

(ここでR<sub>2</sub>はビスフェノール化合物結合(基)であり、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>はそれぞれ同一のまたは互いに異なるアルキル基、アリール基、アラルキル基またはアルキルアリール基であり、その一方は水素原子であり得る)で表わされるビスフェノール化合物ビスホスフィン酸エステルとを重付加反応させることを特徴とする請求項1記載の重付加共重合体の製造法。

10

【請求項3】

重付加反応が第4オニウム塩触媒、クラウンエーテル錯体触媒、第3アミン触媒または第3ホスフィン触媒の存在下で行われる請求項2記載の重付加共重合体の製造法。

【請求項4】

重付加反応が溶媒の存在下で行われる請求項2または3記載の重付加共重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、重付加共重合体およびその製造法に関する。更に詳しくは、難燃性にすぐれたリン含有ポリエーテル型重付加共重合体およびその製造法に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

ポリエーテル樹脂は、一般にエポキシサイドの開環重合反応によって製造されている。これ以外には、例えばビスフェノールシリルエーテルのジハロ芳香族化合物との重付加反応の如き、ビスフェノールと活性ジハロ芳香族化合物との求核的置換反応による重付加反応、2,6-ジメチル-1,4-ビスフェノールのポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシサイド)への酸化的カップリング重合反応などの製造法も知られている。

【0003】

一方、ハロゲン原子、リン原子、けい素原子等の無機原子を含有する重合体は難燃性を有しており、中でもリン原子を含有する重合体は、ハロゲン含有重合体よりも有毒ガスや煙が少ないばかりではなく、難燃性の点で特にすぐれている。

30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

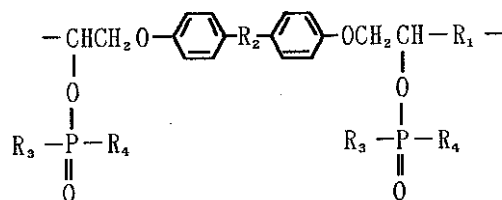
本発明の目的は、それ自身難燃性にすぐれたリン含有ポリエーテル型重付加重合体およびその製造法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、約1500~200000の数平均分子量を有する、ビスエポキシ化合物-ビスフェノール化合物ビスホスフィン酸エステル重付加共重合体によって達成される。そして、このような重付加共重合体は、ビスエポキシ化合物とビスフェノール化合物ビスホスフィン酸エステルとを、第4オニウム塩触媒、クラウンエーテル錯体触媒、第3アミン触媒または第3ホスフィン触媒を用いて重付加反応させることにより製造され、このものは次のような一般式で表わされる繰り返し単位を有する。

40



R<sub>1</sub> : ビスエポキシ化合物残基

R<sub>2</sub> : ビスフェノール化合物結合(基)

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> : それぞれ同一のまたは互いに異なるアルキル基、アリール基、アラルキル基  
またはアルキルアリール基であり、その一方は水素原子であり得る

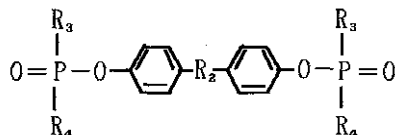
【0006】

【発明の実施の形態】

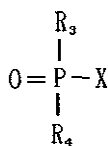
ビスエポキシ化合物としては、グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、グリシジ  
ルアミン型のジグリシジル化合物が用いられる。ジグリシジルエーテル型のものとしては  
、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、臭素化ビスフェノールA型、水添ビスフェノ  
ールA型、ビスフェノールS型、ビスフェノールAF型、ビフェニル型、ビフェニルエーテル  
型、ビフェニルケトン型、ナフタレン型、フルオレン型等の芳香族系のもの、エチレング  
リコール型等の脂肪族系のもののいずれをも用いることができる。

【0007】

これらのビスエポキシ化合物と重付加反応するビスフェノール化合物ビスホスフィン酸エ  
ステルは、一般式



で表わされる。かかる化合物は、ビスフェノール化合物に対し化学量論的には2倍モル量  
あるいは若干過剰量のホスフィン酸ハライド化合物

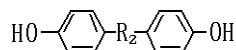


X: ハロゲン原子

を反応させることによって得られる。

【0008】

ビスフェノール化合物



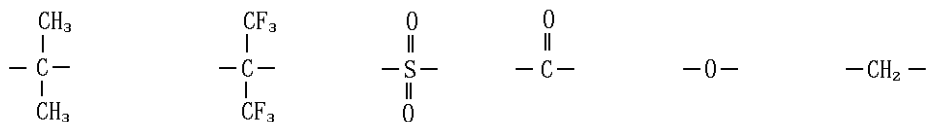
のビスフェノール化合物結合基R<sub>2</sub>としては、

10

20

30

40



等であり得るが、R<sub>2</sub>は2つのフェノール化合物を直接結合させる結合そのものであってもよい。

【0009】

かかるビスフェノール化合物としては、例えばビスフェノールAまたはその3,3',5,5'-テトラクロロ置換体、ビスフェノールF、ビスフェノールAF、ビスフェノールスルホンまたはその3,3',5,5'-テトラプロモ置換体、水添ビスフェノールA、4,4'-ビスフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等が用いられる。

【0010】

また、ハロゲノホスフィン化合物としては、例えばジフェニルホスフィン酸クロライド、メチルフェニルホスフィン酸クロライド、ジメチルホスフィン酸クロライド、ジエチルホスフィン酸クロライド、ジブチルホスフィン酸クロライド等が用いられる。

【0011】

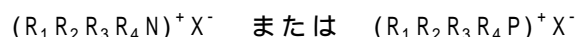
ビスフェノール化合物とホスフィン酸ハライド化合物との間の反応は、ビスフェノール化合物に対して2倍モル量以上（官能基としては等モル量以上）のホスフィン酸ハライド化合物を用い、トリエチルアミン等を触媒としてテトラヒドロ溶媒中等で、約0℃乃至室温条件下で反応させることによって行われる。

【0012】

このようにして得られるビスフェノール化合物ビスホスフィン酸エステルとビスエポキシ化合物との間の反応は、これらを等モル量用い、4級オニウム塩を触媒に用いて行われる。

【0013】

用いられる4級オニウム塩は、次のような一般式で表わされる。



R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub>: 炭素数1~25のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基またはポリオキシアルキレン基であり、あるいはこれらの内2~3個がNまたはPと共に複素環構造を形成することもできる。

X<sup>-</sup>: Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、RCOO<sup>-</sup>、ROSO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等のアニオン

【0014】

具体的には、テトラブチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、テトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムアイオダイド、n-ドデシルトリメチルアンモニウムプロマイド、オクタデシルトリメチルアンモニウムプロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムプロマイド、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルピリジウムプロマイド、セチルピリジウムサルフェート、テトラエチルアンモニウムアセテート、トリメチルベンジルアンモニウムベンゾエート、トリメチルベンジルアンモニウムボレート、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネニウムクロライド、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩類、またはテトラフェニルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムプロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、トリフェニルメトキシメチルホスホニウムクロライド、トリフェニルメチルカルボニルメチルホスホニウムクロライド、トリフェニルエトキシカルボニルメチルホスホニウムクロライド、トリオクチルベンジルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウ

10

20

30

40

50

ムクロライド、トリオクチルエチルホスホニウムアセテート、テトラオクチルホスホニウムクロライド、トリオクチルエチルホスホニウムジメチルホスフェート等の4級ホスホニウム塩類が用いられる。

【0015】

これらの4級オニウム塩は、反応原料に対して約1~20モル%、好ましくは約2~10モル%の割合で用いられる。これ以下の使用割合では、重付加反応が殆んど進行せず、一方これ以上の割合で使用されても、それ以上格別の効果は認められない。

【0016】

ビスエポキシ化合物とビスフェノール化合物ビスホスフィン酸エステルとの反応はまた、クラウンエーテル錯体、第3アミンまたは第3ホスフィンを用いても行われる。クラウンエーテルとしては、例えば12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6、21-クラウン-7、24-クラウン-8等が用いられ、これらがKF、KCl、KBr、CsF、チオシアン酸カリウム、ナトリウムフェノキサイド、カリウムフェノキサイド、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、リン酸ナトリウム、酢酸カリウム等の無機塩類あるいは有機塩類との錯体として用いられる。第3アミンとしては、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン等が、また第3ホスフィンとしてはトリフェニルホスフィン等が用いられる。

10

【0017】

このような触媒を用いての重付加反応は、溶媒の存在下で、約100~180、好ましくは約130~160で約1~60時間またはそれ以上、好ましくは約24~72時間行われる。

20

【0018】

溶媒が用いられる場合には、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素、アニソール等のアルコキシ芳香族炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド等の非プロトン性極性溶媒などが用いられる。

【0019】

【発明の効果】

本発明により、エポキシ基の開裂のみが選択的に進行する重付加反応によって、ポリエーテル結合を形成せしめた重付加共重合体が提供される。この重付加共重合体の製造は、比較的温和な反応条件下で行うことができ、しかも得られた共重合体は、約1500~200000、好ましくは約5000~100000という高い数平均分子量Mnを有している。

30

【0020】

得られた重付加共重合体は、側鎖に高濃度にしてかつ安定なリンを含有するので、それ自身難燃性を有する樹脂を形成する。また、汎用の有機溶媒に対する溶解性も良好であり、例えばクロロホルム、テトラヒドロフラン、非プロトン性極性溶媒(N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等)に可溶性であり、アセトン、酢酸エチル、トルエンには膨潤する。

40

【0021】

【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0022】

参考例1

ビスフェノールスルホン2.952g(11.80ミリモル)およびトリエチルアミン4.52ml(32.22ミリモル)を120mlのテトラヒドロフラン中に溶解させた溶液中に、テトラヒドロフラン10ml中に溶解させたジフェニルホスフィン酸クロライド5.862g(22.77ミリモル)を、窒素ガス雰囲気中0以下で1時間かけて滴下した。0で1時間攪拌した後室温迄温度を上げ、更に3時間攪拌した。

50

## 【0023】

反応混合物にクロロホルム200mlおよび水100mlを加え、5分間攪拌した後有機相を分け、50mlずつの水で4回洗浄し、無水MgSO<sub>4</sub>上で乾燥させてクロロホルムを留去した。残渣を、クロロホルム-酢酸エチル(容積比1.6:1)混合溶媒で4回再結晶すると、融点195.8~197.8の無色の結晶として、ビス(4,4'-ジフェニルホスフィニルオキシ)フェニルスルホンが5.293g(収率93%)得られた。

## 【0024】

## 参考例2

ビスフェノールAF5.194g(17.59ミリモル)およびジフェニルホスフィン酸クロライド9.158g(38.70ミリモル)を用い、参考例1と同様の反応および分離・精製が行われた。ただし、精製は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い、酢酸エチル-クロロホルム(容積比2.5:1)混合溶媒を溶出液として行われた。融点52.3~53.8の2,2-ビス(4,4'-ジフェニルホスフィニルオキシ)フェニル-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンが12.086g(収率93%)得られた。

10

## 【0025】

## 参考例3

ビスフェノールA 1.854g(8.12ミリモル)およびジフェニルホスフィン酸クロライド4.228g(17.86ミリモル)を用い、参考例2と同様の反応および分離・精製が行われた。ただし、溶出液としては、容積比2:1の同じ混合溶媒が用いられた。融点58.9~59.9の2,2-ビス(4,4'-ジフェニルホスフィニルオキシ)フェニルプロパンが2.131g(収率61%)得られた。

20

## 【0026】

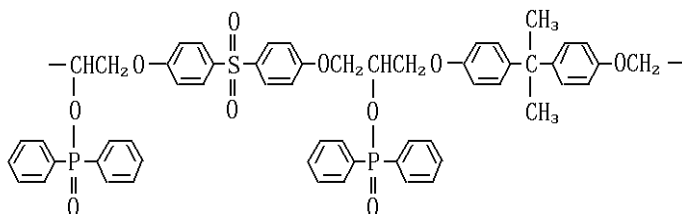
## 実施例1

容量5mlのアンブル中に、参考例1のビス(4,4'-ジフェニルホスフィニルオキシ)フェニルスルホン0.3253g(0.5ミリモル)およびテトラブチルアンモニウムクロライド6.9mg(0.025ミリモル;5モル%)を仕込み、これをシュリンクラインに結び、60℃で6時間乾燥させた。その後、ビスフェノールAジグリシジルエーテル0.1702g(0.5ミリモル)およびN-メチル-2-ピロリドン1mlをそこに添加し、凍結-ポンプ-解凍サイクルで4回脱気し、シールした後、150℃の油浴中に25時間浸漬した。

## 【0027】

反応混合物を冷却した後、90容積%メタノール水中で沈殿させ、口過して集められた固型物を5mlのジメチルホルムアミドに溶解させ、再び90容積%メタノール水中で沈殿させた。集められた重合体を、減圧下60℃で12時間乾燥させ、式

30



40

で表わされる繰り返し単位を有する重付加共重合体0.471g(収率95%)を得た。

Tg(DSC法): 109°C

Mn(ポリスチレン基準、DMFを溶出液とするGPCから換算): 1.56

Mw/Mn(分子量分布を示す): 1.39

赤外線吸収スペクトル(KBr): 1590 $\text{cm}^{-1}$ (芳香族C=C)

1494 $\text{cm}^{-1}$ (芳香族C=C)

1255 $\text{cm}^{-1}$ (-O-)

1129 $\text{cm}^{-1}$ (P=O)

976 $\text{cm}^{-1}$ (C-O-P)

10

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$ ): 1.60ppm(s, 6H,  $\text{CH}_3$ )

2.2 ppm(m, 弱, 残りのエポキシ基)

4.10~4.55ppm(d, 8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ )

4.82~5.18ppm(m, 2H, CH)

6.58~8.02ppm(m, 36H, 芳香核H)

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$ ): 30.9, 41.6, 67.0, 67.6, 71.8, 113.8, 114.9  
、127.7, 128.3, 128.6, 129.4, 131.4, 131.5, 131.6, 132.3, 134.3, 143.7,  
155.8, 161.6ppm

20

元素分析( $\text{C}_{57}\text{H}_{47}\text{F}_6\text{O}_{10}\text{P}_2\text{S}$ ) $n$ :

計算値 C: 62.23%, H: 4.22%

実測値 C: 61.65%, H: 4.12%

【 0 0 2 8 】

実施例 2

30

実施例1において、テトラブチルアンモニウムクロライドの代わりに同モル量の他の4級オニウム塩、クラウンエーテル錯体、第3アミンまたは第3ホスフィンを用い、次の表1に示されるような結果を得た。

表1

No.	触媒	収率(%)	Mn	Mw/Mn
1	テトラエチルアンモニウムブロマイド	95	8200	1.30
2	テトラブチルアンモニウムブロマイド	97	11400	1.28
3	テトラブチルアンモニウムアイオダイド	100	8800	1.19
4	テトラブチルホスホニウムクロライド	99	15600	1.30
5	テトラブチルホスホニウムブロマイド	54	12200	1.39
6	テトラフェニルホスホニウムクロライド	100	12100	1.41
7	テトラフェニルホスホニウムブロマイド	97	8900	1.35
8	18-クラウンエーテル-6/カリウムフェノキシド	95	13000	1.48
9	18-クラウンエーテル-6/塩化カリウム	98	12000	1.32
10	ジアザピシクロ [5.4.0] -7-ウンデセン	93	11000	1.33
11	4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン	93	11000	1.31
12	トリフェニルホスフィン	91	13000	1.41

【0029】

実施例3

実施例1において、N-メチル-2-ピロリドンの代わりに同量の他の有機溶媒を用い、次の表2に示されるような結果を得た。

表2

No.	溶媒	収率(%)	Mn	Mw/Mn
1	トルエン	99	17000	1.73
2	アニソール	100	11200	1.32
3	0-ジクロロベンゼン	94	14800	1.33
4	ジメチルホルムアミド	99	15200	1.64
5	ジメチルアセトアミド	96	18300	1.69

【0030】

実施例4

実施例1において、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの代わりに同モル量の他のビスエポキシ化合物が用いられ、次の表3に示されるような結果を得た。

10

20

30

40



表 3

No.	ビスエポキシ化合物	収率(%)	Mn	Mw/Mn	Tg(°C)
1	4,4'-ビスフェノールジグリシジルエーテル	99	11800	1.44	139
2	ブチレングリコールジグリシジルエーテル	64	13300	1.32	54
3	4,4'-ビスフェノールエーテル ジグリシジルエーテル	93	17600	1.70	100
4	6,6'-ジグリシジルオキシ-4,4,4',4',7, 7'-ヘキサメチルビス-2,2'-スピロクロマン	96	12200	1.17	91
5	ビスフェノールSジグリシジルエーテル	95	11000	1.39	129
6	4,4'-ビスフェノールケトンジグリシジル エーテル	96	15800	1.58	118

10

## 【0031】

## 実施例 5

実施例1において、ビス(4,4'-ジフェニルホスフィニルオキシ)フェニルスルホンの代りに、参考例2で得られた2,2-ビス(4,4'-ジフェニルホスフィニルオキシ)フェニル-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンの同モル量が用いられ、また種々のビスエポキシ化合物が用いられた。得られた結果は、次の表4に示される。

20

表 4

No.	ビスエポキシ化合物	収率(%)	Mn	Mw/Mn	Tg(°C)
1	ビスフェノールAジグリシジルエーテル	98	10600	1.22	95
2	ブチレングリコールジグリシジルエーテル	93	5600	1.11	39
3	4,4'-ビスフェノールエーテル ジグリシジルエーテル	99	12400	1.23	76
4	6,6'-ジグリシジルオキシ-4,4,4',4',7, 7'-ヘキサメチルビス-2,2'-スピロクロマン	92	11600	1.27	122
5	ビスフェノールSジグリシジルエーテル	94	10200	1.22	97
6	4,4'-ビスフェノールケトンジグリシジル エーテル	94	11100	1.24	105

30

## 【0032】

## 実施例 6

実施例1において、ビス(4,4'-ジフェニルホスフィニルオキシ)フェニルスルホンの代りに、参考例3で得られた2,2-ビス(4,4'-ジフェニルホスフィニルオキシ)フェニルプロパンの同モル量が用いられ、また種々のビスエポキシ化合物が用いられた。得られた結果は、次の表5に示される。

40

表 5

No.	ビスエポキシ化合物	収率(%)	Mn	Mw/Mn	Tg(°C)
1	ビスフェノールSジグリシジルエーテル	98	8400	1.17	79
2	4,4'-ビスフェノールケトンジグリシジル エーテル	98	9400	1.22	85

---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08G 59/00- 59/72

C08G 75/00- 75/32

C08G 79/00- 79/14

CA(STN)

REGISTRY(STN)