(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4024645号
(P4024645)
(45)発行日　平成19年12月19日(2007.12.19)　(24)登録日　平成19年10月12日(2007.10.12)

(51)Int.Cl.		F I		
C07F 9/54	(2006.01)	C07F	9/54	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300
C08G 85/00	(2006.01)	C08G	85/00	

請求項の数 2　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願2002-315245(P2002-315245)
(22)出願日　平成14年10月30日(2002.10.30)
(65)公開番号　特開2004-149437(P2004-149437A)
(43)公開日　平成16年5月27日(2004.5.27)
審査請求日　平成16年11月15日(2004.11.15)

(73)特許権者　000126115
エア・ウォーター株式会社
北海道札幌市中央区北３条西１丁目２番地
(73)特許権者　000002141
住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川２丁目５番８号
(74)代理人　100075524
弁理士　中嶋　重光
(74)代理人　100070493
弁理士　山口　和
(72)発明者　高橋　航
茨城県鹿嶋市光３番地　住金エア・ウォーター・ケミカル株式会社開発研究所内

審査官　関　美祝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】トリアリールホスホニオフェノラートの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ハロフェノールとトリアリールホスフィンを、金属ハロゲン化物触媒及び常圧下における沸点が１５０～３００℃の多価アルコールである重合抑制剤の存在下に反応させてヒドロキシフェニルトリアリールホスホニウムハライドを製造したのち、脱ハロゲン化水素することを特徴とするトリアリールホスホニオフェノラートの製造方法。
【請求項２】
前記多価アルコールが、エチレングリコールである請求項１に記載のトリアリールホスホニオフェノラートの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、トリアリールホスホニオフェノラートの製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、熱硬化性樹脂組成物の硬化触媒として有用なトリアリールホスホニオフェノラートを製造する方法としては、アニシジンをジアゾ化してトリアリールホスフィンと反応させてメトキシフェニルトリアリールホスホニウムハライドを製造し、これを脱メチル化した後、脱ハロゲン化水素する方法がある。この方法は製造工程が煩雑であり、またジアゾ化反応を使用するところから安全面の配慮が必要である。また原料のアニシジンは、空気等

による酸化に敏感であり、最終製品の得率や純度等に影響しやすいことからも、樹脂硬化触媒の原料としては適当とは言い難い。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明の目的は、上記懸念材料を考慮して、簡便かつ収率よくトリアリールホスホニオフェノラートを製造する方法を提供することにある。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、ハロフェノールとトリアリールホスフィンを、金属ハロゲン化物触媒及び常圧下における沸点が１５０～３００℃の多価アルコールである重合抑制剤の存在下に反応させてヒドロキシフェニルトリアリールホスホニウムハライドを製造したのち、脱ハロゲン化水素することを特徴とするトリアリールホスホニオフェノラートの製造方法に関する。

【０００５】

【発明の実施の形態】

本発明において使用されるハロフェノールとしては、クロロフェノール、ブロモフェノール、ヨードフェノールなどであり、これらは２－、３－又は４－の各種核置換異性体を使用することができる。この中で最も反応性に富むのはヨードフェノールである。

【０００６】

本発明においてハロフェノールと反応させるトリアリールホスフィンとしては、トリフェニルホスフィン、トリス（２－メチルフェニル）ホスフィン、トリス（３－メチルフェニル）ホスフィン、トリス（４－メチルフェニル）ホスフィン、トリス（２－エチルフェニル）ホスフィン、トリス（３－エチルフェニル）ホスフィン、トリス（４－エチルフェニル）ホスフィン、トリス（２，３－ジメチルフェニル）ホスフィン、トリス（２，４－ジチルフェニル）ホスフィン、ジフェニル（２－メチルフェニル）ホスフィン、ジフェニル（３－メチルフェニル）ホスフィン、ジフェニル（４－メチルフェニル）ホスフィン、トリス（２－トリフルオロメチルフェニル）ホスフィン、トリス（３－メトキシフェニル）ホスフィン、トリス（４－クロロフェニル）ホスフィンなどを挙げることができる。これらの中では、トリフェニルホスフィンが最も好ましい。

【０００７】

ハロフェノールとトリアリールホスフィンは、ハロフェノール１モル当り、トリアリールホスフィンを０．５～１．５モル、好ましくは０．８～１．２モルの割合で使用される。

【０００８】

ハロフェノールとトリアリールホスフィンの反応は、金属ハロゲン化物触媒の存在下に行われる。金属ハロゲン化触媒としては、例えばＩｂ族、IIb族、VIIａ族、VIII族の金属のハロゲン化物であり、具体的には銅、亜鉛、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルなどの金属の塩化物、臭化物、沃化物などである。これらの中では、銅、亜鉛、コバルト、ニッケルのハロゲン化物が好ましく、とくにニッケルのハロゲン化物が最も好ましい。金属ハロゲン化物は、トリアリールホスフィンに対して０．１～５０モル％、好ましくは１～３０モル％の割合で使用される。

【０００９】

ハロフェノールとトリアリールホスフィンの反応は、ハロフェノール自体の重合化を防止するために、重合抑制剤の存在下に行われる。好適な重合抑制剤としては、高沸点、例えば常圧下における沸点が１５０～３００℃の多価アルコールを挙げることができる。より具体的には、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等を例示することができる。これらは２種以上混合して使用することができる。これらの中ではとくにエチレングリコールの使用が最も好ましい。上記重合抑制剤の好適な使用量は、ハロフェノール１重量部当り、０．１～１０重量部、とくに０．５～５重量

部の範囲である。

【００１０】

上記重合抑制剤はまた溶媒として兼用することができる。また反応溶媒として、他に反応に不活性な溶媒を使用してもよい。ハロフェノールとトリアリールホスフィンの反応温度は、原料化合物や重合抑制剤等の種類によっても異なるが、１５０～２５０℃、とくに１６０～２２０℃の範囲が適当である。また反応時間は、原料化合物や重合抑制剤の種類、あるいは反応温度などによって異なるが、例えば０．５～３０時間の範囲において適宜選択される。

【００１１】

上記反応の終了後は、反応混合物を冷却したもの、あるいは反応混合物中の重合抑制剤の一部を蒸留除去して冷却したものに水を加えることにより、原料ハロフェノールの異性体の種類に応じて２－、３－又は４－ヒドロキシフェニルトリアリールホスホニウムハライドを結晶としてあるいは油状物として分離させることができる。この方法では、結晶の分離において濾過が容易であるという利点がある。添加する水の量は、重合抑制剤の一部を除去した又は除去しない反応混合物１重量部当り、２～１０重量部程度の割合とするのが好ましい。分離されたヒドロキシフェニルトリアリールホスホニウムハライドは次いで、水洗あるいは有機溶媒洗浄することにより純度の高い製品を得ることができる。洗浄に使用可能な有機溶媒としては、ヒドロキシフェニルトリアリールホスホニウムハライドが難溶性又は不溶性を示すものであれば良く、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンのような脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンのような芳香族炭化水素などを使用することができる。

【００１２】

上記のようにして反応混合物からヒドロキシフェニルトリアリールホスホニウムハライドを分離除去した母液には、金属ハロゲン化物触媒、重合抑制剤及び水などを含んでおり、これから水を蒸留除去することにより金属ハロゲン化物触媒を溶解した重合抑制剤が回収されるので、反応に再使用することができる。

【００１３】

本発明においては、このようにして得られるヒドロキシフェニルトリアリールホスホニウムハライドを脱ハロゲン化水素してトリアリールホスホニオフェノラートを製造するものである。この反応は、ヒドロキシフェニルトリアリールホスホニウムハライドを適当な溶媒に溶解して、強塩基を用いて行うのが好ましい。使用可能な溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコールを挙げることができ、とくにメタノールが最も好適である。溶媒の使用量は、トリアリールホスホニウムハライド１重量部に対し、３～１０重量部程度である。また強塩基としては、水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウムなどの苛性アルカリを使用するのが好ましい。苛性アルカリは水溶液又は上記アルコールの溶液の形で使用するのが好ましく、またその使用量はトリアリールホスホニウムハライド１モル当り、１．２～２．０モル程度とするのが好ましい。

【００１４】

脱ハロゲン化水素反応は容易に進行するので、たとえば反応温度０～５０℃、０．１～５時間のような条件で行うことができる。反応終了後は、水を添加し、要すれば冷却することにより、使用したトリアリールホスホニウムハライドの種類に応じて２－、３－又は４－トリアリールホスホニオフェノラートの結晶を析出させることができるので、これを濾別する。このときの濾過性も良好であり、濾過に長時間を要することはない。得られた結晶を水洗、乾燥することにより、高純度のトリアリールホスホニオフェノラートを得ることができる。

【００１５】

【実施例】

［実施例１］

ジムロート冷却器を装着した容量１００ｍｌのフラスコに、エチレングリコール１０ｍｌ、２－ヨードフェノール４．４０ｇ（２０ミリモル）、トリフェニルホスフィン６．５６

ｇ（２５ミリモル）及び塩化ニッケル０．１３ｇ（１ミリモル）を仕込み、１８０℃に加熱して２時間攪拌した。次に溶液を１２０℃に冷却したのち、水４０ｍｌを滴下して室温まで溶液を冷却した。析出した結晶を濾過により分離した後、ヘキサン３０ｍｌで洗浄したのち真空加熱乾燥することにより、粗２－ヒドロキシフェニルトリフェニルホスホニウムアイオダイト８．７４ｇ（収率９１％）を得た。その赤外線吸収スペクトルを第１図に示す。波数２９３６ｃｍ$^{-}$に、その水酸基に基づく吸収が認められる。

【００１６】

上記粗２－ヒドロキシフェニルトリフェニルホスホニウムアイオダイト１．９３ｇ（４ミリモル）及びメタノール１０ｍｌを１００ｍｌフラスコに入れ、４０℃に加熱して完全に溶解させた。この溶液に４Ｍ水酸化ナトリウム水溶液２ｍｌを滴下して３０分間保持した。次に水２５ｍｌを滴下して溶液を室温まで冷却した。析出した結晶を濾過により分離した後、水１０ｍｌで洗浄して真空加熱乾燥することにより、２－トリフェニルホスホニオフェノラート１．２７ｇ（収率９３％）を得た。そのマススペクトルを第２図に、また赤外線吸収スペクトルを第３図に示す。マススペクトルにおいては３５４．１のところに強いピークが現れており、また赤外線吸収スペクトルにおいては、原料において認められていた波数２９３６ｃｍ$^{-}$の吸収が消失し、原料の赤外線吸収スペクトルでは隠れていた芳香族性Ｃ－Ｈ伸縮ピークが現れている。また示差操作熱量計に基づく融点は２８７．８℃であった。

【００１７】

【発明の効果】

本発明によれば、簡単かつ収率よく、硬化触媒として有用な高純度のトリアリールホスホニウムフェノラートを高収率で得ることができる。

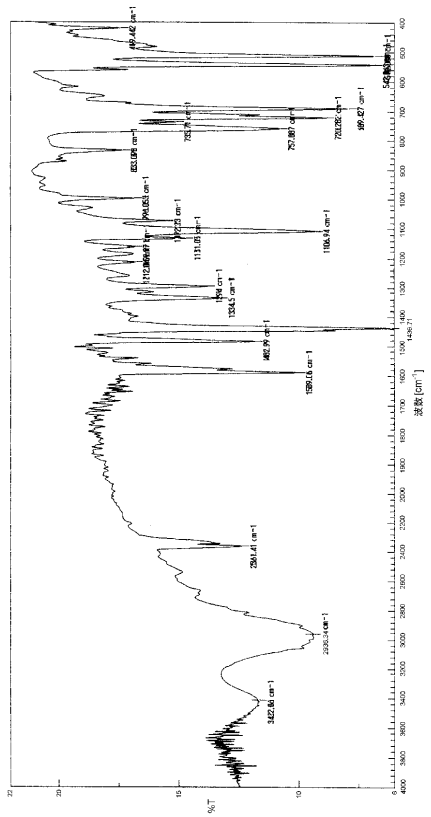
【図面の簡単な説明】

【図１】　実施例で得られた２－ヒドロキシフェニルトリフェニルホスホニウムアイオダイトの赤外線吸収スペクトルである。

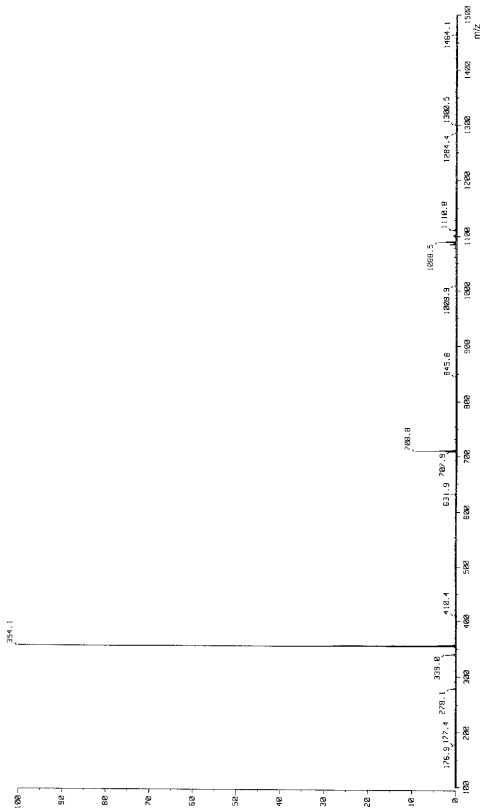
【図２】　実施例で得られた２－トリフェニルホスホニオフェノラートのマススペクトルである。

【図３】　実施例で得られた２－トリフェニルホスホニオフェノラートの赤外線吸収スペクトルである。

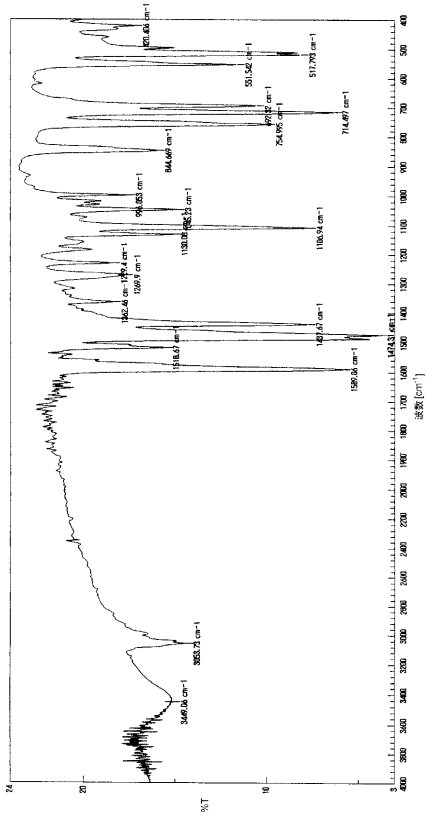
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０９－３２８４９２（ＪＰ，Ａ）
Mervyn K. Cooper et al., Preparation of Hybrid Bidentate Phosphine Ligands by Reduction of Their Benzyl- or Phenyl-phosphonium Salts. X-Ray Crystal Structure of 2-Aminophenyltriphenylphosphonium Tetrachloronickelate(II), Australian Journal of Chemistry, １９９２年, Vol.45, No.3, P.595-609

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C07F 9/54
C07C 39/44
C07C 215/00
CAplus(STN)
CASREACT(STN)