式 (II I) の芳香族モノヒドロキシ化合物 1 モルに対して 0.5 モルであり、反応が減圧下、50 ~ 250 °C で行われる請求項 1 に記載の芳香族ジホスフェートの製造方法。

[請求項9]

前記第 2 工程において、触媒が第 1 工程で使用されたオキシハロゲ

ン化リンに対して0.1～5.0重量%の塩化アルミニウムであり、反応が減圧下、50～250℃で行われる請求項1に記載の芳香族ジホスフェートの製造方法。

[請求項10] 前記第1工程で得られた反応混合物を、第2工程の前に、30kPa以下の減圧により未反応のオキシハロゲン化リンを除去する工程をさらに含む請求項1に記載の芳香族ジホスフェートの製造方法。

[請求項11] 前記第2工程で得られた一般式(1)の芳香族ジホスフェートが油状物であるとき、前記芳香族ジホスフェートの融点より5～100℃低い温度で、前記油状物に応力付加を行って粉末化する工程をさらに含む請求項1に記載の芳香族ジホスフェートの製造方法。

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C 0 7 F 9 / 1 2 (2 0 0 6 . 0 1) i , B 0 U 2 7 / 1 2 5 (2 0 0 6 . 0 1) i , B 0 U 2 7 / 1 3 8 (2 0 0 6 . 0 1) i , C 0 7 F 9 / 1 4 (2 0 0 6 . 0 1) i , C 0 7 B 6 1 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C 0 7 F 9 / 1 2 , B 0 1 J 2 7 / 1 2 5 , B 0 1 J 2 7 / 1 3 8 , C 0 7 F 9 / 1 4 , C 0 7 B 6 1 / 0 0

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	J P 5 - 1 0 7 9 A (Daihachi Chemi cal I ndu s t r y Co . , Ltd .) , 0 8 January 1 9 9 3 (0 8 . 0 1 . 1 9 9 3) , claims ; paragraph s [0 0 1 ⁴] t o [0 0 3 2] ; example s 1 t o 7 & J P 8 - 2 7 7 3 4 4 A & E P 5 0 9 5 0 6 A 2 & D E 6 9 2 2 0 5 3 2 C & D E 6 9 2 2 0 5 3 2 T	1-11
Y	J P 2 0 0 1 - 1 5 1 7 8 7 A (A s a h i Denka Co . , Ltd .) , 0 5 June 2 0 0 1 (0 5 . 0 6 . 2 0 0 1) , example s (F a m i l y : none)	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

0 6 Septembe r , 2 0 1 1 (0 6 . 0 9 . 1 1)

Date of mailing of the international search report

1 3 Septembe r , 2 0 1 1 (1 3 . 0 9 . 1 1)

Name and mailing address of the ISA/

Japan e s e Patent O f f i c e

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/064147

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2002/100868 A1 (Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.), 19 December 2002 (19.12.2002), examples & JP 4040022 B2 & US 2004/0254390 A1 & EP 1403272 A1 & DE 60211695 D & DE 60211695 T & TW 228509 B & CN 1512997 A	1-11
Y A	JP 9-87290 A (Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.), 31 March 1997 (31.03.1997), claims; paragraphs [0004], [0037]; examples & US 5679824 A & EP 764650 A2 & DE 69620325 D & DE 69620325 T & CN 1147517 A	11 1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07F9/12 (2006. 01) i , B01J27/125 (2006. 01) i , B01J27/138 (2006. 01) i , C07F9/14 (2006. 01) i ,
C07B61/00 (2006. 01) n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07F9/12, B01J27/125, B01J27/138, C07F9/14, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1 9 2 2 -
日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2
日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 -
日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
年

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 5-1079 A (大八化学工業株式会社) 1993. 01. 08 , 特許請求の範囲、 段落 【0 0 1 4】 ~ 【0 0 3 2】、実施例 1 ~ 7 & JP 8-277344 A & EP 509506 A2 & DE 69220532 C & DE 69220532 T	1-11
Y	JP 2001-151787 A (旭電化工業株式会社) 2001. 06. 05, 実施例 (フ ァミリーなし)	1-11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

IA 「特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの」
IE 「国際出願 日前の出願または特許であるが、国際出願 日以後に公表されたもの」
I 「優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)」
IΘ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
IP 「国際出願 日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

It 「国際出願 日又は優先 日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの」
「X」 「特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの」
Y 「特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの」
I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

0 6 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

水島 英一郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

3 9 6 8

C (続 き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	wo 2002/100868 AI (大八化学工業株式会社) 2002. 12. 19, 実施例 & JP 4040022 B2 & US 2004/0254390 AI & EP 1403272 AI & DE 60211695 D & DE 60211695 T & TW 228509 B & CN 1512997 A	1-11
Y A	JP 9-87290 A (大八化学工業株式会社) 1997. 03. 31, 特許請求の範囲、段落 【 0 0 4 】、【 0 0 3 7 】、実施例 & US 5679824 A & EP 764650 A2 & DE 69620325 D & DE 69620325 T & CN 1147517 A	11 1-10