

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6250453号
(P6250453)

(45) 発行日 平成29年12月20日 (2017.12.20)

(24) 登録日 平成29年12月1日 (2017.12.1)

(51) Int.Cl. F1
C07C 39/17 (2006.01) C07C 39/17 CSP

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2014-65648 (P2014-65648)	(73) 特許権者	000243272
(22) 出願日	平成26年3月27日 (2014. 3. 27)		本州化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2014-208635 (P2014-208635A)		東京都中央区京橋1丁目1番1号
(43) 公開日	平成26年11月6日 (2014. 11. 6)	(74) 代理人	100122954
審査請求日	平成29年1月31日 (2017. 1. 31)		弁理士 長谷部 善太郎
(31) 優先権主張番号	特願2013-67825 (P2013-67825)	(74) 代理人	100162396
(32) 優先日	平成25年3月28日 (2013. 3. 28)		弁理士 山田 泰之
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	芦田 一仁
			和歌山県和歌山市小雑賀2-5-115
			本州化学工業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	橋本 祐樹
			和歌山県和歌山市小雑賀2-5-115
			本州化学工業株式会社総合研究所内

最終頁に続く

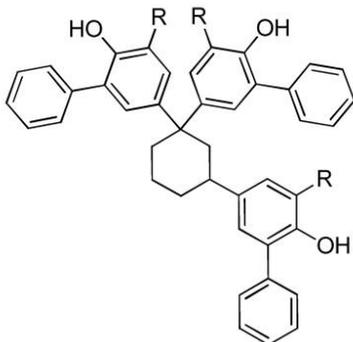
(54) 【発明の名称】 トリスフェノール化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



(式中、Rは互いに同一であり、水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)で表わされるトリスフェノール化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シクロヘキサン環の1 - 位及び3 - 位に3つのフェニル置換ヒドロキシフェニル基を結合してなる新規なトリスフェノール化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、トリス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン類について各種化合物が知られている(特許文献1~4)。また、このようなポリフェノール類はポリカーボネート樹脂等の熱可塑性合成樹脂原料、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂原料、或いは半導体用フォトレジスト等の感光性材料の原料等として多様な分野で用いられている。

近年、このような用途分野の材料において、各種性能向上の要求がますます高度化し、とくに耐熱性、耐水性、電気特性、屈折率等の光学特性の一層の向上が求められてきている。そのため、原料ポリフェノール類についても一層の性能向上が求められ、特に耐熱性、耐水性、電気特性、光学特性などに優れ、しかも有機溶剤への溶解性や樹脂への相溶性の向上などが求められてきている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平06 - 242599号公報

【特許文献2】特開2000 - 63308号公報

【特許文献3】特開2003 - 114530号公報

【特許文献3】特開2002 - 16106号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、本発明は、有機溶剤への溶解性や樹脂との相溶性が向上した新規なポリフェノール化合物を提供することを目的とする。

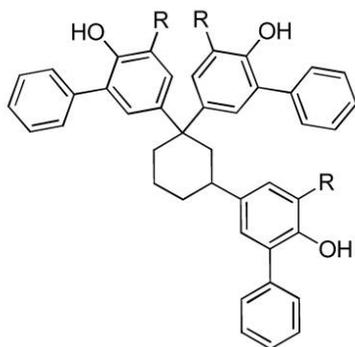
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上述の課題解決のために鋭意検討した結果、下記一般式(1)で示されるポリフェノール化合物は、従来公知のトリスフェノール化合物と比較し溶解性が大きく向上することを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明によれば、一般式(1)

【化1】



(式中、Rは互いに同一であり、水素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基を表す。)で表わされるトリスフェノール化合物が提供される。

【発明の効果】

【0006】

本発明による新規なトリスフェノール化合物は、シクロヘキサン環を中心骨格とし、その1 - 位に2つ、3 - 位に1つの、3 フェニル 4 ヒドロキシフェニル基が結合して

いるので、従来のトリスフェノール化合物と比較して有機溶剤への溶解性が向上する。

また、これを感光性組成物原料に使用する場合には、溶剂量を削減したり、トリスフェノール又はその誘導体の使用量を多くすることができる。さらに結晶が析出しにくくなり、組成物の保存安定性も向上する。

また、これをエポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂等の樹脂原料に使用した場合、製造時において、操作性が向上したり、溶剤使用量が低減できる。

さらに、3つの各々のヒドロキシフェニル基で同じ置換基が同じ位置に置換しているので、フェノール性水酸基の反応性が均等であることを求められるポリカーボネート樹脂等の用途に好適に使用することができる。

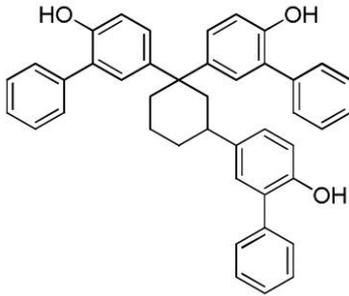
【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明によるトリスフェノール化合物は、上記一般式(1)で表わされる。上記一般式(1)において、置換基Rは互いに同一であり、水素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基を表し、アルキル基としては具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、プロピル基又はブチル基は、直鎖状でも、分岐鎖状でもよい。好ましくはRは水素原子又はメチル基である。

従って、本発明のトリスフェノール化合物としては、具体的には例えば、

1, 1, 3 トリス(3 フェニル 4 ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン

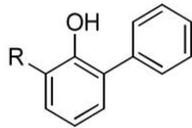


1, 1, 3 トリス(3 メチル 5 フェニル 4 ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1, 3 トリス(3 t ブチル 5 フェニル 4 ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等が挙げられる。

【0008】

このような本発明によるトリスフェノール化合物は、その製造方法は特に制限されるものではないが、例えば、2-シクロヘキセン-1-オンと2-フェニル置換フェノール類を反応させることにより得られる。具体的には、酸触媒の存在下に、必要に応じて反応溶媒を添加し、2-シクロヘキセン-1-オンと下記一般式(2)で表されるフェノール類を反応させることにより得ることができる。

フェノール類



一般式(2)

(式中、Rは一般式(1)のそれと同じである。)

【0009】

上記フェノール類において、置換基Rは一般式(1)のそれと同じであり、水素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基を表し、アルキル基としては具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、プロピル基又はブチル基は、直鎖状でも、分岐鎖状でもよい。好ましくはRは水素原子又はメチル基である。

10

20

30

40

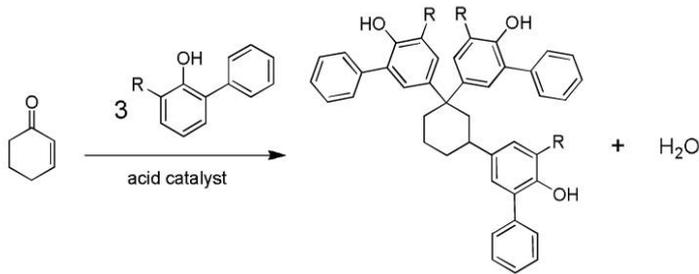
50

従って、本発明のトリスフェノール化合物の製造において、上記一般式(2)で表わされるフェノール類としては、具体的には例えば2-フェニルフェノール、2-メチル-6-フェニルフェノール、2-エチル-6-フェニルフェノール、2-フェニル-6-プロピルフェノール、2-tert-ブチル-6-フェニルフェノール等が挙げられる。これらのなかでは、特に、2-フェニルフェノール及び2-メチル-6-フェニルフェノールが好ましく用いられる。

【0010】

このような2-シクロヘキセン-1-オンと上記一般式(2)で表されるフェノール類の反応を以下に反応式で例示する。

反応式(1)



10

【0011】

上記フェノール類と2-シクロヘキセン-1-オンとの反応において、フェノール類は2-シクロヘキセン-1-オンに対し好ましくは3~50モル倍の範囲、より好ましくは5~30モル倍、特に好ましくは8~20モル倍の範囲で用いられるが、これに限定されるものではない。

上記フェノール類と2-シクロヘキセン-1-オンとの反応において、原料や触媒が十分に混合できない場合には反応溶媒を用いる方が好ましい。反応溶媒を用いる場合、反応に悪影響がでない範囲において、溶媒の種類及び添加量について特に制限はない。反応溶媒としては具体的には例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノールまたは2-プロパノール等の低級脂肪族アルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキソラン等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の飽和脂肪族炭化水素類、またはこれらの混合溶媒が挙げられる。このような溶媒は、フェノール類100重量部に対して、通常1~100重量部の範囲、好ましくは5~20重量部の範囲で用いられるが、これに限定されるものではない。

20

30

【0012】

またフェノール類と2-シクロヘキセン-1-オンとの反応において用いられる上記酸触媒としては、具体的には例えば、塩化水素ガス、塩酸、硫酸、リン酸、無水硫酸等の無機酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸またはトリクロロ酢酸等の有機酸、塩化アルミニウム、塩化鉄等のハロゲン化金属類または陽イオン交換樹脂等の固体酸等が挙げられる。このような酸触媒においては酸触媒の酸性度は強い方が好ましく、特に塩化水素ガスが好ましい。

40

酸触媒の使用量は、反応条件や触媒の種類により適量が異なるので一概には言えないが、例えば、塩化水素ガスを使用する場合は、原料フェノール類、フェノール類と溶媒および/または助触媒からなる溶液またはスラリー液中に乾燥塩化水素ガスを導入して飽和状態にした後、2-シクロヘキセン-1-オンを逐次添加して反応を行うのが好ましい。

【0013】

更に、フェノール類と2-シクロヘキセン-1-オンとの反応を促進するために、助触媒を用いることができる。

助触媒は使用しなくても反応は進行する。しかしながら反応収率および反応速度の観点から、助触媒を使用する方が好ましい。

助触媒としては反応に悪影響を及ぼさず反応促進するものであれば特に制限はないが、

50

例えば、メルカプト基を有する化合物乃至高分子化合物が好ましく、具体的には例えばメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、*n* オクチルメルカプタン、*n* ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類やメルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸等のメルカプタンカルボン酸、メルカプト基を有する陽イオン交換樹脂または有機高分子シロキサン等が挙げられる。助触媒としてメチルメルカプタンを使用する場合、ナトリウム水溶液として用いてもよい。

助触媒の使用量は、反応条件や種類により適量が異なるので一概には言えないが、例えば、アルキルメルカプタンを使用する場合、2 シクロヘキセン 1 オンに対し 0.5 ~ 50 モル%、好ましくは 2 ~ 30 モル%、特に好ましくは 4 ~ 20 モル%の範囲が例示できる。

10

【0014】

反応温度は、通常 0 から 80 の範囲、好ましくは 10 ~ 60 の範囲、特に好ましくは 15 ~ 50 の範囲である。このような反応条件において、反応は通常 2 ~ 48 時間程度、好ましくは 6 ~ 24 時間程度行なえばよい。

反応に際し、原料の仕込み方法や反応方法は特に制限されないが、公知のビスフェノール類やトリスフェノール類の反応で用いられる方法に従って行うことができる。

例えば、酸触媒として塩化水素ガスを使用する場合、反応容器に所定量の原料フェノール類、必要に応じて、助触媒および/または反応溶媒を仕込み、反応容器内を窒素等の不活性ガスで置換した後、乾燥塩化水素ガスで系内を飽和させ、塩化水素ガス気流下に攪拌しながら、所定の反応温度まで昇温した後、そこに今ひとつの原料である 2 - シクロヘキセン - 1 - オンを逐次添加する方法などが挙げられる。

20

【0015】

反応終了後、反応終了液から目的物を単離するには、公知の単離方法を適用することができる。例えば、得られた反応終了混合物にアルカリ水溶液を加えて、酸触媒を中和した後、更に水と分離する芳香族炭化水素や脂肪族ケトン等の溶媒を加え、水層を分離除去する。その後、必要に応じて、得られた油層に水を加え攪拌して水洗した後、水層を分離除去する操作を 1 回乃至複数回繰り返す行い、水洗後の目的物を含む油層を冷却するか若しくは貧溶媒に添加して目的物を晶析または沈殿させた後、濾過することにより目的物の粗製結晶、または固体を得る。或いはまた、上記の水層を分離除去して得られた目的物を含む油層は、これを蒸留することにより溶媒と未反応フェノール類を留去した後、その残渣を適宜の溶媒に溶解させて、得られた目的物を含む溶液を冷却するか若しくは貧溶媒に添加して晶析または沈殿させた後、濾過することにより目的物の粗製結晶、または固体を得てもよい。

30

【0016】

得られるトリスフェノール化合物の種類や反応条件によっては、前記アルカリ水溶液による中和終了後の溶液にそのまま適宜の溶媒を加えて目的物を晶析または沈殿させてもよく、あるいは目的物の結晶化が困難な場合には、蒸留して得られた残渣を冷却して目的物の粗製物として得てもよい。

更に必要に応じ、公知の単離精製方法、例えば適宜の晶析溶剤からの精製方法やカラム分離による精製方法などを用いて、上記得られた粗製結晶、または固体から高純度のトリスフェノール化合物を得ることもできる。例えば、得られた目的物の粗製結晶、または固体をトルエン等の芳香族炭化水素溶媒、メタノール等のアルコール溶媒、アセトンやメチルイソブチルケトン等の脂肪族ケトン溶媒等の適宜の晶析溶剤に溶解し、そのまま冷却して再結晶するか、あるいは貧溶媒を加えた後、これを冷却して、析出した結晶を濾別して、トリスフェノール化合物の高純度品を得る。

40

上記単離精製のための晶析工程においては、目的とするトリスフェノール化合物によっては使用する溶媒や原料フェノール類との付加物結晶（アダクト結晶）として得られる場合もある。

【実施例】

【0017】

50

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1 [1, 1, 3 - トリス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンの合成]

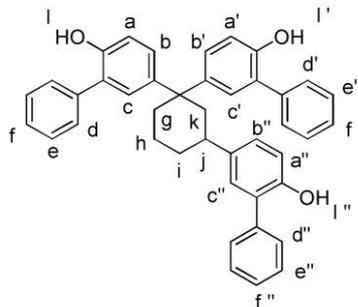
2-フェニルフェノール 177 g、ドデシルメルカプタン 0.5 g、メタノール 177 g を 1 リットル容量の 4 つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下で液温を 42 °C まで昇温した後、系内が塩化水素ガスで飽和するまで吹き込んだ。内温を 39 ~ 41 °C に維持しつつ、攪拌下これに 2-シクロヘキセン 1-オン 10.1 g を 2 時間で滴下し、滴下終了後、塩化水素ガスを吹き込みながら 39 ~ 41 °C で 2.5 時間攪拌した。反応終了後、水酸化ナトリウム水溶液を加え中和した後、トルエンを加えて水層を分離除去した。その後、水を加え攪拌して水洗し、水層を分離して得られた油層からトルエンと未反応の 2-フェニルフェノールを減圧下で留出させて除去し、純度 77.0% (高速液体クロマトグラフィー法) の 1, 1, 3 - トリス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン 93.6 g を得た。さらに分取液体クロマトグラフィーにて精製を行い、純度 97.2% (高速液体クロマトグラフィー法) の 1, 1, 3 - トリス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンを取得した。

10

分子量：587 (M-H)⁻ (液体クロマトグラフィー質量分析法)

融点：確認できず (示差走査熱量測定法)

¹H NMR (400 MHz) 測定 (溶媒：DMSO-d₆) : 表 1 参照



20

【表 1】

帰属	シフト値 (ppm)	シグナル	プロトン数
g ~ k	1.53 ~ 2.83	m	9
a, a', a''	6.77 ~ 6.96	d × 3	3
b ~ f, b' ~ f', b'' ~ f''	7.03 ~ 7.56	m	21
l, l', l''	9.25 ~ 9.40	s × 3	3

30

¹H NMR (400 MHz) 同定結果 (内部標準：テトラメチルシラン)

【0018】

得られた純度 77.0% の 1, 1, 3 - トリス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンの一部にトルエンを加え昇温し、溶解させた後、冷却し、結晶化を試みたが、何も析出しなかった。さらに、このトルエン溶液にシクロヘキサンを加えたが、二層に分離しただけで何も析出しなかった。1, 1, 3 - トリス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンはトルエンに対する溶解性が非常に高いと考えられる。

40

また、純度 77.0% の 1, 1, 3 - トリス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンをメタノールに溶解して 10% 濃度の溶液とした。

この溶液を多量の水中に滴下し、析出した固体を濾別して、乾燥し、純度 78.0% (高速液体クロマトグラフィー法) の 1, 1, 3 - トリス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)シクロヘキサンの非晶質の粉末状固体を得た。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 智也

和歌山県和歌山市小雑賀 2 - 5 - 1 1 5 本州化学工業株式会社総合研究所内

審査官 早川 裕之

(56)参考文献 特許第 6 1 3 8 1 1 5 (J P , B 2)
特許第 6 1 8 1 0 4 8 (J P , B 2)
特許第 6 0 6 8 2 0 4 (J P , B 2)
特開 2 0 1 3 - 2 5 6 4 9 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 3 / 1 4 7 2 6 5 (W O , A 1)
特開 2 0 1 3 - 2 2 7 2 8 0 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 1 6 5 3 0 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 6 1 0 6 1 (J P , A)
特開平 3 - 0 9 0 0 5 2 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 2 3 1 0 7 9 (J P , A)
米国特許第 5 1 1 0 9 9 3 (U S , A)
特開 2 0 0 0 - 0 6 3 3 0 8 (J P , A)
特開平 6 - 2 4 2 5 9 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 7 C 3 9 / 1 7

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)