

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4638759号
(P4638759)

(45) 発行日 平成23年2月23日(2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月3日(2010.12.3)

(51) Int.Cl.

C07C 65/105 (2006.01)

F1

C07C 65/105 CSP

請求項の数 3 (全 9 頁)

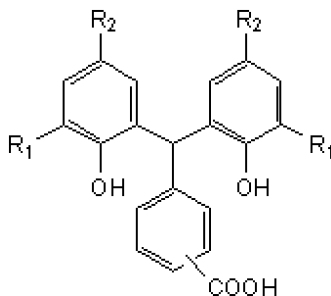
(21) 出願番号	特願2005-110478 (P2005-110478)	(73) 特許権者	000243272
(22) 出願日	平成17年4月7日(2005.4.7)		本州化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-290755 (P2006-290755A)		東京都中央区京橋1丁目1番1号
(43) 公開日	平成18年10月26日(2006.10.26)	(74) 代理人	100105061
審査請求日	平成19年10月2日(2007.10.2)		弁理士 児玉 喜博
		(74) 代理人	100122954
			弁理士 長谷部 善太郎
		(72) 発明者	八尾 和彦
			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	藤岡 岳史
			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
		審査官	高橋 直子
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な2, 2'-メチレンビスフェノール化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

【化1】



一般式(1)

一般式(1)で表される2,2'-メチレンビスフェノール化合物。

(式中、R₁、R₂はそれぞれ独立して炭素原子数1~8のアルキル基を示し、また、カルボキシル基の置換位置はp位又はm位である。)

【請求項2】

R₁が炭素原子数4~8の3級アルキル基である請求項1に記載の2,2'-メチレンビスフェノール化合物。

【請求項3】

2,2'-〔(4-カルボキシフェニル)メチレン〕ビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)である請求項2に記載の2,2'-メチレンビ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、新規な2,2'-メチレンビスフェノール化合物に関し、詳しくは、1分子中にメチン基を介して2個の立体障害の大きい2-ヒドロキシフェニル基と1個のカルボキシフェニル基を有する新規なビスフェノール化合物に関する。このようなビスフェノール化合物は、酸化防止剤、熱安定剤、写真材料用銀塩の還元剤、集積回路の封止材料、積層材料、感光性レジスト材料、エポキシ樹脂の原料、エポキシ樹脂の硬化剤、感熱記録材料の顕色剤や退色防止剤、殺菌剤、殺菌防黴剤等或いはその原料又は添加剤として有用である。

10

【背景技術】

【0002】

ヒドロキシフェニルのヒドロキシル基の両隣及びパラ位に、メチル基より大きい立体障害性置換基を有するヒンダードフェノール化合物は、従来より、酸化防止剤、熱安定剤、写真材料用銀塩の還元剤、集積回路の封止材料、積層材料、感光性レジスト材料、エポキシ樹脂の原料、エポキシ樹脂の硬化剤、感熱記録材料の顕色剤や退色防止剤、殺菌剤、殺菌防黴剤等或いはその原料又は添加剤として用いられてきている。

近年、特に、写真材料用銀塩の還元剤や電気電子機器の部品の分野において、機器の小型化と高性能化の要請に伴って、それらに用いられる有機材料についても、長期安定性、電気絶縁性、感光材料における高感度、高解像度、易現像性等、ますます諸性能の向上が求められるに至り、ビスフェノール型のヒンダードフェノール化合物も検討されてきている。従来このような、ビスフェノール型のヒンダードフェノール化合物としては、例えば、鎖状アルキル基が置換したメチン基に結合する2つのフェノール核のそれぞれのヒドロキシル基がメチン基に対してオルト位に結合したビスフェノール化合物(特開2003-015252号公報)や脂環アルキル基が置換したメチン基に結合する2つのフェノール核のそれぞれのヒドロキシル基がメチン基に対してオルト位に結合したビスフェノール化合物(特開2004-203823号公報)などが知られている。

20

しかしながら、メチン基に結合する2つのフェノール核のそれぞれのヒドロキシル基がメチン基に対してオルト位に結合したビスフェノール化合物であって、しかもメチン基にカルボキシフェニル基が置換したタイプのビスフェノール型ヒンダードフェノール化合物は知られていない。このような構造の化合物は、1分子中に、反応性の高い2つのヒドロキシル基を持つと共に、反応性や溶解性の異なるカルボキシル基も有するため、例えば、溶媒への溶解性、感光基を有する化合物との反応性や、銀塩の還元性能、現象液との親和性能において、従来のビスフェノール型ヒンダードフェノール化合物にない多様な性能の発現、或いは、性能の向上が期待されそれゆえ、上記した多様な高機能化の要求性能に応えるものと思われる。

30

【0003】

【特許文献1】特開2003-015252号公報

【特許文献2】特開2004-203823号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、ビスフェノール型ヒンダードフェノール化合物の上述した事情に鑑みて、各種の反応性に優れ、また有機溶剤への溶解性にも優れ、種々の用途への展開が可能であるほか、更には、感光性材料、安定剤、銀塩の還元剤としても有用に用いられることが期待される新規なビスフェノール型ヒンダードフェノール化合物、特に、メチン基にカルボキシフェニル基が結合した構造を有する新規な2,2'-メチレンビス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】

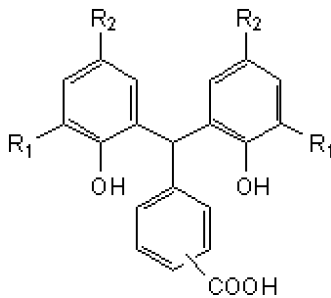
50

【 0 0 0 5 】

本発明によると、下記一般式(1)で表される新規な2,2'-メチレンビスフェノール化合物が提供される。

【 0 0 0 6 】

【化1】



一般式(1)

(式中、R₁、R₂はそれぞれ独立して炭素原子数1~8のアルキル基を示し、また、カルボキシル基の置換位置はp位又はm位である。)

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明による2,2'-メチレンビスフェノール化合物は、メチン基に結合する2つのフェノール核のそれぞれのヒドロキシル基がメチン基に対してオルト位に結合したビスフェノール型ヒンダードフェノール化合物であって、しかもメチン基に、反応性や溶解性の異なるカルボキシル基を持つカルボキシフェニル基が置換しているため、例えば、溶媒への溶解性、感光基を有する化合物との反応性や、銀塩の還元性能、現象液との親和性能において、多様な性能の発現、或いは、性能の向上が期待され、それゆえ、多様な高機能化要求性能に応える化合物である。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 8 】

本発明による、前記一般式(1)で表される2,2'-メチレンビスフェノール化合物において、R₁、R₂で表される炭素原子数1~8の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、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、neo-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等の直鎖状ないし分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。また、R₁、R₂は同じであっても、異なってもよい。これらの中では、水酸基に対して立体障害がより大きくなる点でR₁としては炭素原子数3~8の2級アルキル基が好ましく、炭素原子数4~8の3級アルキル基がさらに好ましい。

【 0 0 0 9 】

従って、前記一般式(1)で表される2,2'-メチレンビスフェノール化合物としては、具体例には、例えば、化合物

2,2'-〔(4-カルボキシフェニル)メチレン〕ビス(4,6-ジメチルフェノール)：(化合物A)、

2,2'-〔(3-カルボキシフェニル)メチレン〕ビス(4,6-ジメチルフェノール)、

2,2'-〔(4-カルボキシフェニル)メチレン〕ビス(6-メチル-4-t-オクチルフェノール)、

2,2'-〔(4-カルボキシフェニル)メチレン〕ビス(4,6-ジエチルフェノール)、

2,2'-〔(4-カルボキシフェニル)メチレン〕ビス(4,6-ジイソプロピルフェノール)、

2,2'-〔(4-カルボキシフェニル)メチレン〕ビス(6-t-ブチル-4-メチルフェノール)：(化合物B)、

2,2'-〔(3-カルボキシフェニル)メチレン〕ビス(6-t-ブチル-4-メチルフェノール)、

2,2'-〔(4-カルボキシフェニル)メチレン〕ビス(6-t-ブチル-4-エチルフェノール)、

2,2'-〔(4-カルボキシフェニル)メチレン〕ビス(6-sec-ブチル-4-メチルフェノール)

10

20

30

40

50

：（化合物 C）、
 2,2'-〔（4-カルボキシフェニル）メチレン〕ビス〔6-t-オクチル-4-メチルフェノール〕
 ：（化合物 D）、
 2,2'-〔（4-カルボキシフェニル）メチレン〕ビス〔4,6-ジ-t-ブチルフェノール〕：（
 化合物 E）、
 2,2'-〔（3-カルボキシフェニル）メチレン〕ビス〔4,6-ジ-t-ブチルフェノール〕、
 2,2'-〔（4-カルボキシフェニル）メチレン〕ビス（4,6-ジ-sec-ブチルフェノール）：（
 化合物 F）、
 2,2'-〔（3-カルボキシフェニル）メチレン〕ビス（4,6-ジ-sec-ブチルフェノール）、
 2,2'-〔（4-カルボキシフェニル）メチレン〕ビス（6-t-オクチル-4-メチルフェノール
 ）
 2,2'-〔（3-カルボキシフェニル）メチレン〕ビス（6-t-オクチル-4-メチルフェノール
 ）
 2,2'-〔（4-カルボキシフェニル）メチレン〕ビス（6-t-オクチル-4-イソプロピルフェ
 ノール）、

10

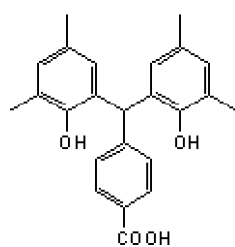
等を挙げることができる。これらの中では、 R_1 が炭素原子数 3 ~ 8 の 2 級又は 3 級アル
 キル基である、例えば化合物 B, C, D, E, F が好ましく、炭素原子数 4 ~ 8 の 3 級アル
 キル基である、例えば化合物 B, E, D がさらに好ましい。

下記に、例示の化合物 A ~ F の化学構造式を示す。

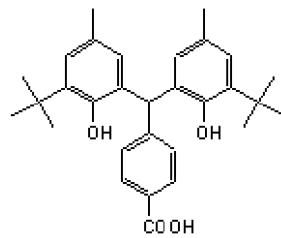
【 0 0 1 0 】

20

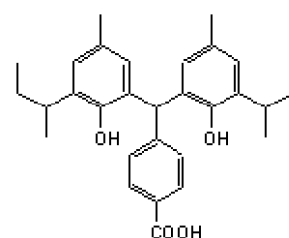
【化 2】



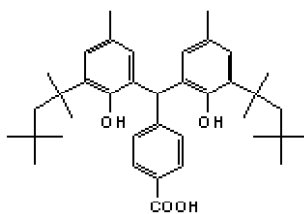
化合物 A



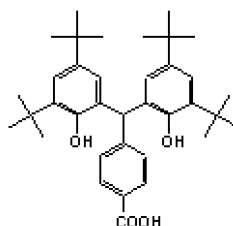
化合物 B



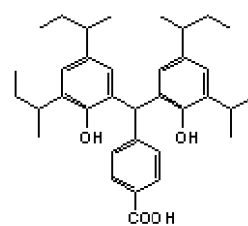
化合物 C



化合物 D



化合物 E



化合物 F

30

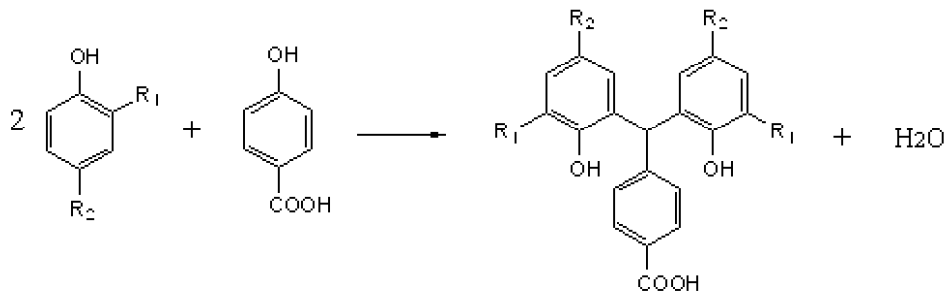
【 0 0 1 1 】

かかる本発明による新規な 2,2'-メチレンビスフェノール化合物は、その製造方法につ
 いては、特に制限はないが、例えば、下記一般式 (2) で表される 2,4-ジアルキルフェノ
 ールと下記一般式 (3) で表されるカルボキシベンズアルデヒドを原料とし、酸又はアル
 カリ触媒の存在下に脱水縮合反応を行うことにより得ることができる。下記に化学反応式
 を例示する。

40

【 0 0 1 2 】

【化3】



一般式(2)

一般式(3)

(一般式2において、 R_1 、 R_2 は、一般式1のそれと同じであり、また、一般式3において、カルボキシル基の置換位置は、p位又はm位である。)

【0013】

上記製造方法において、一般式(2)で表される原料2,4-ジアルキルフェノールとしては、置換基 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して炭素原子数1~8のアルキル基を示し、 R_1 は炭素原子数3~8の2級アルキル基が好ましく、炭素原子数4~8の3級アルキル基がさらに好ましい。

従って、一般式(2)で表される2,4-ジアルキルフェノールとしては、具体的には、例えば、2,4-キシレノール、2-メチル-4-t-ブチルフェノール、2-メチル-4-t-オクチルフェノール、2,4-ジエチルフェノール、2,4-ジイソプロピルフェノール、2-t-ブチル-4-メチルフェノール、2-t-ブチル-4-エチルフェノール、2-sec-ブチル-4-メチルフェノール、2,4-ジ-t-ブチルフェノール、2,4-ジ-sec-ブチルフェノール、2-t-オクチル-4-メチルフェノール、2-t-オクチル-4-イソプロピルフェノール等が挙げられる。

【0014】

また、上記製造方法において、もう一方の原料である上記一般式(3)で表されるカルボキシベンズアルデヒドとしては、具体的には、3-カルボキシベンズアルデヒド、4-カルボキシベンズアルデヒドが挙げられる。これらのなかでは、4-カルボキシベンズアルデヒドが、例えば、レブリン酸やビルビン酸のような脂肪族カルボニル化合物では、2,4-ジアルキルフェノールと酸触媒中で反応させた場合、分子内でラクトン環を形成する可能性があり、そのような分子内環化が起こりにくい理由で好ましい。

2,4-ジアルキルフェノールとこれらカルボキシベンズアルデヒドとの反応において、2,4-ジアルキルフェノールは、カルボキシベンズアルデヒドに対して、2倍モル以上、通常、2~10倍モルの範囲で用いられるが、好ましくは、3~6倍モル量の範囲で用いられる。

また、上記製造方法において、2,4-ジアルキルフェノールとカルボキシベンズアルデヒドとの脱水縮合反応において用いられる酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、無水硫酸、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、しゅう酸、リン酸、強酸性イオン交換樹脂等の無機又は有機の強酸類を好ましい具体例として挙げる事ができる。

また、アルカリ触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド等の無機又は有機の強アルカリ類を好ましい具体例として挙げる事ができる。

【0015】

このような酸触媒又はアルカリ触媒は、その使用量は特に限定されないが、通常、例えば、35%塩酸の場合は、2,4-ジアルキルフェノール100重量部に対して、5~50重量%、好ましくは、10~30重量%の範囲で用いられる。水酸化ナトリウムや水酸化カリウムの場合は、アルデヒドに対して1.1~3モル倍の範囲で用いられる。

反応は、酸触媒を用いる場合は、通常、0~100、の範囲、好ましくは、20~70、より好ましくは45~55にて、また、アルカリ触媒を用いる場合は、通常50~150、よ

10

20

30

40

50

り好ましくは80～120 において、窒素気流下に攪拌しながら、2～72時間程度、通常、5～24時間程度反応を行えばよい。

反応において、溶媒は、用いてもよく、また用いなくてもよい。しかしながら、原料のアルキルフェノールが高融点であるか、或いは反応液粘度が高いなどの理由で反応溶液の攪拌が十分できない場合には、反応に不活性な溶媒、例えば、トルエンなどの芳香族炭化水素等の溶媒を使用することが好ましい。この場合、溶媒の使用量としては、反応容積率が大きくなりすぎる等、反応工程に悪影響を及ぼさなければ、特に制限はされないが、通常、原料アルキルフェノールに対し、0.1～5重量倍の範囲、好ましくは、0.5～2重量倍の範囲で用いられる。

上記の製造方法において、反応の態様については特に限定されないが、例えば、2,4-ジアルキルフェノールと酸又はアルカリ触媒、必要に応じて溶媒を攪拌混合し、昇温した後、これにカルボキシベンズアルデヒドを添加混合して、反応を行う。

反応に際し、通常、反応によって生成する2,2'-メチレンビスフェノール化合物は、反応溶剤に溶解し難いために、上記反応温度条件下では、反応液中に析出する場合がある。この場合は、反応終了後、得られた反応液に、酸触媒を用いている場合は、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリを加えて、また、アルカリ触媒を用いている場合は、塩酸等の酸を加えて、酸触媒又はアルカリ触媒を中和した後、脂肪族ケトン等の良溶媒を加えて、加温し、結晶を溶解する。次いで、水層を分離して、得られた油層を晶析、濾過するか、又は必要に応じて溶媒を蒸留等により留去した後に油層と違う組成の溶媒を加えて晶析、濾過して粗結晶を得る。さらに、必要に応じて、再度溶媒を加えて、晶析し、濾過、乾燥して、これを必要に応じて1回ないし複数回行えば、本発明の2,2'-メチレンビスフェノール化合物の高純度品を得ることができる。

【0016】

上記精製のための晶析溶剤としては、晶析条件、精製効果、経済性等を考慮して、適宜に選択される。芳香族炭化水素としては、例えば、トルエン、キシレン、クメン等を挙げることができ、また、脂肪族ケトンとしては、例えば、イソプロピルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン等を挙げることができ、また脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、t-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ブチルアルコール、などを挙げることができる。また、これらの溶剤は、混合して用いてもよい。

このような晶析溶剤は、通常、粗結晶100重量部に対して、100～1000重量部、好ましくは、200～500重量部の範囲で加えることによって、目的とする2,2'-メチレンビスフェノール化合物を高純度に晶析させることができる。

【0017】

(実施例)

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【実施例1】

【0018】

(2,2'-〔(4-カルボキシフェニル)メチレン〕ビス(6-t-ブチル-4-メチルフェノール)：化合物Bの合成)

攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた3L容量の四つ口フラスコに35wt%塩酸67.5g(原料アルキルフェノールに対し、27.4wt%)、2-t-ブチル-4-メチルフェノール246.0g(1.5mol)及びトルエン196.8gを仕込み、フラスコ内温を44～47 に保持しつつ攪拌下、これに、p-カルボキシベンズアルデヒド45.0g(0.3mol)を30分かけて添加した。

添加終了後、同温度を維持しつつ、さらに約8時間反応させた。反応途中において結晶が析出した。反応終了後、トルエン50gを加え、次いで16%水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、メチルイソブチルケトンを加えて85 に昇温して析出した結晶を溶解した。その後、混合液から水層を分液して除去した。得られた油層を水洗した後、この油層を110mmHgで140 まで昇温して溶媒を除去後、濃縮残液にトルエンとメチルエチルケトンを加え

10

20

30

40

50

て、晶析して得られた粗結晶103.1 gを濾別した。この粗結晶に再度トルエンを加えて再結晶し、白黄色粉末結晶として下記の2,2'-[(4-カルボキシフェニル)メチレン]ビス(6-t-ブチル-4-メチルフェノール) 95.3 g (高速液体クロマトグラフ分析による純度99.8%)を得た。

p-カルボキシベンズアルデヒドに対する収率は69mol%であった。

融点251 (示差熱分析法)

質量分析法 LC MS(APCI⁻)

分子量 459 (M⁺H⁺)

赤外線吸収スペクトル分析(KBr法)

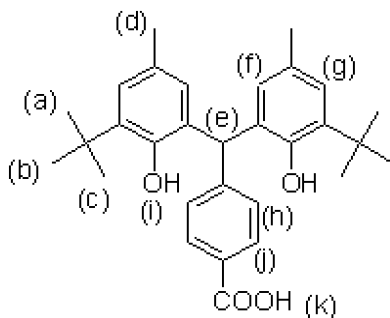
水酸基: 3600cm⁻¹

カルボン酸(-COOH): 2950、1682cm⁻¹

¹H-NMRスペクトル分析(400MHz、溶媒DMSO-d)

【0019】

【化4】



【0020】

(表1)

帰属	(ppm)	シグナル	プロトン数
a, b, c	1.35	s	18
d	2.09	s	6
e	6.16	s	1
f	6.33	s	2
g	6.92	s	2
h	7.03-7.05	d	2
i	7.60	s	2
j	7.84-7.86	d	2
k	12.81	s	1

【実施例2】

【0021】

(2,2'-[(4-カルボキシフェニル)メチレン]ビス(4,6-ジメチルフェノール): (化合物A)の合成)

攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた1 L容量四つ口フラスコに35wt%塩酸48.8 g (原料アルキルフェノールに対し、20wt%)、2,4-ジメチルフェノール244.0 g (2.0mol)を仕込み、フラスコ内温を50~55 に保持しつつ攪拌下、これにp-カルボキシベンズアルデヒド30 g (0.2mol)を30分かけて添加した。

添加終了後、同温度を維持しつつ、さらに約6時間反応させた。反応途中において結晶が析出した。反応終了後、メチルイソブチルケトン300 gを加え、次いで16%水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、昇温し、析出した結晶を全て溶解した。その後、混合液から水層を分液して除去した。得られた油層を水洗した後、この油層を40mmHgで135 まで昇温して溶媒を除去後、濃縮残液にトルエンとメチルエチルケトンを加えて、晶析して得られた粗結晶57.4 gを濾別した。

この粗結晶に再度トルエンを加えて再結晶し、淡黄色粉末結晶として下記の2,2'-[(4

10

20

30

40

50

-カルボキシフェニル)メチレン)ビス(4,6-ジメチルフェノール) 54.2 g (高速液体クロマトグラフ分析による純度97.4%)を得た。

p - カルボキシベンズアルデヒドに対する収率は72mol%であった。

融点 254 (示差熱分析法)

質量分析法 LC MS(APCI)

分子量 375(M H)⁻

赤外線吸収スペクトル分析(KBr法)

水酸基 : 3600cm⁻¹

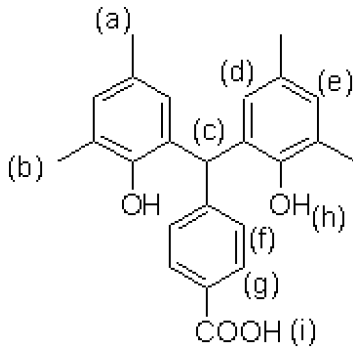
カルボン酸(COOH) : 2914、1688cm⁻¹

¹H-NMRスペクトル分析(400MHz、溶媒DMSO-d)

10

【 0 0 2 2 】

【化5】



20

【 0 0 2 3 】

(表2)

帰属	(ppm)	シグナル	プロトン数
a	2.06	s	6
b	2.13	s	6
c	6.23	s	1
d	6.32	s	2
e	6.76	s	2
f	7.10-7.12	d	2
g	7.84-7.86	d	2
h	8.02	s	2
i	12.81	s	1

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-54002(JP,A)
特開昭62-296(JP,A)
特開2004-203823(JP,A)
特開2001-226332(JP,A)
特開平6-157421(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 65/105
CAplus/REGISTRY(STN)