

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6031511号
(P6031511)

(45) 発行日 平成28年11月24日(2016.11.24)

(24) 登録日 平成28年10月28日(2016.10.28)

(51) Int.Cl.	F I
C07F 9/24 (2006.01)	C07F 9/24 C S P F
C07F 9/59 (2006.01)	C07F 9/24 G
C09K 21/12 (2006.01)	C07F 9/59
C08K 5/5399 (2006.01)	C09K 21/12
C08L 101/00 (2006.01)	C08K 5/5399

請求項の数 5 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-507414 (P2014-507414)
 (86) (22) 出願日 平成25年3月22日 (2013. 3. 22)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/001951
 (87) 国際公開番号 W02013/145669
 (87) 国際公開日 平成25年10月3日 (2013. 10. 3)
 審査請求日 平成27年8月10日 (2015. 8. 10)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-78732 (P2012-78732)
 (32) 優先日 平成24年3月30日 (2012. 3. 30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-264153 (P2012-264153)
 (32) 優先日 平成24年12月3日 (2012. 12. 3)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 591180358
 東ソー・エフテック株式会社
 山口県周南市開成町4988番地
 (74) 代理人 100087398
 弁理士 水野 勝文
 (74) 代理人 100067541
 弁理士 岸田 正行
 (74) 代理人 100103506
 弁理士 高野 弘晋
 (74) 代理人 100160886
 弁理士 久松 洋輔
 (72) 発明者 三村 英之
 山口県周南市開成町4988番地 東ソー
 ・エフテック株式会社内

最終頁に続く

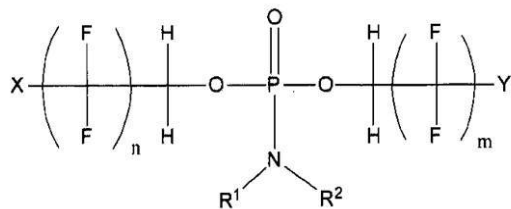
(54) 【発明の名称】 含フッ素リン酸エステルアミド、それを含有する難燃性樹脂、難燃性液体及び有機合成用難燃性溶媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)

【化1】



(1)

10

(式中、R¹、R²は、同一または非同ーであり、少なくとも一方の窒素原子結合炭素が2級炭素または3級炭素である。且つR¹、R²は、炭素数1~20の、分岐または直鎖、あるいは互いに結合して5~8員環を形成しているアルキル基である。但し、R¹及びR²は、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基及びフッ素原子からなる群から選ばれる置換基を有していてもよい。X、Yは同一または非同ーであり、水素原子またはフッ素原子を表す。n、mは1~6の整数を表す。)

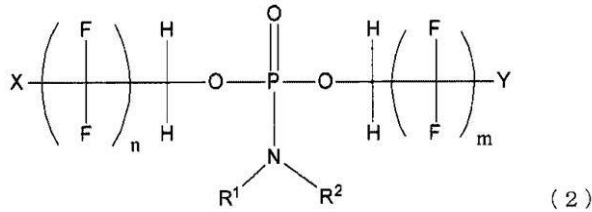
で表される含フッ素リン酸エステルアミド。

20

【請求項 2】

下記一般式(2)

【化 2】



10

(式中、 R^1 、 R^2 は、同一または非同ーであり、いずれも窒素原子結合炭素が2級炭素または3級炭素である。且つ R^1 、 R^2 は、炭素数3~20の、分岐、あるいは互いに結合して5~8員環を形成しているアルキル基である。また、 R^1 及び R^2 は、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基及びフッ素原子からなる群から選ばれる置換基を有していてもよい。 X 、 Y は同一または非同ーであり、水素原子またはフッ素原子を表す。 n 、 m は1~6の整数を表す。)

で表される請求項1に記載の含フッ素リン酸エステルアミド。

20

【請求項 3】

請求項1または2に記載の含フッ素リン酸エステルアミドを含有することを特徴とする難燃性樹脂。

【請求項 4】

請求項1または2に記載の含フッ素リン酸エステルアミドを含有することを特徴とする難燃性液体。

【請求項 5】

請求項1または2に記載の含フッ素リン酸エステルアミドまたは請求項4に記載の難燃性液体からなる有機合成用難燃性溶媒。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含フッ素リン酸エステルアミドに関する。より詳しくは、樹脂用難燃剤、可燃性液体用の難燃剤、有機合成用難燃性溶媒、二次電池電解液用の難燃性溶媒、難燃性作動油、難燃性潤滑剤、難燃性抽出溶媒及び難燃性洗浄剤等の用途で有用な加水分解耐性に優れた含フッ素リン酸エステルアミド、それを含有する難燃性樹脂、難燃性液体及び有機合成用難燃性溶媒に関する。

【背景技術】

【0002】

リン酸エステル及びリン酸エステルアミド等のリン酸エステル類は、リン原子に由来した卓越した難燃性、自己消火性を有することから、各種樹脂の難燃剤として広く利用されている(例えば、特許文献1~3)。

【0003】

難燃化に関する用途が多様化する中、リン酸エステル類に対しても、より高度な性能が求められている。即ち、被添加体の物性、機能への影響を少なくするために、より少ない添加量で難燃効果を発現することや、高温条件においても変質しにくい化学的、熱的安定性を有すること等が求められている。

【0004】

特に、リン酸エステル類は、化学的安定性の面において加水分解を受けやすいことが課

50

題である。リン酸エステル類が加水分解を受けた場合、難燃性が低下あるいは消失したり、リン酸様の酸性を呈するため被添加体の性能や耐久性に影響を及ぼす場合があり問題となる。こうした問題に対し、各種構造のリン酸エステル類が提案され（特許文献4、5等）、加水分解耐性が改善されてきている。しかしながら、依然、少ない添加量で難燃効果を発現させるための難燃性向上の課題は残されている。

【0005】

また、リン酸エステル類の中でも常温で液体の性状を呈する比較的分子量の化合物の場合は、樹脂難燃剤のみならず、リチウムイオン二次電池電解液用の難燃剤（特許文献6）、作動油（特許文献7）、抽出溶媒（特許文献8）及び有機合成用溶媒（特許文献9）等の様々な用途で利用されている。このようなリン酸エステル類として、リン酸トリメチルやリン酸トリブチル等が用いられているが、これらは加水分解に対する耐性も十分でない上、引火点を有する可燃性物質であり難燃効果も十分でない。

10

【0006】

一方、エステル側鎖にフッ素原子を有するリン酸エステル類は、リン原子とフッ素原子の相乗効果による高度な難燃性を有しており、より少量の添加で難燃効果を示すことが知られている（非特許文献1）。また、含フッ素リン酸エステル類は、酸化に対して優れた耐性を示す特徴も有しており、特に高度な安全性と耐酸化性が求められるリチウムイオン二次電池電解液用の難燃剤を中心として検討が行われている（非特許文献1、特許文献10）。

【0007】

しかしながら、含フッ素リン酸エステル類は、電子吸引性のフッ素原子の影響により加水分解耐性としてはむしろ弱い。また、加水分解生成物であるリン酸ジエステルが強酸性を示すため（非特許文献2）、これが触媒となって加水分解が加速され易い。従って、樹脂の難燃剤とした際には難燃性の持続の課題があり、抽出溶媒や有機合成用溶媒とした際も使用条件が限定される課題がある。また、二次電池電解液の用途においても各部材から持ち込まれる水分の影響は無視できず、加水分解によるリン酸ジエステルの生成は電池性能に悪影響を及ぼす。

20

【0008】

含フッ素リン酸エステル類の中で、分子中にP-N結合を有する含フッ素リン酸エステルアミドについても知られている（非特許文献3、特許文献11）。この含フッ素リン酸エステルアミドは、加水分解によるP-N結合切断時にアミンが生成するためリン酸ジエステルが中和される。従って、前述の酸触媒作用の影響は軽減され、改善された加水分解耐性を有することが予想される。なお、含フッ素リン酸エステルアミドのアミド部位置換基としては、無置換または直鎖アルキル基のものが報告されている。

30

【0009】

また、引火点を有さず、且つ加水分解による劣化が実質的にない化合物として、パーフルオロヘキサン、パーフルオロアルキルエーテル、パーフルオロアルキルアミン等のパーフルオロアルキル化合物が知られている。これらは低い蒸発潜熱を利用して、主に工業部
品洗浄プロセスの水切り剤として用いられている。しかしこれらパーフルオロアルキル化合物は、各種有機化合物との相溶性は十分でないため、樹脂用難燃剤、有機合成用溶媒、
二次電池電解液用難燃剤あるいは抽出溶媒等の広範な用途で使用することは困難である。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0010】****【特許文献1】**特開昭54-19919号公報**【特許文献2】**特開平11-181428号公報**【特許文献3】**特開2001-139823号公報**【特許文献4】**特開昭57-207642号公報**【特許文献5】**WO01/4204号公報**【特許文献6】**特開2002-203597号公報

50

【特許文献 7】特表 2008-519146 号公報
 【特許文献 8】特開 2001-192746 号公報
 【特許文献 9】特開 2009-102576 号公報
 【特許文献 10】特開平 8-88023 号公報
 【特許文献 11】特開 2011-141974 号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献 1】J. Electrochemical Society, 150, A161-169 (2003)

【非特許文献 2】Seriya Khimicheskaya, 1491-1497 (1982)

【非特許文献 3】J. Fluorine Chemistry, 113, 111-122 (2002)

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

前述のように、リン酸エステル類は、難燃性向上と加水分解耐性の課題を有しており、含フッ素リン酸エステルアミドは、これら課題を解決できる可能性を有している。ところが、前記先行文献において示された含フッ素リン酸エステルアミドについて、本発明者が加水分解耐性を検討したところ、未だ十分でないことが判明した。

【0013】

本発明はこれらの課題に鑑みてなされたものである。即ち、少量の添加で難燃効果を示す等の高度な難燃性を有し、且つ、十分な加水分解耐性を有する含フッ素リン酸エステルアミドを提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、先の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定構造を有する含フッ素リン酸エステルアミドが、少量の添加で難燃効果を示し、且つ、非常に優れた加水分解耐性を有することを見出し本発明を完成させたものである。即ち、本発明は下記の要旨に係わるものである。

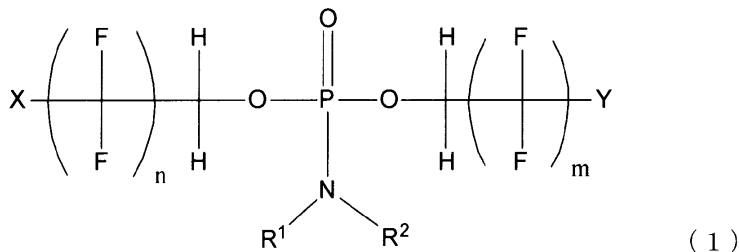
【0015】

1. 下記一般式(1)

【0016】

30

【化1】



40

【0017】

(式中、 R^1 、 R^2 は、同一または非同ーであり、少なくとも一方の窒素原子結合炭素が2級炭素または3級炭素である炭素数1~20の分岐または直鎖のアルキル基を表す。但し、 R^1 及び R^2 は、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基及びフッ素原子からなる群から選ばれる置換基を有していてもよい。また、 R^1 と R^2 は互いに結合して5~8員環の環状構造をなしていてもよい。X、Yは同一または非同ーであり、水素原子またはフッ素原子を表す。n、mは1~6の整数を表す。)

で表される含フッ素リン酸エステルアミド。

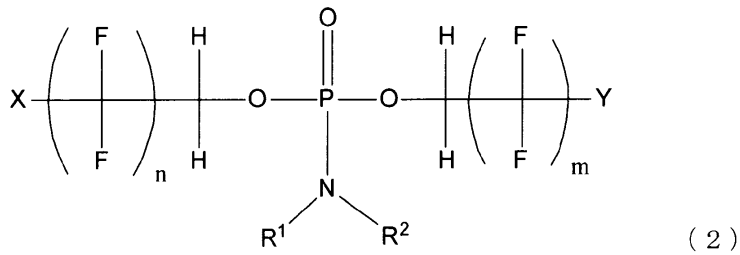
【0018】

50

2. 下記一般式(2)

【0019】

【化2】



10

【0020】

(式中、 R^1 、 R^2 は、同一または非同ーであり、いずれも窒素原子結合炭素が2級炭素または3級炭素である炭素数3~20の分岐アルキル基を表す。また、 R^1 及び R^2 は、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基及びフッ素原子からなる群から選ばれる置換基を有していてもよい。また、 R^1 と R^2 は互いに結合して5~8員環の環状構造をなしていてもよい。X、Yは同一または非同ーであり、水素原子またはフッ素原子を表す。n、mは1~6の整数を表す。)

20

で表される1項記載の含フッ素リン酸エステルアミド。

【0021】

3. 前記一般式(1)及び/又は前記一般式(2)で表される含フッ素リン酸エステルアミドを含有することを特徴とする難燃性樹脂。

【0022】

4. 前記一般式(1)及び/又は前記一般式(2)で表される含フッ素リン酸エステルアミドを含有することを特徴とする難燃性液体。

【0023】

5. 前記一般式(1)及び/又は前記一般式(2)で表される含フッ素リン酸エステルアミドまたは4項に記載の難燃性液体からなる有機合成用難燃性溶媒。

30

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、少量の添加で難燃効果を示すなど優れた難燃性を有し、且つ、非常に優れた加水分解耐性を有する含フッ素リン酸エステルアミドが提供される。これを樹脂に含有させることにより、少量の添加でしかも長期に渡り難燃効果を持続可能な樹脂が得られる。また、本発明により提供される特定構造の含フッ素リン酸エステルアミドは、優れた難燃性と加水分解耐性に加え、液体状態の温度幅が広く、比較的高い誘電率を有し、有機化合物との相溶性が良好である等の特徴を有するため、含フッ素リン酸エステルアミド単独による、または含フッ素リン酸エステルアミドが可燃性液体に配合された難燃性液体が提供され、有機合成用難燃性溶媒や二次電池用の難燃性電解液等の多様な用途で利用できる。

40

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明の含フッ素リン酸エステルアミドは、前記一般式(1)で表される。即ち、アミド部位において、窒素原子が少なくとも一つ2級または3級炭素と結合した分岐構造のアルキル基を有していることを特徴とする。本来含フッ素リン酸エステル類は、フッ素原子の電子吸引性の影響により、加水分解に対して十分な耐性を有していないことが予想されるが、本発明のアミド部位に分岐構造を有する含フッ素リン酸エステルアミドは、加水分解に対して著しく向上した耐性を有する。その驚くべき顕著な効果の要因は明確ではないが、おそらくは上記構造に由来した電子的効果と立体的効果の相乗効果によるものと推察

50

される。

【0026】

一般式(1)において、 R^1 、 R^2 の例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、 n -アミル基、*t*-アミル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、 n -オクチル基、シクロオクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -オクタデシル基、 n -エイコシル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-アミノエチル基、2-(メチルアミノ)エチル基、2-(ジメチルアミノ)エチル基、2-(エチルアミノ)エチル基、2-(ジエチルアミノ)エチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2-メトキシ-1-メチルエチル基、2-エトキシ-1-メチルエチル基、2-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、2-アミノ-1-メチルエチル基、2-(メチルアミノ)-1-メチルエチル基、2-(ジメチルアミノ)-1-メチルエチル基、2-(エチルアミノ)-1-メチルエチル基、2-(ジエチルアミノ)-1-メチルエチル基、2-メトキシ-1,1-ジメチルエチル基、2-エトキシ-1,1-ジメチルエチル基、2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル基、2-アミノ-1,1-ジメチルエチル基、2-(メチルアミノ)-1,1-ジメチルエチル基、2-(ジメチルアミノ)-1,1-ジメチルエチル基、2-(エチルアミノ)-1,1-ジメチルエチル基、2-(ジエチルアミノ)-1,1-ジメチルエチル基等を挙げることができる。

10

【0027】

一般式(1)において、 X 、 Y は同一または非同ーであり、水素原子またはフッ素原子を表し、 n 、 m は1~6の整数を表す。一般式(1)で表される含フッ素リン酸エステルアミドの例として、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピルメチルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピルエチルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル n -プロピルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)ジイソプロピルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル n -ブチルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル n -アミルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル n -ヘキシルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピルシクロヘキシルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル n -オクチルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピルシクロオクチルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル n -デシルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル n -ドデシルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル n -テトラデシルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル n -ヘキサデシルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル n -オクタデシルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル n -エイコシルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル-2-メトキシエチルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル-2-エトキシエチルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル-2-ヒドロキシエチルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル-2-アミノエチルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル-2-(メチルアミノ)エチルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル-2-(ジメチルアミノ)エチルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル-2-(エチルアミノ)エチルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル-2-(ジエチルアミノ)エチルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -イソプロピル-2,2,2-トリフルオロエチルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) N -(2-メトキシ-1-メチルエチル)メチルアミド、リン酸ビス(2,2,

20

30

40

50

2 - トリフルオロエチル) N - (2 - メトキシ - 1 - メチルエチル) イソプロピルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - (2 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル) メチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - (2 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル) イソプロピルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - (2 - アミノ - 1 - メチルエチル) メチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - (2 - アミノ - 1 - メチルエチル) イソプロピルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - [2 - (メチルアミノ) - 1 - メチルエチル]メチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - [2 - (メチルアミノ) - 1 - メチルエチル]イソプロピルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - [2 - (ジメチルアミノ) - 1 - メチルエチル]メチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - [2 - (ジメチルアミノ) - 1 - メチルエチル]イソプロピルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - s e c - ブチルメチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - s e c - ブチルエチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - s e c - ブチル n - プロピルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - s e c - ブチルイソプロピルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - s e c - ブチル n - ブチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) ジ s e c - ブチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - s e c - ブチル t - ブチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - t - ブチルメチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - t - ブチルエチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - t - ブチル n - プロピルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - t - ブチルイソプロピルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - t - ブチル n - ブチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) ジ t - ブチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - t - アミルメチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) N - t - アミルイソプロピルアミド、リン酸ビス(2 , 2 - ジフルオロエチル) N - イソプロピルメチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 - ジフルオロエチル) ジイソプロピルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピル) N - イソプロピルメチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピル) ジイソプロピルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロピル) N - イソプロピルメチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロピル) ジイソプロピルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 - オクタフルオロペンチル) N - イソプロピルメチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 - オクタフルオロペンチル) ジイソプロピルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 - ドデカフルオロヘプチル) N - イソプロピルメチルアミド、リン酸ビス(2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 - ドデカフルオロヘプチル) ジイソプロピルアミド、リン酸 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピル 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル N - イソプロピルメチルアミド、リン酸 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピル 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル ジイソプロピルアミド等を挙げることができる。

【 0 0 2 8 】

なお、 R^1 と R^2 が互いに結合して 4 ~ 8 員環の環状構造をなしている含フッ素リン酸エステルアミドの例として、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) 2 - メチルピロリジド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) 2 , 5 - ジメチルピロリジド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) 2 - メチルピペリジド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) 2 - エチルピペリジド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) 2 , 2 - ジメチルピペリジド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) 2 , 6 - ジメチルピペリジド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) 2 , 2 , 6 - トリメチルピペリジド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジド、リン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエ

10

20

30

40

50

チル) 2 - メチルモルホリド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) 2, 6 - ジメチルモルホリド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) 2, 2, 6, 6 - テトラメチルモルホリド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) 2 - メチルピペラジド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) 2, 6 - ジメチルピペラジド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペラジド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) N' - メチル - 2 - メチルピペラジド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) N' - メチル - 2, 6 - ジメチルピペラジド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) N' - メチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペラジド、リン酸ビス(2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル) 2 - メチルピペリジド、リン酸ビス(2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル) 2 - メチルピペリジド、リン酸ビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチル) 2 - メチルピペリジド、リン酸ビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7 - ドデカフルオロヘプチル) 2 - メチルピペリジド、リン酸ビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7 - ドデカフルオロヘプチル) 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジド、リン酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル 2, 2, 2 - トリフルオロエチル 2 - メチルピペリジド等を挙げることができる。

【0029】

また、本発明の含フッ素リン酸エステルアミドのうち、前記一般式(2)で示されるようにアミド窒素原子が、2個の2級または3級炭素と結合している場合、更に向上した加水分解耐性を有する。このような一般式(2)で表される含フッ素リン酸エステルアミドの例としては、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)ジイソプロピルアミド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)N - イソプロピルシクロヘキシルアミド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)N - イソプロピルシクロオクチルアミド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)N - (2 - メトキシ - 1 - メチルエチル)イソプロピルアミド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)N - (2 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル)イソプロピルアミド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)N - (2 - アミノ - 1 - メチルエチル)イソプロピルアミド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)N - [2 - (メチルアミノ) - 1 - メチルエチル]イソプロピルアミド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)N - [2 - (ジメチルアミノ) - 1 - メチルエチル]イソプロピルアミド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)N - sec - ブチルイソプロピルアミド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)N - sec - ブチルアミド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)N - sec - ブチル t - ブチルアミド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)N - t - ブチルイソプロピルアミド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)N - t - アミルイソプロピルアミド、リン酸ビス(2, 2 - ジフルオロエチル)ジイソプロピルアミド、リン酸ビス(2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル)ジイソプロピルアミド、リン酸ビス(2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル)ジイソプロピルアミド、リン酸ビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチル)ジイソプロピルアミド、リン酸ビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7 - ドデカフルオロヘプチル)ジイソプロピルアミド、リン酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル 2, 2, 2 - トリフルオロエチル ジイソプロピルアミド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) 2, 6 - ジメチルピロリジド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) 2, 6 - ジメチルピペリジド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) 2, 2, 6, 6 - トリメチルピペリジド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) 2, 6 - ジメチルモルホリド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) 2, 2, 6, 6 - テトラメチルモルホリド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) 2, 6 - ジメチルピペラジド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペラジド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) N' - メチ

10

20

30

40

50

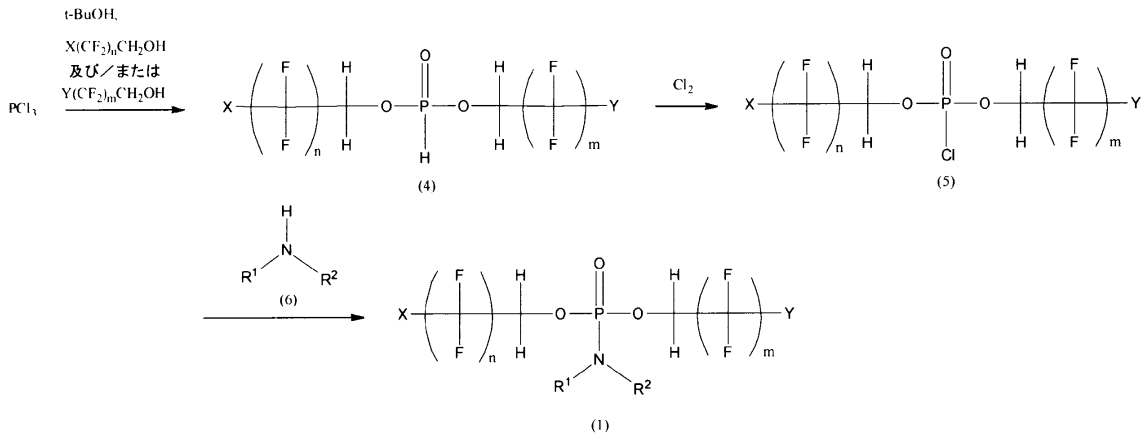
ル - 2, 6 - ジメチルピペラジド、リン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル) N' - メチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペラジド、リン酸ビス(2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル) 2, 6 - ジメチルピペリジド、リン酸ビス(2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル) 2, 6 - ジメチルピペリジド、リン酸ビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチル) 2, 6 - ジメチルピペリジド、リン酸ビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7 - ドデカフルオロヘプチル) 2, 6 - ジメチルピペリジド、リン酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル 2, 2, 2 - トリフルオロエチル 2, 6 - ジメチルピペリジド等を挙げることができる。

【0030】

本発明の一般式(1)または(2)で表される含フッ素リン酸エステルアミドは、非特許文献3等に示される方法に従い合成することができる。即ち、スキーム(3)に示すように、三塩化リンと含フッ素アルコールから誘導される含フッ素クロロホスファート(5)と2級アミン(6)を反応させることにより合成することができる。

【0031】

【化3】



(3)

【0032】

得られた含フッ素リン酸エステルアミドは、粗生成物をそのまま難燃用途に使用することもできるが、公知の抽出法、蒸留法あるいは再結晶法等により精製することができ、不純物として存在する水分、リン酸、リン酸縮合物、塩化物、原料アミン、原料アルコール及び中間体含フッ素クロロホスファート等の含量を低減化、あるいは実質的に不含とすることができる。

【0033】

次に本発明の含フッ素リン酸エステルアミドの利用法について説明する。本発明の含フッ素リン酸エステルアミドは、引火点を有さないなど優れた難燃性を有し、中性条件のみならず、酸性またはアルカリ性条件においても安定であるなど非常に優れた加水分解耐性を有する。また、物性面において、高沸点且つ低凝固点で液体状態の温度幅が広く、比較的高い誘電率を有するなどの特徴も併せ持つため、単独または材料への配合にて種々の用途で利用可能である。

【0034】

本発明の含フッ素リン酸エステルアミドを樹脂に添加することにより、樹脂に難燃機能を付与することができる。特に本発明の含フッ素リン酸エステルアミドは、優れた難燃性と加水分解耐性を有するため、少量の添加で樹脂の難燃化が可能であり、且つ長期に渡り難燃性を維持させることができる。

【0035】

樹脂への添加方法としては、樹脂合成時に原料モノマーに混合して重合させる方法、ま

10

20

30

40

50

たは、樹脂成型時に公知の混練法等により混合する方法等を挙げることができる。難燃性を付与されるべき樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂及びポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂、ポリウレタン樹脂及びフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂等を挙げることができる。これら樹脂への含フッ素リン酸エステルの添加量は、樹脂に対する重量比で2～20%である。添加量が2%未満の場合難燃性が十分でなく、20%を超えると樹脂の特性への影響が大きくなり好ましくない。

【0036】

本発明の含フッ素リン酸エステルアミドは、可燃性液体に配合して、引火点を消失または上昇させたり、着火の際に燃焼が継続しない自己消火性を付与するなど可燃性液体の難燃化に使用することができる。本発明の含フッ素リン酸エステルアミドは、有機化合物に対して非常に優れた相溶性を有するため、多様な可燃性液体に配合可能である。難燃性を付与されるべき可燃性液体としては、有機合成用溶媒、二次電池電解液、抽出溶媒及び洗浄剤等として使用される可燃性液体が挙げられ、例えば、ヘプタン、ドデカン、トルエン、エチルベンゼン等の炭化水素類、ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、エタノール、1-ブタノール、1-オクタノール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコール類、ジイソプロピルエーテル、ジ n -ブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸、2-エチルヘキサノ酸等のカルボン酸類、酢酸ブチル、コハク酸ジエチル、フタル酸ジエチル等のエステル類、ブチロラクトン等のラクトン類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類、トリ n -ブチルアミン、 N, N -ジメチルアニリン等のアミン類、 N, N -ジメチルホルムアミド、 N -メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン等のアミド類、ジ n -ブチルスルフィド等のスルフィド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、リン酸トリエチル、リン酸トリ n -ブチル等のリン酸エステル類等を挙げることができる。上記可燃性液体に対する含フッ素リン酸エステルの添加量は、可燃性液体の種類、用途によって異なるが、通常、可燃性液体に対し容量比で0.1～10倍である。

【0037】

本発明の含フッ素リン酸エステルアミドの配合により難燃化された難燃性液体のうち、引火点が消失した非引火性液体の場合は、より安全性が高く、該液体の取り扱い設備の制約を軽減できることから利点大きい。なお、可燃性液体に対して添加する含フッ素リン酸エステルアミドの沸点が低い場合、比較的少量の添加量で引火点を消失させることができ、特に有効である。

【0038】

本発明の含フッ素リン酸エステルアミドまたはこれを含む難燃性液体を有機合成用溶媒として使用することができる。有機合成反応としては、例えば、エステル化反応、エーテル化反応、アミド化反応、アミノ化反応、加水分解反応、クロスカップリング反応、酸化反応、還元反応、ハロゲン化反応及び重合反応等を挙げることができる。

【0039】

本発明の含フッ素リン酸エステルアミドは加水分解耐性に優れるため、水を共存させる反応、反応中に水が生成する反応、あるいは加水分解反応等を安全に実施するための溶媒として非常に有効である。また、本発明の含フッ素リン酸エステルアミドは、優れた難燃性を有し、且つ酸化に対しても優れた耐性を有するため、酸化反応を工業的に安全に実施するための溶媒としては特に有効である。反応条件は、反応の種類により異なるが、本発明の含フッ素リン酸エステルは低融点で、熱安定性が高いため、 $-30 \sim 200$ の広い温度範囲で反応を実施することが可能である。

【0040】

各反応後、必要に応じて反応液を水と接触させ、水溶性の未反応原料、生成物及び触媒等を除去することができる。この際、本発明の含フッ素リン酸エステルは、酸性、中性、塩基性のいずれの条件でも加水分解に対して安定であるため、抽出条件は限定されない。

生成物は、晶析法または蒸留法等により含フッ素リン酸エステルアミド含有溶液から分離することができる。その際、本発明の含フッ素リン酸エステルアミドは比較的高沸点であるため、目的生成物が低沸点である場合、蒸留法はプロセスが簡素となるため特に有効である。

【0041】

また、本発明の含フッ素リン酸エステルアミドは、可燃性液体との相溶性に優れるのみならず、電解質塩等の塩を溶解させることも可能である。従って、本発明の含フッ素リン酸エステルアミドまたはこれを含む難燃性液体を二次電池電解液の溶媒として使用することができる。この際の二次電池としては、リチウムイオン二次電池、リチウム空気電池、マグネシウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、アルミニウムイオン二次電池等が挙げられる。特に、空気を正極とするリチウム空気電池等の金属空気電池の場合は、外気との接触による吸湿により電解液成分の加水分解を招きやすい。従って加水分解耐性に優れる本発明の含フッ素リン酸エステルアミドまたはこれを含む難燃性液体を溶媒として使用することは非常に有効である。

10

【0042】

本発明の含フッ素リン酸エステルアミドまたはこれを含む難燃性液体は、含フッ素リン酸エステルアミドの優れた難燃性、加水分解耐性及び液体としての温度範囲が広い等の物性値特徴を利用し、上記用途の他、難燃性作動油、難燃性潤滑剤、難燃性抽出溶媒、難燃性洗浄剤等の用途においても使用可能である。

20

【実施例】

【0043】

以下に実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではない。

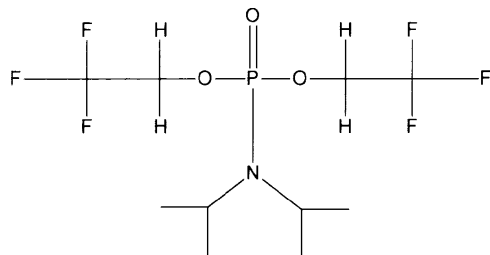
【0044】

実施例 1

リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)ジイソプロピルアミド(BTFDIA)の合成

【0045】

【化4】



30

【0046】

攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、クロロホルム 832 g、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)クロロホスファート(純度90.3%) 447 gを入れ、氷-食塩浴で0 に冷却した。攪拌下、反応温度を0~5 に制御しながら滴下漏斗からジイソプロピルアミン 334 g を3時間で滴下した。滴下終了後、室温に戻し、12時間攪拌を継続した。反応終了後、5%炭酸水素ナトリウム水溶液 2500 gを加え攪拌した後、有機層を分取した。有機層からクロロホルムを留去後、蒸留精製により、沸点80 / 0.8 kPaの留分を分取し、無色の液体 432 gを得た。

40

【0047】

NMR、GC-MSの分析から、得られた液体が、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)ジイソプロピルアミドであることを確認した。

¹H-NMR(CDC1₃, TMS)

50

4.20 ~ 4.35 (m, 4H)、3.41 ~ 3.56 (m, 2H)、1.25 (d, J = 4 Hz, 12H)

^{13}C -NMR (CDCl₃, TMS)

122.88 (dq, J = 12 Hz, 278 Hz)、62.50 (dq, J = 4 Hz, 38 Hz)、46.70 (d, J = 5 Hz)、22.30 (d, J = 1 Hz)

^{19}F -NMR (CDCl₃, CFCl₃)

-75.76 (t, J = 9 Hz)

GC-MS (EI)

m/z 330 [M - CH₃]⁺, 302, 288, 268, 242, 188, 162, 142, 108, 84, 43

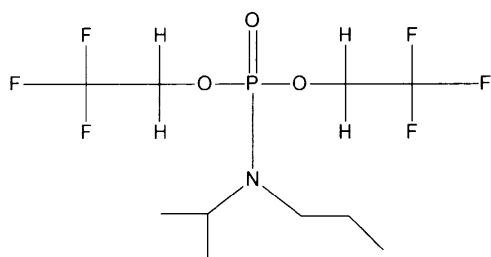
【0048】

実施例 2

リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)N-イソプロピルn-プロピルアミド(BTFINA)の合成

【0049】

【化5】



20

【0050】

攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、クロロホルム 83 g、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)クロロホスファート(純度 90.3%) 45 g を入れ、氷-食塩浴で 0 に冷却した。攪拌下、反応温度を 0 ~ 5 に制御しながら滴下漏斗から N-イソプロピル n-プロピルアミン 33 g を 2 時間で滴下した。滴下終了後、室温に戻し、12 時間攪拌を継続した。反応終了後、5% 炭酸水素ナトリウム水溶液 250 g を加え攪拌した後、有機層を分取した。有機層からクロロホルムを留去後、蒸留精製により、沸点 82 / 0.8 kPa の留分を分取し、無色の液体 41 g を得た。

30

【0051】

NMR、GC-MS の分析から、得られた液体が、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)N-イソプロピル n-プロピルアミドであることを確認した。

^1H -NMR (CDCl₃, TMS)

4.20 ~ 4.35 (m, 4H)、3.41 ~ 3.56 (m, 1H)、2.95 ~ 2.87 (m, 2H)、1.63 ~ 1.53 (m, 2H, J = 8 Hz)、1.25 (d, J = 4 Hz, 6H) 0.88 (t, 3H, J = 8 Hz)

40

^{19}F -NMR (CDCl₃, CFCl₃)

-75.74 (t, J = 9 Hz)

GC-MS (EI)

m/z 330 [M - CH₃]⁺, 315, 302, 288, 274, 246, 225, 204, 163, 135, 108, 84, 56, 43

【0052】

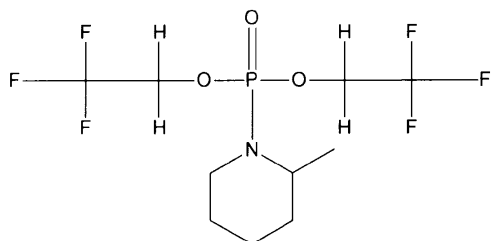
実施例 3

リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)2-メチルピペリジド(BTFMPI)の合成

【0053】

50

【化6】



【0054】

10

攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、クロロホルム 119 g、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)クロロホスファート(純度90.3%) 22.6 gを入れ、氷-食塩浴で0 に冷却した。攪拌下、反応温度を0~5 に制御しながら滴下漏斗から2-メチルピペリジン 17.5 gを3時間で滴下した。滴下終了後、室温に戻し、12時間攪拌を継続した。反応終了後、2.5%炭酸水素ナトリウム水溶液300 gを加え攪拌した後、有機層を分取した。有機層からクロロホルムを留去後、蒸留精製により、沸点78/0.4 kPaの留分を分取し、無色の液体23 gを得た。

【0055】

NMR、GC-MSの分析から、得られた液体が、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)2-メチルピペリジドであることを確認した。

20

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS)

4.23~4.33 (m, 4H)、3.81~3.87 (m, 1H)、3.28~3.33 (m, 1H)、2.96~3.06 (m, 1H)、1.60~1.70 (m, 4H)、1.36~1.53 (m, 2H)、1.24 (d, 3H, J = 8 Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, TMS)

122.79 (dd, J = 11, 278 Hz)、62.91 (dq, J = 5 Hz, 37 Hz)、62.75 (dq, J = 5 Hz, 38 Hz)、47.45 (d, J = 3 Hz)、39.35 (d, J = 3 Hz)、30.52 (d, J = 4 Hz)、25.90 (d, J = 4 Hz)、18.63 (s)、16.50 (d, J = 2 Hz)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl₃, CFCl₃)

-75.76 (t, 8 Hz)、-75.79 (t, 8 Hz)

30

GC-MS (EI)

m/z 328 [M - CH₃]⁺、300、274、245、174、163、97、83、55、41

【0056】

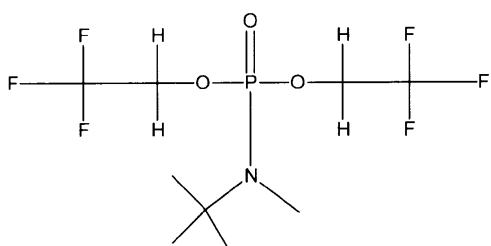
実施例4

リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)N-t-ブチルメチルアミド(BTF T BMA)の合成

【0057】

【化7】

40



【0058】

攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、クロロホルム120 g、ビス(2,2,2-ト

50

リフルオロエチル)クロロホスファート(純度90.3%)48g及びトリエチルアミン19gを入れ、氷-食塩浴で0℃に冷却した。攪拌下、反応温度を0~5℃に制御しながら滴下漏斗からN-t-ブチルメチルアミン14gを2時間で滴下した。滴下終了後、室温に戻し、12時間攪拌を継続した。反応終了後、2.5%炭酸水素ナトリウム水溶液250gを加え攪拌した後、有機層を分取した。有機層からクロロホルムを留去後、蒸留精製により、沸点59℃/0.1kPaの留分を分取し、無色の液体36gを得た。

【0059】

NMR、GC-MSの分析から、得られた液体が、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)N-t-ブチルメチルアミドであることを確認した。

¹H-NMR(CDC1₃、TMS)

4.33~4.25(m、4H)、2.74(d、3H、J=10)、1.34(s、9H)

¹³C-NMR(CDC1₃、TMS)

123.12(dq、J=11Hz、277Hz)、62.81(dq、J=5Hz、38Hz)、55.69(d、J=3Hz)、31.20(d、J=4Hz)、28.91(d、J=4Hz)

¹⁹F-NMR(CDC1₃、CFCl₃)

-75.60(t、J=8Hz)

GC-MS(EI)

m/z 316[M-CH₃]⁺、274、256、216、176、118、96、83、70、56、42、30

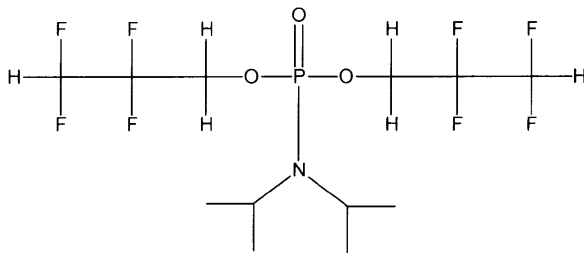
【0060】

実施例5

リン酸ビス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)ジイソプロピルアミド(BTPDIA)の合成

【0061】

【化8】



【0062】

攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、クロロホルム120g、ビス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)クロロホスファート(純度93.9%)54gを入れ、氷-食塩浴で0℃に冷却した。攪拌下、反応温度を0~5℃に制御しながら滴下漏斗からジイソプロピルアミン33gを2時間で滴下した。滴下終了後、室温に戻し、12時間攪拌を継続した。反応終了後、2.5%炭酸水素ナトリウム水溶液250gを加え攪拌した後、有機層を分取した。有機層からクロロホルムを留去後、蒸留精製により、沸点105℃/0.2kPaの留分を分取し、無色の液体44gを得た。

【0063】

NMR、GC-MSの分析から、得られた液体が、リン酸ビス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)ジイソプロピルアミドであることを確認した。

¹H-NMR(CDC1₃、TMS)

5.92(tt、1H、J=3Hz、47Hz)、4.39~4.51(m、4H)、3.42~3.57(m、2H)、1.26(d、J=4Hz、12H)

^1H -NMR (CDCl₃、CFCl₃)
 - 1.37.97 (d、2F、J = 4.7 Hz)、- 1.25.15 (dt、2F、J = 3 Hz、1.3 Hz)

GC-MS (EI)

m/z 394 [M - CH₃]⁺、379

【0064】

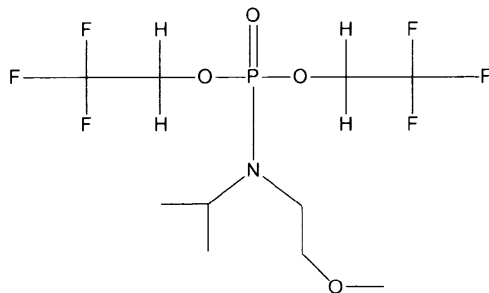
実施例 6

リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)N-イソプロピル-2-メトキシエチルアミド(BTFIMEA)の合成

【0065】

10

【化9】



20

【0066】

攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、クロロホルム 150 g、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)クロロホスファート(純度90.3%) 38 g、トリエチルアミン 15 gを入れ、氷-食塩浴で0℃に冷却した。攪拌下、反応温度を0~5℃に制御しながら滴下漏斗からN-イソプロピル-2-メトキシエチルアミン14 gを2時間で滴下した。滴下終了後、室温に戻し、15時間攪拌を継続した。反応終了後、2.5%炭酸水素ナトリウム水溶液 200 gを加え攪拌した後、有機層を分取した。有機層からクロロホルムを留去後、蒸留精製により、沸点75℃/0.1 kPaの留分を分取し、無色の液体 32 gを得た。

30

【0067】

NMR、GC-MSの分析から、得られた液体が、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)N-イソプロピル-2-メトキシエチルアミドであることを確認した。

^1H -NMR (CDCl₃、TMS)

4.38~4.28 (m、4H)、3.70~3.60 (m、1H)、3.46 (t、J = 8 Hz、2H)、3.35 (s)、3.21 (td、J = 6 Hz、1.4 Hz、2H)、1.21 (d、7 Hz、6H)

^{13}C -NMR (CDCl₃、TMS)

123.10 (dq、J = 11 Hz、277 Hz)、72.24 (s)、62.92 (dq、J = 4 Hz、38 Hz)、58.74 (s)、49.32 (d、J = 4 Hz)、42.63 (d、J = 5 Hz)、21.60 (d、J = 3 Hz)

40

^1H -NMR (CDCl₃、CFCl₃)

- 75.71 (t、J = 8 Hz)

GC-MS (EI)

m/z 346 [M - CH₃]⁺、316、300、288、274、220、163、70、59、55、44、43

【0068】

実施例 7~12

含フッ素リン酸エステルアミドの物性値

実施例 1~実施例 6 で得られた含フッ素リン酸エステルアミドをセタ式引火点測定装置

50

(吉田科学器械(株)製、RT-1型)により引火点を測定した。また、コーンプレート式粘度計(Brookfield製 DV-1PRIME型)を用いて20での粘度を測定した。更に、JIS K0065の方法に従い、凝固点を測定した。結果を表1に示す。

【0069】

【表1】

表1

	難燃剤	引火点(°C)	粘度(mPa·s)	凝固点(°C)
実施例7	BTFDIA	引火せず	8.6	<-30
実施例8	BTFINA	引火せず	8.3	<-30
実施例9	BTFMPI	引火せず	19.6	<-30
実施例10	BTFTBMA	引火せず	7.3	9
実施例11	BTPDIA	引火せず	42.4	<-30
実施例12	BTFIMEA	引火せず	11.6	<-30

10

【0070】

表1から、本発明の含フッ素リン酸エステルアミドであるBTFDIA、BTFINA、BTFMPI、BTFTBMA、及びBTPDIA及びBTFIMEAは、いずれも引火点を有さず不燃性で高い安全性を有しており、また、高沸点且つ低凝固点で液体状態の温度幅が広い特徴を有していることが判る。

20

【0071】

実施例13~18、比較例1~4

リン酸エステル類の加水分解耐性試験(中性条件)

耐圧ガラス容器にリン酸エステル類2.0g、ブチロラクトン8.0g、水0.5gを入れ、密栓し、オイルバス中、125で250時間加熱した。加熱後、試験液をGC及び¹H-NMRで分析し、下式により加水分解率を算出した。

加水分解率/% = (加水分解体/モル) / [(リン酸エステル類/モル) + (加水分解体/モル)] × 100

30

ここでリン酸エステル類として、実施例13では実施例1で得られたBTFDIAを、実施例14では実施例2で得られたBTFINAを、実施例15では実施例3で得られたBTFMPIを、実施例16では実施例4で得られたBTFTBMAを、実施例17では実施例5で得られたBTPDIAを、実施例18では実施例6で得られたBTFIMEAをそれぞれ用いた。比較例1~比較例4では、リン酸エステル類として、従来知られているリン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)ジメチルアミド、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)ジエチルアミド、リン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)及びリン酸トリメチルをそれぞれ用いた。結果を表2に示す。

【0072】

【表 2】

表2

	リン酸エステル類	加水分解率(%)
実施例13	BTFDIA	0
実施例14	BTFINA	5
実施例15	BTFMPI	7
実施例16	BTFTBMA	5
実施例17	BTPDIA	1
実施例18	BTFIMEA	6
比較例1	リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)ジメチルアミド	100
比較例2	リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)ジエチルアミド	88
比較例3	リン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)	100
比較例4	リン酸トリメチル	100

10

20

【0073】

表2から、本発明の含フッ素リン酸エステルアミドであるBTFDIA、BTFINA、BTFMPI、BTFTBMA、BTPDIA及びBTFIMEAは、従来知られているリン酸エステル類に対して突出した加水分解耐性を有していることが明らかである。

【0074】

実施例19～24、比較例5～8

リン酸エステル類の加水分解耐性試験（塩基性及び酸性条件）

耐圧ガラス容器にリン酸エステル類2.0g、1mol/L水酸化カリウム水溶液2.0gを入れ、密栓し、オイルバス中、攪拌下、85℃で50時間加熱した。加熱後、試験液をGC及び¹H-NMRで分析し、下式により加水分解率を算出した。

30

加水分解率/% = (加水分解体/モル) / [(リン酸エステル類/モル) + (加水分解体/モル)] × 100

別途、耐圧ガラス容器にリン酸エステル類2.0g、1mol/L硫酸水溶液2.0gを入れ、密栓し、オイルバス中、攪拌下、85℃で50時間加熱した。加熱後、試験液をGC及び¹H-NMRで分析し、下式により加水分解率を算出した。

加水分解率/% = (加水分解体/モル) / [(リン酸エステル類/モル) + (加水分解体/モル)] × 100

ここでリン酸エステル類として、実施例19では実施例1で得られたBTFDIAを、実施例20では実施例2で得られたBTFINAを、実施例21では実施例3で得られたBTFMPIを、実施例22では実施例4で得られたBTFTBMAを実施例23では実施例5で得られたBTPDIAを、実施例24では実施例6で得られたBTFIMEAをそれぞれ用いた。比較例5～比較例8では、リン酸エステル類として、従来知られているリン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)ジメチルアミド、リン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)、リン酸トリメチル及びリン酸トリエチルをそれぞれ用いた。結果を表3に示す。

40

【0075】

【表 3】

表3

	リン酸エステル類	加水分解率 (%)	
		1mol/L KOH水	1mol/L H2SO4水
実施例19	BTFDIA	0	0
実施例20	BTFINA	5	2
実施例21	BTFMPI	12	3
実施例22	BTFTBMA	7	5
実施例23	BTPDIA	2	1
実施例24	BTFIMEA	6	5
比較例5	リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)ジメチルアミド	100	9
比較例6	リン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)	100	100
比較例7	リン酸トリメチル	100	34
比較例8	リン酸トリエチル	100	8

10

20

【0076】

表3から、本発明の含フッ素リン酸エステルアミドであるBTFDIA、BTFINA、BTFMPI、BTFTBMA、BTPDIA及びBTFIMEAは、塩基性及び酸性条件の双方において非常に優れた加水分解耐性を有していることが判る。これに対し、従来知られている含フッ素リン酸エステル類であるリン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)ジメチルアミド、リン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)、リン酸トリメチル及びリン酸トリエチルは、塩基性条件、酸性条件のいずれかまたは双方において十分な加水分解耐性を有していないことが判る。

【0077】

実施例25～27、比較例9～11

ウレタン樹脂の難燃化例

フラスコにポリオール(商品名:MN-3050ONE、三井化学(株)製)100g、シリコン油(商品名:L-520、日本ユニカ(株)製)1.2g、錫系触媒(ジブチル錫ジラウレート)0.25g、アミン系触媒(商品名:カオライザーNo.1、花王(株)製)0.15g、水4.5g、メチレンクロリド3.0g、難燃剤(表4に示す量)を仕込み、攪拌機で1分間攪拌して均一に混和させた。次に、ジイソシアネート(商品名:TDI80/20、三井化学(株)製)55gを加え、5秒間攪拌後、内容物を断面が正方形の容器に注ぐと、直ちに発泡が生じた。この発泡体を30分間120の炉内で硬化させた。得られた発泡体から試料を切り取り、MVSS-302による燃焼試験を行った。結果を表4に示す。

30

40

【0078】

【表 4】

表4

	難燃剤	添加量 g	燃焼距離 mm	判定
実施例25	BTFDIA	10	26	不燃性
実施例26	BTFMPI	10	28	不燃性
実施例27	BTPDIA	10	30	不燃性
比較例9	リン酸トリメチル	10	73	自己消化性
比較例10	リン酸トリメチル	20	29	不燃性
比較例11	なし	—	消失	燃焼性

10

【0079】

表4から本発明の含フッ素リン酸エステルアミドであるBTFDIA、BTFMPI及びBTPDIAは、従来難燃剤であるリン酸トリメチルよりも少ない添加量で樹脂を難燃化できることが判る。

【0080】

実施例28～30、比較例12

難燃性の長期持続試験

実施例25～27、比較例10で得られたウレタン樹脂を切り取り、85%、相対湿度85%の高温高湿度試験中に2週間保持した後、MVSS-302による燃焼試験を行った。結果を表5に示す。

20

【0081】

【表 5】

表5

	難燃剤	添加量 g	燃焼距離 mm	判定
実施例28	BTFDIA	10	25	不燃性
実施例29	BTFMPI	10	32	不燃性
実施例30	BTPDIA	10	29	不燃性
比較例12	リン酸トリメチル	20	51	自己消火性

30

【0082】

表5から、本発明の含フッ素リン酸エステルアミドであるBTFDIA、BTFMPI及びBTPDIAは加水分解耐性に優れるため、これを含有する樹脂は長期に渡って難燃効果が持続することが判る。これに対し従来難燃剤であるリン酸トリメチルを含有する樹脂は、高温高湿度条件で加水分解し易いため、難燃効果を長期間持続させることが困難である。

40

【0083】

実施例31～36、比較例13～14

含フッ素リン酸エステルアミドの誘電率及びドナー数

実施例1～実施例6で得られた含フッ素リン酸エステルアミドをそれぞれインピーダンスアナライザ（東洋テクニカ（株）製、VersaSTAT型）により25（1kHz）での誘電率を測定した。また、J. Organomet. Chem., 108, 153, (1976)に記載の方法に従い、 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 混合液の ^{29}Si NMRのSiケミカルシフト値からドナー数を算出した。また、既知の非加水分解性の含フッ素難燃性液体であるトリス（パーフルオロプロピル）アミン（比較例13）及びメチルパーフルオロヘキシルエーテル（比較例14）についても同様の測定を行った。なお、

50

比較例13及び14については、いずれも $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ が全く溶解しなかったためドナー数を算出不能であった。結果を表6に示す。

【0084】

【表6】

表6

	化合物	誘電率	ドナー数
実施例31	BTFDIA	11.5	22.4
実施例32	BTFINA	11.2	22.7
実施例33	BTFMPI	10.9	21.8
実施例34	BTFTBMA	11.3	22.3
実施例35	BTPDIA	10.2	22.5
実施例36	BTFIMEA	12.1	23.2
比較例13	トリス(パーフルオロプロピル)アミン	1.8	算出不能(溶解せず)
比較例14	メチルパーフルオロヘキシルエーテル	5.9	算出不能(溶解せず)

10

【0085】

表6から、本発明の含フッ素リン酸エステルアミドであるBTFDIA、BTFINA、BTFMPI、BTFTBMA、BTPDIA及びBTFIMEAは、他の含フッ素難燃性液体に比べ高い誘電率を有しており、また、中程度のドナー性を有することが判る。

20

【0086】

実施例37～39、比較例15～23

含フッ素リン酸エステルの有機化合物との相溶性及び含フッ素リン酸エステルアミドを含有する難燃性液体の例

実施例1で得られたBTFDIA 2gに表7に示す可燃性液体2gを加え、激しく振り混ぜて混合状態を目視で確認した。同様に既知の含フッ素難燃性液体であるトリス(パーフルオロプロピル)アミン及びメチルパーフルオロヘキシルエーテルを用いて同様の混合試験を実施した。

【0087】

30

次に、混合液体0.1mlを直径21mmの石英フィルターに染み込ませ、25mm下方からライターで炎を3秒間近づけ、燃焼が継続するか否かを調べた。試験を3回実施し、3回とも3秒未満に消炎した場合を、1回以上3秒以上燃焼が継続した場合は×とした。なお、比較例21～23では、難燃剤を配合していない可燃性液体について上記燃焼試験を実施したものである。結果を表7に示す。

【0088】

【表 7】

表7

	難燃剤	可燃性液体	混合状態	燃焼試験
実施例37	BTFDIA	1-ブタノール	均一	○
実施例38	BTFDIA	ドデカン	均一	○
実施例39	BTFDIA	プロピレンカーボネート	均一	○
比較例15	トリス(パーフルオロプロピル)アミン	1-ブタノール	二層分離	実施できず
比較例16	トリス(パーフルオロプロピル)アミン	ドデカン	二層分離	実施できず
比較例17	トリス(パーフルオロプロピル)アミン	プロピレンカーボネート	二層分離	実施できず
比較例18	メチルパーフルオロヘキシルエーテル	1-ブタノール	二層分離	実施できず
比較例19	メチルパーフルオロヘキシルエーテル	ドデカン	二層分離	実施できず
比較例20	メチルパーフルオロヘキシルエーテル	プロピレンカーボネート	二層分離	実施できず
比較例21	-	1-ブタノール	-	×
比較例22	-	ドデカン	-	×
比較例23	-	プロピレンカーボネート	-	×

10

【0089】

20

表7から、既存の含フッ素難燃性液体であるトリス(パーフルオロプロピル)アミン及びメチルパーフルオロヘキシルエーテルは、検討した可燃性液体と均一混合せず二層分離した。これに対し、本発明の含フッ素リン酸エステルアミドであるBTFDIAは、各可燃性液体といずれも均一混合することが判る。また、含フッ素リン酸エステルアミドを配合された可燃性液体は自己消火性が付与されることが判る。

【0090】

実施例40～41、比較例24

含フッ素リン酸エステルアミドを含有する非引火性液体の例

実施例1及び実施例2で得られた含フッ素リン酸エステルアミド5mlを1,3-ジメチルイミダゾリジノン(略称DMI、沸点226、引火点107)5mlとそれぞれ混合した。この混合液体について、セタ式引火点測定装置(吉田科学器械(株)製、RT-1型)により引火点を測定した。同様にリン酸トリエチル5mlを1,3-ジメチルイミダゾリジノン5mlと混合し、引火点を測定した。結果を表8に示す。

30

【0091】

【表 8】

表8

	混合液体	引火点(°C)
実施例40	BTFDIA-DMI(1:1)	引火せず
実施例41	BTFINA-DMI(1:1)	引火せず
比較例24	リン酸トリエチル-DMI(1:1)	112°C

40

【0092】

表8に示されるように、本発明の含フッ素リン酸エステルアミドは優れた難燃性を有しているため、可燃性液体であるDMIへの配合により、引火点を有さない難燃性液体である非引火性液体を調製できることが判る。これに対し、比較のリン酸エステル類であるリン酸トリエチルは、引火点を有し可燃性であるため、DMIと混合した際も引火点が観測され、十分な難燃化が困難であった。

【0093】

実施例42

50

含フッ素リン酸エステルアミドの有機合成用難燃性溶媒としての利用例（加水分解反応）

100 ml シュレンク管に実施例 1 で得られた B T F D I A 10 ml (12.5 g)、水 10 ml を入れ、酢酸ブチル 1.3 g 及び NaOH 0.6 g を加え、70 に加熱し 2 時間攪拌した。反応後、二層分離し、各層を分析したところ、酢酸ブチルの転化率 100% で加水分解反応が進行していることが確認された。なお、B T F D I A の加水分解は全く認められなかった。

【0094】

本発明の含フッ素リン酸エステルアミドである B T F D I A は引火点を有さず不燃性であり、且つ加水分解に対する非常に優れた安定性を有するため、これを溶媒として用いることにより、加水分解反応等の水が関与する有機合成反応を安全に実施することができる。

10

【0095】

実施例 4 3

含フッ素リン酸エステルアミドの有機合成用難燃性溶媒としての利用例（クロスカップリング反応）

100 ml シュレンク管に実施例 1 で得られた B T F D I A 20 ml (25 g) を入れ、4-n-プロピルフェニルボロン酸 1.1 を加え溶解させた。窒素置換後、攪拌下でトリフェニルホスフィン 0.040 g、プロモベンゼン 0.97 g、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) 0.047 g 及び炭酸セシウム 4.0 g を添加し、80 で 4 時間反応させた。

20

【0096】

反応後、反応液を 20 ml の水で水洗後、有機層（下層）を GC 分析したところ、プロモベンゼンの転化率は 74% であり、選択率 99% でクロスカップリング生成物である 4-n-プロピルピフェニルが生成していることが確認された。なお、GC 分析において B T F D I A の分解は認められなかった。

【0097】

本発明の含フッ素リン酸エステルアミドである B T F D I A は引火点を有さず不燃性であるため、これを溶媒として用いることにより、クロスカップリング反応等の有機合成反応をより安全に実施できる。

30

【0098】

実施例 4 4

含フッ素リン酸エステルアミドを含有する難燃性液体の有機合成用難燃性溶媒としての利用例（クロスカップリング反応）

100 ml シュレンク管に実施例 1 で得られた B T F D I A 10 ml (12.5 g) g 及び 1,3-ジメチルイミダゾリジノン(DMI) 10 ml (10.6) g を入れ、4-n-プロピルフェニルボロン酸 1.1 を加え溶解させた。窒素置換後、攪拌下でトリフェニルホスフィン 0.040 g、プロモベンゼン 0.97 g、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) 0.047 g、炭酸セシウム 4.0 g を添加し、80 で 4 時間反応させた。

40

【0099】

反応後、反応液を GC 分析したところ、プロモベンゼンの転化率は 79% であり、選択率 99% でクロスカップリング生成物である 4-n-プロピルピフェニルが生成していることが確認された。なお、GC 分析において B T F D I A の分解は認められなかった。

【0100】

実施例 4 0 で示されたように B T F D I A と D M I の混合液は引火点を有さない難燃性液体（非引火性液体）である。従って、これを溶媒として用いることにより、クロスカップリング反応等の有機合成反応をより安全に実施できる。

【0101】

実施例 4 5

50

含フッ素リン酸エステルアミドの有機合成用難燃性溶媒としての利用例（酸化反応）

20 ml シュレンク管に実施例1で得られたBTFDIA 9 ml (11 g)、ベンジルアルコール 0.15 g 及び酸化白金 0.067 g を入れた。次いで、酸素ガスを充填したガスバックをシュレンク管に接続し、系内を酸素ガスで置換後、100 で42時間反応させた。

【0102】

反応後、反応液をGC分析したところ、ベンジルアルコールの転化率は62%であり、ベンズアルデヒドが選択性100%で生成していることが確認された。なお、GC分析においてBTFDIAの分解は認められなかった。

【0103】

本発明の含フッ素リン酸エステルアミドであるBTFDIAは、優れた酸化耐性を有し、且つ不燃性であるため、これを溶媒として用いることにより、危険性の高い酸化反応を安全に実施できる。

【0104】

実施例46、比較例25～26

含フッ素リン酸エステルアミドと電解質塩の相溶性

50 ml シュレンク管に実施例1で得られたBTFDIA 10 ml (12.5 g) を入れ、25 の恒温槽中で攪拌しながら、LiN(SO₂CF₃)₂ (LiTFSI) を少量ずつ添加し溶解度を求めた。既知の非加水分解性の含フッ素難燃性液体であるトリス(パーフルオロプロピル)アミン(比較例25)及びメチルパーフルオロヘキシルエーテル(比較例26)についても同様方法により溶解度を調べた。結果を表9に示す。

【0105】

【表9】

表9

	化合物	溶解度(g/100g)
実施例46	BTFDIA	18
比較例25	トリス(パーフルオロプロピル)アミン	<1
比較例26	メチルパーフルオロヘキシルエーテル	<1

【0106】

表9から、本発明の含フッ素リン酸エステルアミドであるBTFDIAは、リチウムイオン二次電池及びリチウム空気電池等の電解質塩として使用されるLiTFSIを高濃度で溶解可能であることが判る。従って、本発明の含フッ素リン酸エステルアミドまたはこれを含む難燃性液体は、リチウムイオン二次電池及びリチウム空気電池等の電解液溶媒として使用することが可能である。

【産業上の利用可能性】

【0107】

本発明の含フッ素リン酸エステルアミドは、少ない添加量で樹脂等の難燃化が可能であるなど高度な難燃性を有し、且つ優れた加水分解耐性及び良好な物性値を有しているため、樹脂用難燃剤、可燃性液体用の難燃剤、有機合成用難燃性溶媒、二次電池電解液用の難燃性溶媒、難燃性作動油、難燃性潤滑剤、難燃性抽出溶媒及び難燃性洗浄剤等の用途にて極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C O 8 L 101/00

(72)発明者 藤田 浩明
山口県周南市開成町4988番地 東ソー・エフテック株式会社内

(72)発明者 江口 久雄
山口県周南市開成町4988番地 東ソー・エフテック株式会社内

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 中国特許出願公開第102237551(CN,A)
特開2011-141974(JP,A)
Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the related elements, 2008年, Vol. 183, 619-620
Heteroatom Chemistry, 2005年, Vol. 16, 497-502
Journal of the Chemical Society Perkin Transactions. 1, 1994年, 817-820
Tetrahedron Letters, 1987年, Vol. 28, No. 31, 3561-3562
STN Online, 1986年11月27日, RN 105448-97-3
Journal of General Chemistry of the USSR, 1979年, Vol. 49, No.8, 1547-1551, 1764-1768(Russ.)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 F
C 0 9 K
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)