發明專利說明書

公告本

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號： 97140590

※ 申請日期： 97.10.23 ※IPC 分類： C07F 9/6571 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

含磷化合物及其製法

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

長春人造樹脂廠股份有限公司

□ 指定 為應受送達人

代表人：（中文/英文）（簽章） 林書鴻

住居所或營業所地址：（中文/英文）

台北市松江路 301 號 7 樓

國 籍：（中文/英文） 中華民國

電話/傳真/手機：

E-MAIL：

三、發明人：（共 4 人）

姓 名：（中文/英文）

1. 陳嘉祈 / CHEN, GAI-CHI
2. 黃勁叡 / HUANG, CHING-JUI
3. 杜安邦 / TU, AN-PANG
4. 黃坤源 / HWANG, UEN-YUAN

國 籍：（中文/英文） 1. 至 4. 中華民國

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種含磷化合物及其製法，更詳而言之，係關於一種具有較小立體障礙之含磷化合物及其製法。

【先前技術】

環氧樹脂複合材料因本身結構具有兩個以上之反應性環氧化物，在其反應性、強韌性或柔軟性方面具優異特點，且以其簡易的加工性、高度的安全性、優異的機械性質及化學性質，而廣泛地被應用在例如塗裝、電氣絕緣、土木建材、接著劑及積層品領域。

第 4,618,693 號美國專利揭露一種有機磷化合物之難燃劑，其係利用作為合成耐燃性樹脂之原料的 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物(DOPO)與 1,4-苯醌(BQ，1,4-Benzoquinone)反應，而得到 10-(2',5'-二羥基苯基)-9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物(DOPO-BQ)。該 DOPO-BQ 因為分子具多環結構會產生高的灰份殘留量(char yield)，因而有優異的難燃性，故可作為難燃劑。此外，DOPO-BQ 具有兩個羥基官能基，是以，亦可作為各種樹脂的原料，例如，合成環氧樹脂時之反應物。

然而，DOPO-BQ 中具有羥基官能基的基團為分子結構較小的苯環，故於合成樹脂時容易因為具有較大結構之 DOPO 的立體障礙而影響反應性。

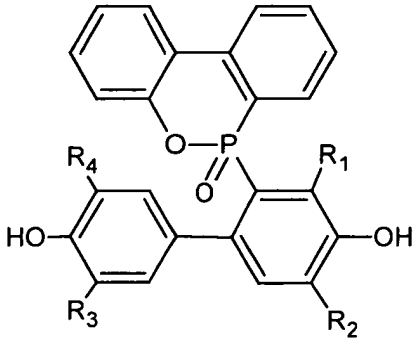
因此，業界亟需一種具有較小立體障礙之含磷化合

物，以利於合成難燃性環氧樹脂。

【發明內容】

鑒於上述習知技術之缺點，本發明之一目的在於提供一種具有較小立體障礙的含磷化合物。

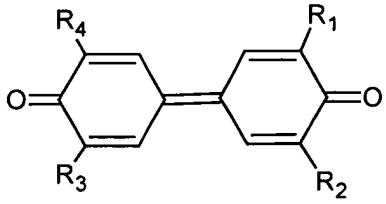
為達上述目的及其他相關目的，本發明提供一種具有式(I)結構之含磷化合物：



(I)

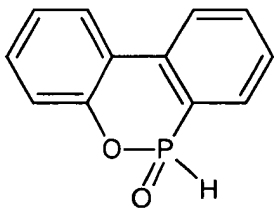
式中，R_1、R_2、R_3和 R_4為相同或不同，且 R_1、R_2、R_3和 R_4係獨立選自氫原子、鹵素、C1-C8烷基、鹵烷基或烷氧基。

本發明復提供一種製備具有式(I)結構之含磷化合物之方法，包括在催化劑和有機溶劑之存在下，使式(II)之化合物



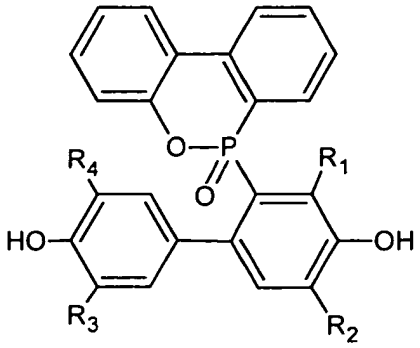
(II)

和式(III)之化合物(DOPO)



(III)

反應獲得式(I)之含磷化合物；



(I)

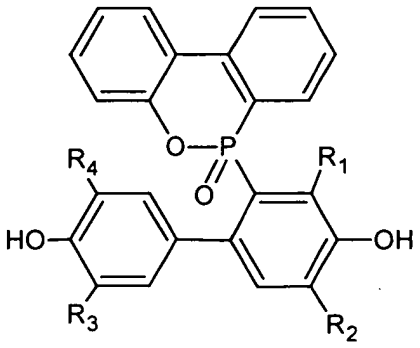
式中，R_1、R_2、R_3和 R_4為相同或不同，且 R_1、R_2、R_3和 R_4係獨立選自氫原子、鹵素、C1-C8 烷基、鹵烷基或烷氧基。

本發明利用雙酚基團連接至 DOPO 分子，避免 DOPO 分子對羥基官能基的立體障礙，以提升後續進行反應時的反應性。

【實施方式】

以下係藉由特定的具體實例說明本發明之實施方式，熟悉此技藝之人士可由本說明書所揭示之內容輕易地瞭解本發明之其他優點與功效。

本發明提供一種具有式(I)結構之含磷化合物：



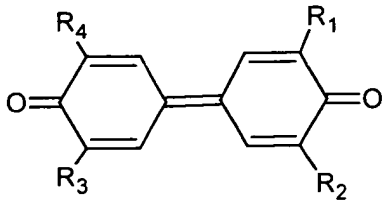
(I)

式中，R_1、R_2、R_3和 R_4為相同或不同，且 R_1、R_2、R_3和 R_4係獨立選自氫原子、鹵素、C1-C8 烷基、鹵烷基或烷

氧基。

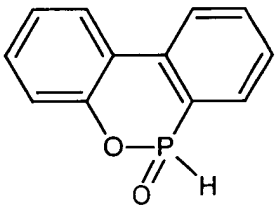
在本發明之一具體實施例中，R_1、R_2、R_3和 R_4皆為C1-C8烷基，更具體而言，R_1、R_2、R_3和R_4可皆為甲基。

為得到本發明之式(I)結構之含磷化合物，本發明復提供一種製備具有式(I)結構之含磷化合物之方法，包括在催化劑和有機溶劑之存在下，使式(II)之化合物



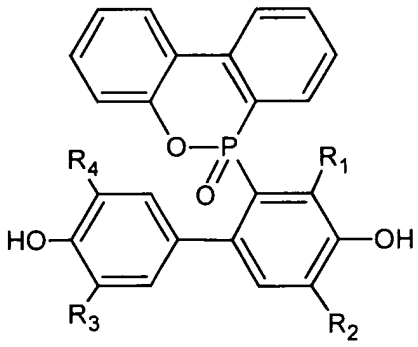
(II)

和式(III)之化合物



(III)

反應獲得式(I)之含磷化合物；



(I)

式中，R_1、R_2、R_3和 R_4為相同或不同，且 R_1、R_2、R_3和 R_4係選自氫原子、鹵素、C1-C8烷基、鹵烷基或烷氧基。

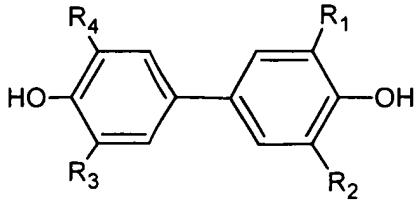
於本發明之製備具有式(I)結構之含磷化合物的方法中，使用的催化劑為鹼性催化劑，且該鹼性催化劑之實例包括，但不限於三乙胺、三丙胺、三苯膦

(triphenylphosphine)、第三丁氧化鉀(KOt-Bu)或 1,8-二氮雜二環[5.4.0]-十一-7-烯。在本發明之一具體實施例中，該催化劑為三乙胺。

其次，於式(II)化合物與式(III)化合物反應之前，先使用有機溶劑將式(II)化合物及/或式(III)化合物溶解。在本發明中，並未特別限制有機溶劑的種類，通常，有機溶劑的實例包括，但不限於甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、四氫呋喃、二甲苯、苯、二甲基甲醯胺，此外，亦可選用單一溶劑或混合的溶劑，是以，本發明之有機溶劑可包括一種或多種選自甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、四氫呋喃、二甲苯、苯、和二甲基甲醯胺所組成之群組。

本發明之製備具有式(I)結構之含磷化合物之方法中，該式(II)化合物和式(III)化合物的反應時間為 1 至 4 小時，而反應溫度為 25 至 100℃，較佳地，該反應溫度為 30 至 50℃。

在本發明中，為得到式(II)之化合物，係於鹵化銅催化劑之存在下，氧化式(IV)化合物 3 至 8 小時而得式(II)之化合物



(IV)。

於另一實施例中，該式(II)化合物係於鹵化銅催化劑之存在下氧化式(IV)化合物 3 至 4 小時而得。

於本發明之製備式(II)化合物的具體實施例中，該鹵

化銅催化劑之實例包括，但不限於氯化銅(I)、二氯化銅或溴化銅(I)，並以氯化銅(I)為佳。於使用氯化銅(I)為催化劑以製備式(II)化合物時，氧化式(IV)化合物 3 至 4 小時即可得到約 96wt%的式(II)產物。

本發明中，氧化式(IV)化合物之溫度為 45 至 100℃。於一實施例中，氧化式(IV)化合物之溫度為 50 至 60℃。

於本發明之製備式(II)化合物的具體實施例中，該鹵化銅催化劑的含量為(IV)化合物之 0.05 至 10 wt%較佳地，該鹵化銅催化劑的含量為(IV)化合物之 0.05 至 2 wt%。

實施例

合成例 1　式(II)化合物之製備

在高壓釜內，將 0.1 克氯化銅(CuCl)(1 重量%)加入 100 毫升二甲基甲醯胺(DMF)溶液中，持續攪拌 1 小時後，待氯化銅完全溶解後加入 10 克之式(IV)化合物 2,2',6,6'-四甲基二苯酚(TMBP，購自 songwong 公司)，接著，開始通入氧氣，使 TMBP 進行氧化反應，反應時間為 3-4 小時，反應溫度為 50-60℃，反應結束後過濾 DMF 溶液，獲得標題之深紅色產物，其中，該 R_1、R_2、R_3和 R_4 皆為甲基，產率為 96% ，^{1}H NMR (δ, D-MeOH): 7.7 (s, 4H), 2.1 (s, 12H)。

合成例 2　式(II)化合物之製備

在高壓釜內，將 1 克二氯化銅($CuCl_2$)(10 重量%)加入 100 毫升二甲基甲醯胺(DMF)溶液中，持續攪拌 1 小時後，待二氯化銅完全溶解後加入 10 克 2,6-二甲基酚(2,6-DMP)(購自 Acros 公司)，接著，開始通入氧氣，使 2,6-二甲基酚進行氧化偶聯反應，反應時間為 2-3 小時，反應溫度為 80-90℃，反應結束後過濾 DMF 溶液以獲得深紅色產物，產率為 35% 。

合成例 3 式(II)化合物之製備

在高壓釜內，將 1 克二氯化銅($CuCl_2$)(10 重量%)加入 100 毫升二甲基甲醯胺(DMF)溶液中，持續攪拌 1 小時後，待二氯化銅完全溶解後加入 10 克 TMBP，接著，開始通入氧氣，使其進行氧化反應，反應時間為 7-8 小時，反應溫度為 50-60℃，反應結束後過濾 DMF 溶液以獲得深紅色產物，回收率為 93% 。

由上述合成例 1 及合成例 2 得知，當起始物為 TMBP 時，其產物回收率較起始物 2,6-DMP 為佳，且所需反應溫度及反應時間亦較低。又，因為反應時間取決於催化劑及反應溫度，由合成例 1 及合成例 3 得知，當起始物同為 TMBP 時，與使用二氯化銅($CuCl_2$)相比，在相同反應溫度下使用氯化銅(CuCl)為催化劑可縮短反應時間，且亦可減少催化劑之用量，故可知使用 TMBP 為起始物並利用氯化銅(CuCl)為催化劑具有較佳產率。

實施例 1　本發明之含磷化合物之製備

將 50 克之式(III)化合物(DOPO，購自全峰工業股份有限公司)溶於 200 毫升二氯甲烷後，依序加入 50 克之式(II)化合物及 2.3 克三乙胺催化劑，並攪拌 1 小時至變色，反應時間為 1.5 小時，反應溫度為 30℃，接著，待系統緩慢降溫至室溫，過濾並移除溶劑，獲得黃色之式(I)之含磷化合物產物，其中，該 R_1、R_2、R_3和 R_4皆為甲基，產率為 73% ，^{1}H NMR(δ, D-MeOH): 7-8 (m, 8H), 6.0-6.7 (s, 3H), 1.5-3.0 (s, 12H)。

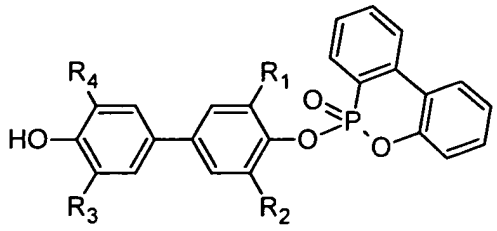
如第 1 圖所示，所得之產物經 IR 鑑定，於 1207 cm^{-1} 有磷氧雙鍵的吸收；2919 cm^{-1} 有-CH 的吸收峰以及於 1596 cm^{-1} 和 1583 cm^{-1} 有苯環的吸收峰。

實施例 2

將 10 克 DOPO 溶於 50 毫升甲苯中，加入 10 克式(II)化合物後攪拌 1 小時至變色，反應時間為 4 小時，反應溫度為 110℃，待系統緩慢降溫至室溫，過濾並移除溶劑，獲得黃色之式(V)之含磷化合物產物，其中，該 R_1、R_2、R_3和 R_4皆為甲基，產率為 42.3% ，^{1}H NMR(δ, D-CDCl3): 7.2-8.2 (m, 8H), 7.09 (s, 4H), 4.7-4.9 (s, 1H), 2.26 (s, 12H)。

如第 2 圖所示，所得之產物經 IR 鑑定，1191 cm^{-1} 有磷氧雙鍵的吸收；於 3288 cm^{-1} 有-OH 的吸收峰； 2916 cm^{-1} 和 2968 cm^{-1} 有-CH 的吸收峰以及於 1597 cm^{-1} 和 1585

cm^{-1}有苯環的吸收峰。



(V)

由上述實施例2得知，在沒有鹼性催化劑的存在下，且在較高溫環境下，式(III)化合物之磷原子較傾向與式(II)化合物上的氧原子反應形成磷氧鍵。相對地，在實施例1中，添加如三乙胺之鹼性催化劑，則可以較低反應溫度生成含磷化合物，且有助於使式(III)化合物中與磷原子鍵結之氫脫去，以增加式(III)化合物的親核性進而傾向反應形成磷碳鍵，故使反應性增加而具有較佳產率。

雖然，本發明之式(V)之含磷化合物僅具有一個羥基官能基，但因其具有產生高的灰份殘留量的多環結構，如DOPO基團，故可應用於如環氧樹脂之樹脂硬化劑，亦可提升樹脂本身的難燃性質。

上述實施例僅例示性說明本發明之原理及其功效，而非用於限制本發明。任何熟習此項技藝之人士均可在不違背本發明之精神及範疇下，對上述實施例進行修飾與改變。因此，舉凡所屬技術領域中具有通常知識者在未脫離本發明所揭示之精神與技術思想下所完成之一切等效修飾或改變，仍應由後述之申請專利範圍所涵蓋。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示本發明之式(I)含磷化合物之 IR 圖譜；以及

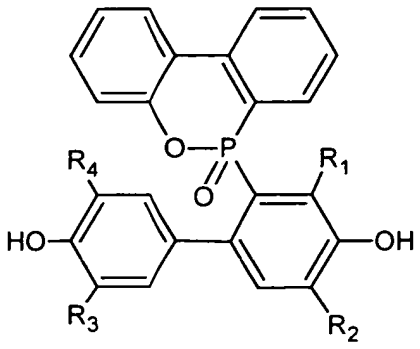
第 2 圖係顯示本發明之式(V)之含磷化合物之 IR 圖譜。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

具有式(I)結構之含磷化合物：

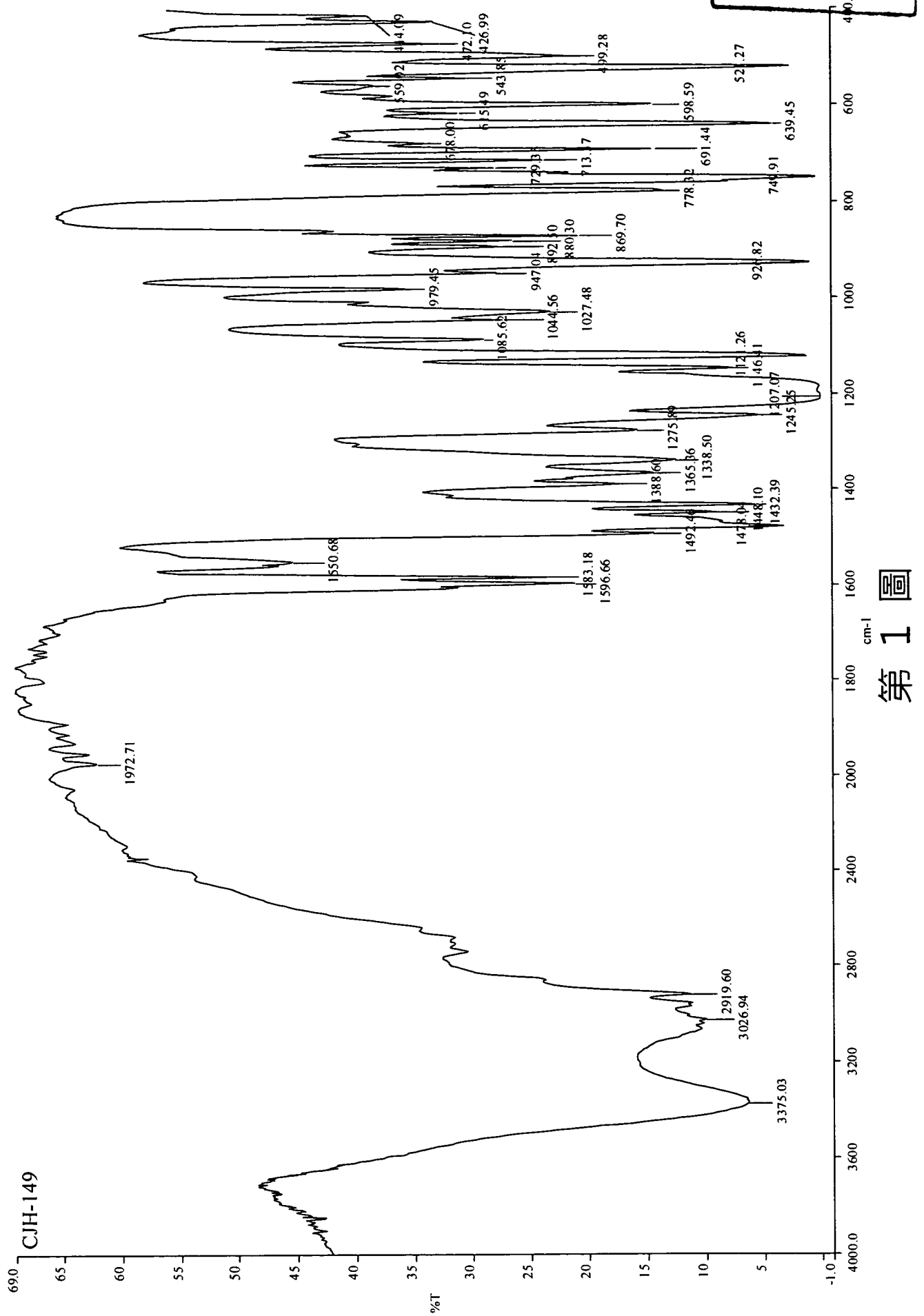


(I)

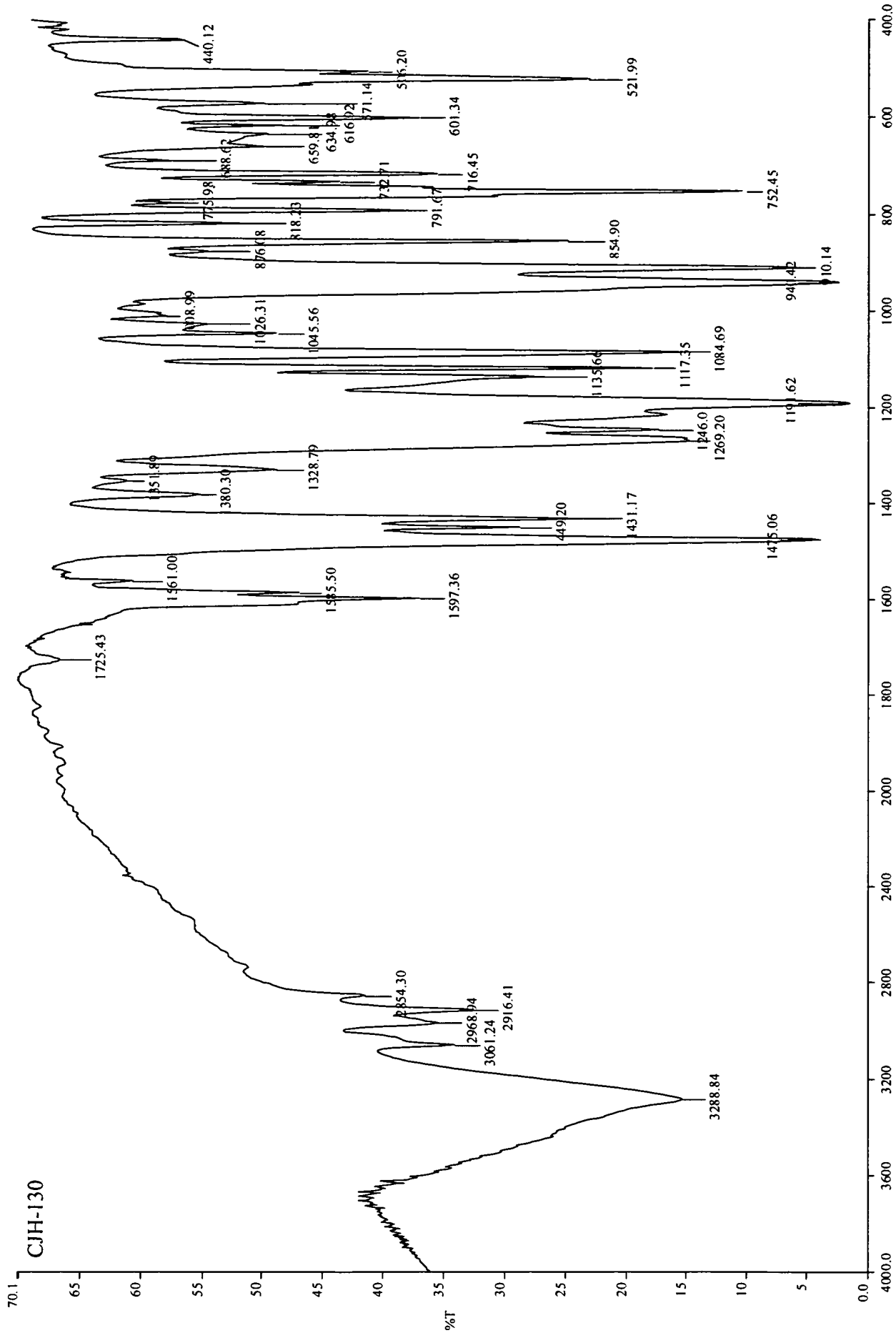
式中，R_1、R_2、R_3和 R_4為相同或不同，且 R_1、R_2、R_3和 R_4係獨立選自氫原子、鹵素、C1-C8 烷基、鹵烷基或烷氧基。該含磷化合物利用雙酚基團鍵結至磷原子，避免含磷雜環化合物分子對羥基官能基的立體障礙，以提升後續進行反應時的反應性。

六、英文發明摘要：無。

公告本


CJH-149
%T
cm-1
4000.0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400.0
69.0
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
-1.0
3375.03
3026.94
2919.60
1972.71
1596.66
1583.18
1550.68
1492.46
1478.04
1448.10
1432.39
1388.60
1365.36
1338.50
1275.89
1245.25
1207.07
1146.41
1112.26
1085.62
1044.56
1027.48
979.45
947.04
902.50
880.30
869.70
778.32
749.91
729.33
713.17
691.44
668.00
639.45
615.49
598.59
559.62
543.85
521.27
484.09
472.10
426.99
439.28

第 1 圖


CJH-130
%T
cm-1
70.1
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0.0
4000.0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400.0
3288.84
3061.24
2968.04
2916.41
2854.30
1725.43
1597.36
1585.50
1561.00
1475.06
1431.17
1449.20
1380.30
1328.79
1269.20
1246.0
1191.62
1135.64
1117.35
1084.69
1045.56
1026.31
941.40
910.14
876.18
854.90
818.23
791.67
775.98
752.45
716.45
659.81
634.88
616.92
601.34
571.14
521.99
516.20
440.12

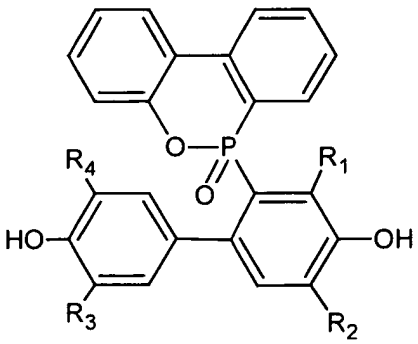
第 2 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



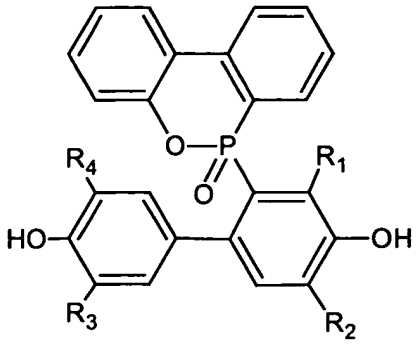
(I)

100年7月5日修(更)正本

公告本

十、申請專利範圍：

1. 一種具有式(I)結構之含磷化合物：



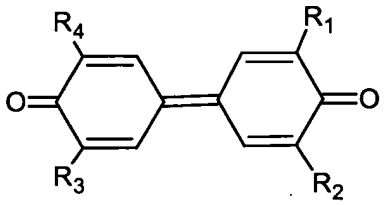
(I)

式中，R_1、R_2、R_3和 R_4為相同或不同，且 R_1、R_2、R_3和 R_4係獨立選自氫原子、鹵素、C1-C8 烷基、鹵 C1-C8 烷基或 C1-C8 烷氧基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之含磷化合物，其中，該 R_1、R_2、R_3和 R_4皆為甲基。

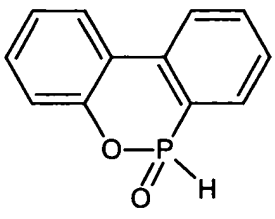
3. 一種製備具有式(I)結構之含磷化合物之方法，包括：

在催化劑和有機溶劑之存在下，使式(II)之化合物



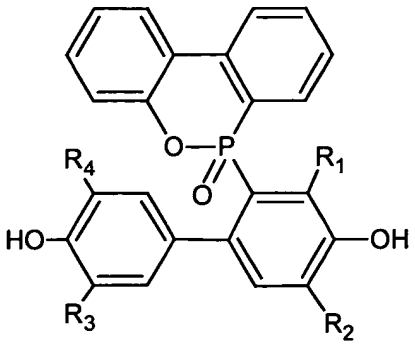
(II)

和式(III)之化合物



(III)

反應獲得式(I)之含磷化合物；



(I)

式中，R_1、R_2、R_3和 R_4為相同或不同，且 R_1、R_2、R_3和 R_4係獨立選自氫原子、鹵素、C1-C8 烷基、鹵 C1-C8 烷基或 C1-C8 烷氧基。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中，該催化劑為鹼性催化劑。

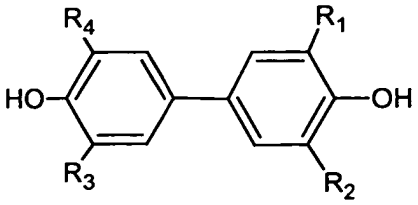
5. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之方法，其中，該催化劑係選自三乙胺、三丙胺、三苯膦(triphenylphosphine)、第三丁氧化鉀(KOt-Bu)或 1,8-二氮雜二環[5.4.0]-十一-7-烯。

6. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中，該式(II)化合物和式(III)化合物的反應時間為 1 至 4 小時。

7. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中，該式(II)化合物和式(III)化合物的反應溫度為 25 至 100℃。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，該反應溫度為 30 至 50℃。

9. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中，該式(II)之化合物係於鹵化銅催化劑之存在下氧化式(IV)化合物 3 至 8 小時而得



(IV)。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中，該鹵化銅催化劑係選自氯化銅(I)、二氯化銅或溴化銅(I)。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中，該鹵化銅催化劑為氯化銅(I)。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中，該式(II)之化合物係於氯化銅(I)催化劑之存在下氧化式(IV)化合物 3 至 4 小時而得。

13. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中，氧化式(IV)化合物之溫度為 45 至 100℃。

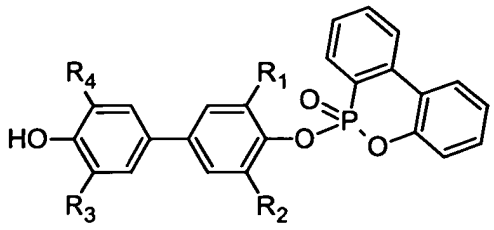
14. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中，氧化式(IV)化合物之溫度為 50 至 60℃。

15. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中，該有機溶劑包括一種或多種選自於甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、四氫呋喃、二甲苯、苯和二甲基甲醯胺所組成之群組。

16. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中，該鹵化銅催化劑的含量為式(IV)化合物含量之 0.05 至 10 wt%。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中，該鹵化銅催化劑的含量為式(IV)化合物含量之 0.05 至 2 wt%。

18. 一種具有式(V)結構之含磷化合物：



(V)

式中，R_1、R_2、R_3和 R_4為相同或不同，且 R_1、R_2、R_3和 R_4係獨立選自氫原子、鹵素、C1-C8 烷基、鹵 C1-C8 烷基或 C1-C8 烷氧基。

19. 如申請專利範圍第 18 項之含磷化合物，其中，該 R_1、R_2、R_3和 R_4皆為甲基。