(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4410447号
(P4410447)

(45)発行日　平成22年2月3日(2010.2.3)　(24)登録日　平成21年11月20日(2009.11.20)

(51)Int.Cl.		F I	
C07C 37/86	(2006.01)	C07C	37/86
C07C 37/72	(2006.01)	C07C	37/72
C07C 37/74	(2006.01)	C07C	37/74
C07C 37/62	(2006.01)	C07C	37/62
C07C 39/367	(2006.01)	C07C	39/367

請求項の数 5　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願2001-546620 (P2001-546620)
(86)(22)出願日　平成11年12月20日 (1999.12.20)
(65)公表番号　特表2003-518050 (P2003-518050A)
(43)公表日　平成15年6月3日 (2003.6.3)
(86)国際出願番号　PCT/IN1999/000073
(87)国際公開番号　WO2001/046106
(87)国際公開日　平成13年6月28日 (2001.6.28)
審査請求日　平成15年3月3日 (2003.3.3)

前置審査

(73)特許権者　502222393
ソラリス　ケムテック　インダストリーズ　リミテッド
インド国、１１０００１　ニューデリー、１２４　ジャンパス、ターパル　ハウス
(74)代理人　110000947
特許業務法人あーく特許事務所
(72)発明者　シャンタラム　ナラヤン　ナーイク
インド国　カルナタカ　カルワール５８１　３６４　ピーオービナガ　ビルトケミカルズリミテッド

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高純度４，４’－イソプロピリジン－ビス－（２，６ジブロモフェノール）組成物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

高純度４，４’－イソプロピリジン－ビス－（２，６－ジブロモフェノール）組成物の製造方法であって、

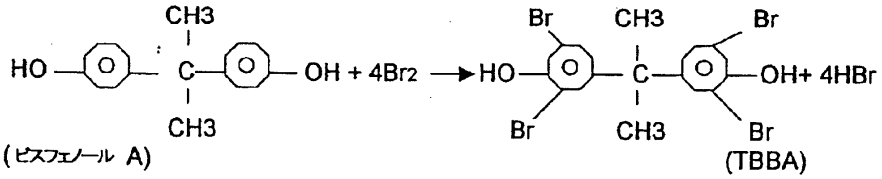
「水非混和性」極性溶媒中、過酸化水素の存在下で、ビスフェノールＡ１モルを臭素２．１モルと反応させ；反応後に反応生成物を熟成し；還元剤であるメタ重亜硫酸ナトリウムによって過剰の臭素を除去し；ビスフェノールＡ１モルに対して３５～１００ｐｐｍのアニオン界面活性剤を添加攪拌し、水層を分離後、

アルカリ金属水酸化物、炭酸塩およびこれらの組み合わせから選択されるアルカリによる処理、還元剤であるメタ重亜硫酸ナトリウムによる処理、脱イオン水による処理を、それぞれ別に連続して行って、有機層をｐＨ２～４で、７５℃～９０℃で洗浄し；有機層中の溶媒の７０～８０％を部分的に蒸留し；生成物を含有する媒体を５～１０℃に冷却し；粗生成物を濾過し；還元剤であるメタ重亜硫酸ナトリウムおよび脱イオン水を添加して煮沸した後、アルカリ金属水酸化物、炭酸塩およびこれらの組み合わせから選択されるアルカリを添加して、粗生成物をｐＨ５．５～６で処理し；生成物を濾過し；生成物を脱イオン水で洗浄し、そして、乾燥して、最終的に高純度４，４’－イソプロピリジン－ビス－（２，６－ジブロモフェノール）を高収率で得る；ことを特徴とする４，４’－イソプロピリジン－ビス－（２，６－ジ－ブロモフェノール）組成物の製造方法。

【請求項２】

溶媒がモノクロロベンゼンである、請求項１記載の方法。

【請求項３】
使用する過酸化水素が１０～５０％ｗ／ｗの濃度を有する、請求項１記載の方法。
【請求項４】
界面活性剤が、ビスフェノールＡ１モルにつき５０～１００ｐｐｍの濃度の、スルホ琥珀酸ジオクチルエステルのナトリウム塩、ナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸から選択される、請求項１記載の方法。
【請求項５】
回収した溶媒を再使用する、請求項１記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
発明の分野
本発明は、テトラブロモビスフェノールＡ（ＴＢＢＡ）とも称される、高純度４，４’－イソプロピリジン－ビス－（２，６ジブロモフェノール）組成物、およびそのような高純度テトラブロモビスフェノールＡ（ＴＢＢＡ）組成物の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
背景技術
４，４’－イソプロピリジン－ビス－（２，６－ジブロモフェノール）（ＴＢＢＡと略す）の化学名を有するテトラブロモビスフェノールＡ（ＴＢＢＡ）は、特に下記のような広範な工業用途を有する特殊化学品である：
・電子封入コンパウンド、印刷回路板、家庭用品および電子用品用の外被部品に使用されるエポキシ樹脂の製造用の反応性難燃剤；
・オクタブロモジフェリルオキシドの代替として使用される、ＡＢＳにおける添加難燃剤；
・ポリカーボネートおよび不飽和ポリエステル樹脂用の添加剤；
・ＰＢＴおよびポリエステル熱可塑性エラストマーに使用されるフェノキシ末端ＴＢＢＡの原料；
・不飽和および飽和ポリエステル並びにＤａｃｒｏｎ－９００ファイバーの製造に使用されるＴＢＢＡ－ビス（ヒドロキシエチルエーテル）誘導体の原料；
・Ｖ－２－ＰＰ給水管に使用されるＴＢＢＡ－ビス（ジブロモプロピルエーテル）。
【０００３】
これらの用途において、使用するＴＢＢＡは、純粋であり、反応副生物を含有せず、極めて少ないイオン性不純物、良好な色特性を有しなければならない。いくつかの製造用途において、特定の粒径分布および安息角を有する流動性（ｆｒｅｅｆｌｏｗｉｎｇ）粉末または結晶であるＴＢＢＡを使用するのが有利である。
【０００４】
ＴＢＢＡの製造に関する先行技術は、適切な最終用途に最も望ましい純度および特性を有するＴＢＢＡを得ることに焦点を当てている。
【０００５】
先行技術
ＴＢＢＡの一般的な製造方法は、下記の反応によるビスフェノールＡの臭素化に基づく。
【０００６】
【化１】



少量の不十分な臭素化ビスフェノール成分もまた、その反応において生成し得る。生成したＨＢｒを回収して、コスト最適化のためにその臭素を臭素化に使用し、また、ＨＢｒから生じる副生物およびイオン性不純物による最終生成物の汚染を減少させるのが好ましい。「高収率」で「高純度」ＴＢＢＡを得る場合に、いくつかの問題が存在する。

【０００７】

米国特許第３５４６３０２号（１９７０）は、０．２～２０部の水、および１容量の、ＣＨ２Ｃｌ２のような非反応性「水非混和性」液体有機溶媒からなる２相溶媒系を使用している。臭素化は、ＴＢＢＡを漸次分離しながら、還流条件下で６時間行われる。単離したＴＢＢＡは１８１～３℃の融点を有する。この方法は、ＨＢｒを再使用するために回収することに関していくつかの問題があり、結果的に高価な原料の損失につながっている。

ドイツ特許第２２２７４３９号（１９７２）は、反応媒体中に過酸化水素の水溶液を導入することによって、ＨＢｒの再使用に関する欠点を克服しようとしている。反応媒体中でのＨＢｒのＢｒ２への系内変換のために、塩素、臭素のようないくつかの他の酸化剤を提案している。しかし、これは、ジ、トリおよびテトラ臭素化生成物を含む粗生成物の収率が低い（７５～９５％）という問題を有する。母液の繰返使用は、収率を増加しうるが、製造規模の操作において、工程を煩雑かつ不適切なものにする。

【０００８】

日本特許第７９５５５３８号（１９７９）は、１００ｐｐｍより多い界面活性剤を添加して、反応の終わりに得られるエマルジョンから臭素化生成物を分離するという問題に取り組んでいる。収率は、８９．３％～９５．２％の範囲にとどまっており、生成物の品質は不充分であった。別の日本特許第７９１１９４５２号（１９７８）は、ＴＢＢＡを水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、次いで、塩酸を添加して、生成物を再沈殿させることによって、ＴＢＢＡを精製しようとした。しかし、最終生成物は、最終生成物のＡＰＨＡ（色）が３０より下にならないという色の問題を有していた。

【０００９】

イスラエル特許第ＩＬ６４６１０号（１９８５）は、実質的に「水非混和性」有機溶媒成分および過酸化水素を含む水性成分の存在下で、１００ｐｐｍ以下の界面活性剤を組み込むことによって、ビスフェノールＡを臭素と反応させるＴＢＢＡの製造方法を記述した。ＴＢＢＡ生成物の分離で生じた母液は、反応系に再循環される。最終生成物は、９９．５％（ガスクロマトグラフィーによる）であり、９５％の収率であった。しかし、この特許は、最終用途を決めるのに重要な、最終生成物の色特性（ＡＰＨＡ）およびイオン性不純物レベルについてコメントしていない。

【００１０】

米国特許第５２３７１１２号（１９９３）は、鉱酸で酸性化した過酸化水素（生成した全てのＨＢｒをＢｒ２に変換するのに必要な量より少ない量）の存在下で、不活性溶媒中、ビスフェノールＡを臭素化することを含む、以前の方法の実質的な改良を概説している。反応が終了した際に、反応塊（ｒｅａｃｔｉｏｎｍａｓｓ）を煮沸し、水相および非水相を分離する。非水相中のＨＢｒ副生物（ＴＢＢＡとの副生物）を分離し、亜硫酸アルカリ水溶液で洗浄し、脱イオン水で濯ぐ。最終生成物を３０秒間～１時間熱処理する。最終生成物は＜２０ｐｐｍのイオン性不純物を含有することを主張している。しかし、この特許は、量に関する収率の値を「開示せずに」、高収率であると主張している。最終生成物の色（ＡＰＨＡ）または特質に関する品質についてもまた開示されていない。この米国特許は、最終生成物の特別な加熱処理によってイオン性不純物を減少させることを強調している。

【００１１】
ヨーロッパ特許出願第ＥＰ３７２１５４号（１９９３）は、アルコールを使用してＴＢＢＡを結晶化して、１５０～５００ミクロンの範囲の大きい粒径の単結晶を得ることを開示している。しかし、記述されている方法は、工業生産において実用的な問題を有する。
先の日付のＥＰ０５７２１５４Ａ１もまた、１５０～５００μｍの平均粒径、高品質の多面形状、減少した不純物および優れた粉末特性を有する単結晶テトラブロモビスフェノールＡ、並びにその製造方法を開示している。
【００１２】
ＥＰ０４２４６９５Ａに対応する先の日付の米国特許第５０６８４６３号から、ＴＢＢＡのさらに別の製造方法もまた知られており、当該特許は、溶解したテトラブロモ－４，４－アルキリデンデフェノールを含有する有機相を、好ましくは５０～９０℃で、亜硫酸アルカリ水溶液で洗浄することを提案している。
【００１３】
従って、ＴＢＢＡのいくつかの製造方法が使用できるようになり、また、当該分野において長期にわたって知られているが、９９．９％のＨＰＬＣ純度、１０ｐｐｍ未満のイオン性臭化物、３５°未満の安息角を有するＴＢＢＡは現在もまだ得られない。さらに、上記で議論した、当該分野で現在使用できるＴＢＢＡの製造方法は、複雑かつ高コストであることもわかっている。従って、上記の理由から、高収率および高純度のＴＢＢＡの製造方法が現在もなお工業的に必要とされている。
【００１４】
【発明が解決しようとする課題】
発明の目的
本発明の目的は、高純度ＴＢＢＡ組成物の製造方法を提供することである。
【００１７】
本発明の別の目的は、上記のような高純度のＴＢＢＡ組成物を生じ、それと同時に、簡単なＴＢＢＡ組成物の製造方法に向けられている。
【００１８】
さらなる目的は、９５％より高い収率での高純度ＴＢＢＡ組成物の製造方法を提供することに向けられている。
【００１９】
【課題を解決するための手段】
発明の要旨
従って、本発明は、高純度４，４’－イソプロピリジン－ビス－（２，６－ジブロモフェノール）組成物の製造方法であって、「水非混和性」極性溶媒中、過酸化水素の存在下で、ビスフェノールＡ１モルを臭素２．１モルと反応させ；反応後に反応生成物を熟成し；還元剤であるメタ重亜硫酸ナトリウムによって過剰の臭素を除去し；ビスフェノールＡ１モルに対して３５～１００ｐｐｍのアニオン界面活性剤を添加攪拌し、水層を分離後、アルカリ金属水酸化物、炭酸塩およびこれらの組み合わせから選択されるアルカリによる処理、還元剤であるメタ重亜硫酸ナトリウムによる処理、脱イオン水による処理を、それぞれ別に連続して行って、有機層をｐＨ２～４で、７５℃～９０℃で洗浄し；有機層中の溶媒の７０～８０％を部分的に蒸留し；生成物を含有する媒体を５～１０℃に冷却し；粗生成物を濾過し；還元剤であるメタ重亜硫酸ナトリウムおよび脱イオン水を添加して煮沸した後、アルカリ金属水酸化物、炭酸塩およびこれらの組み合わせから選択されるアルカリを添加して、粗生成物をｐＨ５．５～６で処理し；生成物を濾過し；生成物を脱イオン水で洗浄し、そして、乾燥して、最終的に高純度４，４’－イソプロピリジン－ビス－（２，６－ジブロモフェノール）を高収率で得る；ことを特徴とする４，４’－イソプロピリジン－ビス－（２，６－ジ－ブロモフェノール）組成物の製造方法に関する。
【００２１】
当該方法によって、広範な工業用途に最も適した、収率（～９６．５％）、純度（ＨＰＬＣにより９９．９％）、融点１８３℃、イオン性臭化物＜１０ｐｐｍ、２０％アルカリ

溶液の色＜１００ＨＵ、粒径２５０～２８０ミクロンの流動性（ｆｒｅｅｆｌｏｗｉｎｇ）ＴＢＢＡ組成物を得る。

【００２２】

【発明の実施の形態】

詳細な記述

本発明の方法は、下記の工程を含む：

ビスフェノールＡを、水非混和性「非極性」および水に添加し；

この混合物に過酸化水素を添加し；

ビスフェノールＡを四臭素化するのに充分な特定範囲の温度および時間で、適切な量の臭素を反応混合物に添加し；

反応混合物を熟成し；

反応の終わりに、メタ重亜硫酸ナトリウムを使用して過剰の臭素を分解し；

生成物（非水相）を、アニオン界面活性剤、アルカリ、メタ重亜硫酸ナトリウムおよび脱イオン水の組合せを使用して洗浄し；

大部分の溶媒を留去し；

濃縮生成物層を冷却し、次いで、粗生成物を濾過し；

粗生成物を、水、メタ重亜硫酸ナトリウムおよびアルカリで煮沸し；

生成物を濾過し、ケークを脱イオン水で洗浄し；

生成物を乾燥する。

【００２３】

本発明に使用される溶媒は、水に低溶解性の広範な非極性溶媒から選択してもよいが、これらの選択された溶媒は、簡単かつ迅速な相分離を実証するものでなければならない。ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化芳香族炭化水素および芳香族炭化水素、クロロベンゼンまたは二塩化エチレンが好ましい。ビスフェノールＡ１モルにつき、５～１０モルの溶媒が好ましい。過酸化水素の濃度は、１０～５０％ｗ／ｗであってもよい。

【００２４】

原則として、どんな界面活性剤も、有機層と水層の相分離を容易にするのに使用することができるが、アニオン界面活性剤が相分離および溶媒回収の促進に好適である。ビスフェノールＡ１モルにつき３５～１００ｐｐｍの界面活性剤が、要求される目的に適している。意外にも、生成物ＴＢＢＡおよび副生物Ｂｒを含有する有機層の洗浄は、脱イオン水、アルカリおよびメタ重亜硫酸ナトリウムの組合せを使用して、７５～９０℃で、洗浄工程中、ｐＨを２～４に維持することによって、最良に行われることを、発明者らは見い出した。使用するアルカリは、アルカリ金属水酸化物、炭酸塩またはそれらの組合せであってもよい。ＴＢＢＡを含有する洗浄された有機層を、５～１０℃で冷却して、ＴＢＢＡの結晶を得てもよい。しかし、有機層中の溶媒の７０～８０％を蒸留し、濃縮有機層を冷却した場合、粗ＴＢＢＡの収率は顕著に増加する。ＴＢＢＡ結晶中に捕捉されるかまたは埋め込まれたイオン性臭化物は、３０～４０ＰＰＭである。本発明の別の重要な発見は、極めて高い純度のＴＢＢＡを得る方法である。粗ＴＢＢＡ（イオン性臭化物は３０～４０ＰＰＭのままである）を、脱イオン水、メタ重亜硫酸ナトリウムおよびアルカリを使用して、ｐＨ５．５～６．０で煮沸し、さらに、回収したＴＢＢＡを脱イオン水で洗浄し、次いで、７０℃で通常の乾燥した場合、＜１０ＰＰＭのイオン性不純物を含有する最終生成物が得られる。高温での加熱、または界面活性剤等での洗浄は必要でない。本発明における処理はまた、良好な色および本質的（ｔｅｘｔｕｒａｌ）特性を有する生成物を高収率で得ることを確実にする。

【００２５】

【実施例】

本発明の方法を実施例によって説明するが、これらに制限されない。

【００２６】

実施例－１

４，４－イソプロピリジンビス－（２，６－ジブロモフェノール）組成物の製造：

モノクロロベンゼン（４８０ｍｌ）、１モルのビスフェノール－Ａ、１００ｍｌの水および２．１モルの３０％ｗ／ｗ過酸化水素を、撹拌装置、臭素添加装置およびサーモウェルを備えた２リットルの３ッ口フラスコに入れた。反応塊（ｒｅａｃｔｉｏｎｍａｓｓ）を勢いよく撹拌し、２．１モルの臭素を撹拌溶液に添加した。反応熱を氷浴を用いて除去し、反応混合物の温度を２５℃未満に維持した。臭素を添加した後、反応混合物を４５℃で２．０時間維持し、そして、過剰の臭素を１３０－ｇｐｌのメタ重亜硫酸ナトリウム２００ｍｌを用いて分解した。この反応塊に、０．０３５ｇｍの直鎖アルキルベンゼンスルホン酸を添加し、１０分間撹拌し、撹拌を停止した。水層を分離し、５００ｍｌの水、１ｇのメタ重亜硫酸ナトリウムを使用し、また、水性洗液のｐＨを２～４に調整するために２５０ｇｐｌのソーダ灰溶液を使用して、有機層を洗浄した。洗浄をさらに３回繰り返し、２００ｍｌの水を添加して３６５．０ｍｌのモノクロロベンゼンを反応混合物から留去し、反応塊を５℃に冷却し、粗生成物を濾過し、そして、５００ｍｌのＤＭ水で洗浄した。このようにして得た粗生成物は３２ＰＰＭのイオン性臭化物を有しており、これを５００ｍｌのＤＭ水および３．０ｇのメタ重亜硫酸ナトリウムで煮沸し、そして、２５０ｇｐｌのソーダ灰溶液を使用してｐＨを５．５～６．０に調整した。最後に、生成物を濾過し、２５０ｍｌのＤＭ水で洗浄し、そして、７０℃で乾燥した。

【００２７】

乾燥生成物の重量は５２５ｇで、９６．５％の収率に相当する。生成物の分析は下記の通りである：

１．融点：１８３℃
２．純度（ＨＰＬＣ）：９９．９％
３．イオン化可能な臭化物：０８ｐｐｍ
４．２０％ＭｅＯＨ溶液のＡＰＨＡ：６．０
５．１０％シェリー（ｓｈｅｒｒｙ）のｐＨ：６．５５
６．２０％アルカリ溶液の色：＜１００ＨＵ
７．２０％メタノール溶液の濁度：３．０ＮＴＵ
８．平均粒径（９０％）：２７５ミクロン
９．安息角：３５°

実施例－２

手順は実施例１と同様であったが、留去したモノクロロベンゼンは３６５ｍｌではなく３５０ｍｌであった。
乾燥生成物の重量は５２５ｇで、９６．５％の収率に相当する。

【００２８】

生成物の分析は、下記の特性を示した：

１．融点：１８３℃
２．純度（ＨＰＬＣ）：９９．９％
３．イオン化可能な臭化物：＜１０ｐｐｍ
４．２０％ＭｅＯＨ溶液のＡＰＨＡ：５．０ＨＵ
５．１０％シェリー（ｓｈｅｒｒｙ）のｐＨ：６．１２
６．２０％アルカリ溶液の色：＜１００ＨＵ
７．２０％メタノール溶液の濁度：２．４ＮＴＵ
８．平均粒径（９０％）：２７０ミクロン
９．安息角：３５°

【００２９】

【発明の効果】

本発明の方法により、複雑かつ高コストになることなく、高純度４，４’－イソプロピリジン－ビス－（２，６－ジブロモフェノール）組成物を提供することができる。

【００３４】

これらの特性は、工業的規模の操作において生成物を容易に利用可能（ｃｈａｒｇｅａｂｌｅ）とし、色および汚染を有さない最終生成物を生じる。本発明の方法によって得ら

れる生成物は、本明細書に概説する全ての最終用途に効果的に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　ダルマ　ラトナカール　ラムダス　ナーイク
インド国　カルナタカ　カルワール５８１３６４　ピーオービナガ　ビルトケミカルズリミテッド
(72)発明者　エム　マドゥフスダン　ラオ
インド国　カルナタカ　カルワール５８１３６４　ピーオービナガ　ビルトケミカルズリミテッド

審査官　松澤　優子

(56)参考文献　特開昭５２－０８９６５９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０３３７００（ＪＰ，Ａ）
特開昭４９－０５４３０１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－３１６７４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０３２７５７（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３３４３３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１９３７３９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－０５５５３８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－００３１３９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－１１９４２５（ＪＰ，Ａ）
特開昭４９－１１０６５３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C　37/86
C07C　37/62
C07C　37/72
C07C　37/74
C07C　39/367