

ホスフィン酸, ホスホン酸セグメントを有するアクリル系モノマーの合成およびその耐候性共重合体

Preparation of Acrylic Monomers Containing Phosphinic and Phosphonic Segments and the Characterization of Weatherproof Copolymers

杉矢 正*, 稲葉佳子, 原 義房

Masashi SUGIYA*, Yoshiko INABA, and Yoshifusa HARA

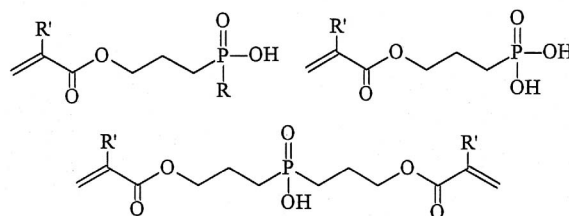
Acrylic monomers containing phosphinic and phosphonic segments were synthesized with a high yield starting from sodium hypophosphite. Optical filters were prepared by copolymerization of the above compounds with methyl methacrylate. These filters were found to exhibit excellent weatherproof characteristics under conditions of high temperature and humidity.

1 緒 言

アクリル系ポリマーは一般に、透明性、耐光・耐候性が優れ、モノマーの選択、組み合わせによって物性を分子設計し易いという特徴がある。その応用分野は、プラスチック、ゴム、塗料、接着剤、粘着剤、UV・EB硬化型樹脂など極めて広範囲にわたっている。含りんモノマーとして、りん酸基を持つアクリル系モノマーが、共栄社化学、城北化学、大八化学、日本化薬などから多種類市販され、相当量使用されている。このモノマーを共重合させることにより、金属（アルミ、鉄、銅など）への密着性が向上するとともに、防錆性、耐薬品性、防汚性、難燃性などを付与することができる。

しかし、りん酸基由来のP-O-C結合は、耐水性、耐加水分解性が悪く、特に高温・高湿度下では徐々に加水分解されて、りん酸セグメントが脱離し、失透、ブリーディングの発生、機能性の低下、金属からの剥離などが起こることがある。そこで、塗料、樹脂メーカーなどから耐候性を改善した含りんモノマーの要望が寄せられていた。

そこで、Scheme 1に示されるような新規な3種類の含りんモノマーを、次亜りん酸ナトリウムを原料に合成したので報告する。これらの含りんモノマーは、耐加水分解性、耐熱性の期待できるP-C結合でアクリル基にジョイントされていることを特徴とする。また、メタクリル酸メチルなどとキャスト重合させて得られた樹脂は、従来の含りんモノマーに比べて格段に耐候性が向上し、高温、高湿度の過酷な条件下で長時間、透明性を失わなかった。



Scheme 1 Acrylic monomers containing phosphinic or phosphonic segments. R = H, alkyl; R' = H, CH₃.

2 実 験

2.1 試 薬

合成に用いた次亜リン酸ナトリウムは、日本化学工業(株)製を使用した。1-ブテンは、シリンダー入りの東京化成試薬一級を、1-オクテン、アリルアルコール、アクリロイルクロリド、メタクリロイルクロリド、アクリル酸、メタクリル酸、酸触媒p-トルエンスルホン酸1水塩(以下PTSと略記する。)、重合禁止剤p-メトキシフェノール(以下MEHQと略記する。))は、東京化成試薬一級を使用した。過酸化触媒tert-butylperoxy-2-ethylhexanoateは、日本油脂(株)製の商品名パーブチルO(以下パーブチルOと略記する。))を用いた。相関移動触媒tributylhexadecylphosphonium bromideは、日本化学工業(株)製の商品名ヒスコリンPX-416B(以下PX-416Bと略記する。))を用いた。また、従来のモノマーとの比較に用いた2-methacryloyloxyethyl acid phosphateは、共栄社化学(株)製ライトエステルP-2M(以下P-2Mと略記する。))を使用した。

2.2 装 置

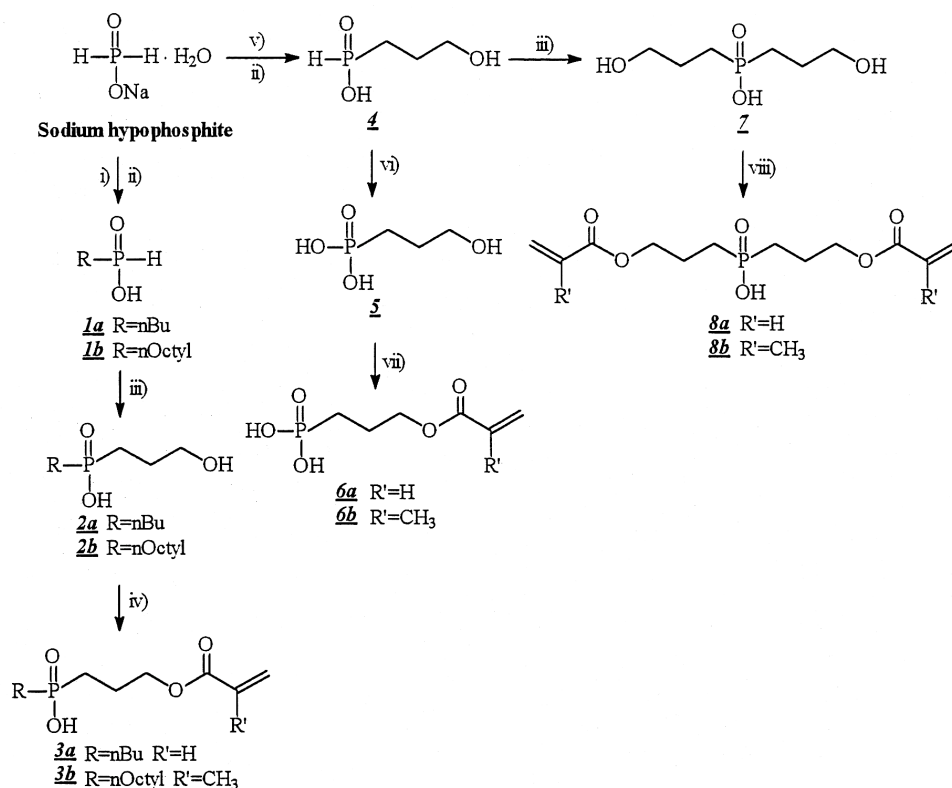
合成に用いた耐圧容器は、耐圧硝子工業(株)のガラ

ス製オートクレーブ(耐圧は、10kg/cm²)を使用した。得られた生成物の同定には、¹H-NMR、³¹P-NMRスペクトルは、日本電子(株)製NMR測定装置JNM-LA300(300MHz ¹H-NMR, 121.6 MHz ³¹P-NMR)を用い、溶媒にはCD₃OD(TMS)、CDCl₃(TMS)を、³¹P-NMRは外部標準として85%リン酸を使用した。FAB-MASSスペクトルは、日本電子(株)製質量分析装置JMS-DX303を用い、測定媒体にはエチレングリコールを使用した。IRスペクトルは、日本分光(株)製FT-IR測定装置FT-IR430を用い、測定方法はKBr板液膜法で測定した。

キャスト重合で得られたフィルターの耐候特性の測定は、ナガノ科学機械製作所(株)製恒温恒湿槽LH-20-11Mを用い、耐候性評価は日本電色工業(株)製濁度計NDH-2000で濁度(HAZE)を測定し、透過率の測定は、U-3400分光光度計を用いた。

2.3 モノマーの合成

次亜リン酸ナトリウムを出発原料とし、ホスフィン酸またはホスホン酸基を有するアクリル系モノマーの合成ルートを、Scheme 2に記載した。以下に具体的な化合物の合成方法を述べる。



Scheme 2 Preparation of monomers containing phosphinic or phosphonic acid segments. i) olefin, tert-butylperoxy 2-ethyl hexanoate (radical initiator) ii) HCl iii) allyl alcohol, tert-butylperoxy 2-ethyl hexanoate iv) acrylic acid, p-toluenesulfonic acid, tributylhexadecylphosphonium bromide (PTC), p-methoxyphenol v) allyl alcohol, tert-butylperoxy 2-ethyl hexanoate vi) H₂O₂ vii) (meth)acryloyl chloride, p-methoxyphenol viii) (meth)acryloyl chloride, NaOHaq, p-methoxyphenol.

2.3.1 Butylphosphinic acid (1a)

300mLの耐圧ガラス容器に次亜リン酸ナトリウム1水塩70.8g(0.66mol)、エタノール30g、純水10gを仕込み、系内を真空置換した。1-ブテンを初めに3.1gだけ仕込み、90°Cに昇温させると、圧力計は2.2kg/cm²を示した。40gのエタノールに溶解させたパーブチルO1.73g(8 mmol)の溶液を、徐々に圧入ポンプで添加した。反応して圧力が減少したら、1-ブテンを仕込み、数回に分けて合計で1-ブテン12.3g(0.22mol)を仕込んだ。触媒溶液は、6時間かけて圧入添加した。冷却後、未反応の1-ブテンをブローし、析出した過剰の次亜リン酸ナトリウム1水塩を39.0g回収した。反応液を濃塩酸でpH1にして、ジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン相を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ別、濃縮することにより、微黄色液体22.1gを得た。1-ブテン基準の粗収率は、82.3%であった。

¹H-NMR(CDCl₃, δ) 0.93(t, J = 7.3Hz, 3H), 1.37-1.49(m, 2H), 1.51-1.65(m, 2H), 1.71-1.82(m, 2H), 7.08(td, J = 1.9 Hz, J = 539.7 Hz, 1H), 12.19(s, 1H); ³¹P-NMR(CDCl₃, δ) 37.8(md, J = 539.7 Hz); FT-IR(液膜, cm⁻¹) 2946, 2885(C-H伸縮), 2610(POOH伸縮), 2335(P-H伸縮), 1160(P=O伸縮), 975(P-O-H伸縮); FAB-MS(Pos, m/e) 123[M+H]⁺

2.3.2 Octylphosphinic acid (1b)

500mLの四つ口フラスコに、次亜リン酸ナトリウム1水塩79.5g(0.75mol)、純水20mL、メタノール220mLを仕込み、パーブチルO 2.05g(9.5mmol)を1-オクテン56.1 g(0.5mol)に溶解させた溶液を、約3時間かけてメタノール還流下に、滴下反応させた。滴下終了後、同温度で2時間熟成させ、エバポレーターで溶媒を留去させた。この残液に純水300mLを加え、50%水酸化ナトリウム水溶液でpHを9~10に調製した後、トルエン50mLで未反応の1-オクテンや不純物を抽出除去した。分離した水相に50%硫酸水溶液でpHを1に調製して2液に分離した。その分離した液にジクロロメタン200mLを加えて抽出分離し、ジクロロメタンを回収すると無色透明油状物質87.6g (粗収率 98.3%)を得た。

¹H-NMR(CDCl₃, δ) 0.88(t, J=7.2Hz, 3H), 1.21-1.75(m, 14H), 7.08(d, J=537 Hz, 1H), 11.56(s, 1H); ³¹P-NMR(CDCl₃, δ) 37.9(md, J = 537 Hz); FT-IR(液膜, cm⁻¹) 2925, 2856(C-H伸縮), 2600(POOH伸縮), 2340(P-H伸縮), 1170(P=O伸縮), 975(P-O-H伸縮); FAB-MS(Pos, m/e) 179[M+H]⁺

2.3.3 (3-Hydroxypropyl)butylphosphinic acid (2a)

四つ口フラスコに1a 20.0g(0.164mol)を仕込み、窒素気流下、160°Cに昇温した。次いで、滴下ロートに仕込んだパーブチルO 0.71g (3.2 mmol)をアリルアルコール11.4g(0.195mol)に溶解した溶液を、約90分で滴下反応した。

滴下終了後、同温度で2時間熟成した。冷却後、過剰のアリルアルコールを真空ポンプで完全に留去させると、無色透明粘性液体26.0g(粗収率 88.0%)を得た。

¹H-NMR(CDCl₃, δ) 0.90-0.95(m, 3H), 1.14-1.83(m, 10H), 3.66(t, J = 4.9 Hz, 2H), 9.01(s, 1H); ³¹P-NMR(CDCl₃, δ) 58.0(m)

2.3.4 (3-Hydroxypropyl)octylphosphinic acid (2b)

四つ口フラスコに1b 53.5g(0.3mol)を仕込み、窒素気流下、160°Cに昇温した。次いで、滴下ロートに仕込んだパーブチルO0.88g(4.0mmol)をアリルアルコール18.6 g(0.32mol)に溶解した溶液を、約90分で滴下反応した。滴下終了後、同温度で2時間熟成した。冷却後、過剰のアリルアルコールを真空ポンプで完全に留去させると、白色固体69.4gを得た。さらに、アセトニトリルにより再結精製することにより、融点72°Cの白色結晶を57.1g(粗収率 80.6%)を得た。¹H-NMR(CDCl₃, δ) 0.88(t, J = 6.9Hz, 3H), 1.27-1.37(m, 10H), 1.52-2.18(m, 8H), 3.71(t, J = 5.9 Hz, 2H), 6.88(s, 1H); FT-IR(液膜, cm⁻¹) 3305(-OH伸縮), 2974, 2925, 2860(C-H伸縮), 2640(-POOH伸縮), 1472(-CH₂-変角), 1220(P=O伸縮), 1059(P-O-H伸縮), 1012(C-O伸縮), 718(P-C伸縮)

2.3.5 (3-Acryloyloxypropyl)butylphosphinic acid (3a)

攪拌機、温度計、窒素導入管、重比重定量用Dean Stark trapおよびコンデンサーを備えた500mLの四つ口フラスコに、2a 63.5g(0.352mol)、アクリル酸77.2g(1.07 mol)、テトラクロロエチレン300ml, MEHQ 0.4g, PTS 0.5g, PX-416B 1.0gを仕込んだ。窒素ガスをゆっくり吹き込みながら徐々に温度を上げて、還流温度で3時間反応させた。トラップに約6mLの水が捕集された。反応液は、エバポレーターで濃縮し、ジクロロメタン200ml、純水400mLで3回抽出洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させ、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥させた。無色透明の液体68.1g(粗収率 82.5 %)が得られた。

¹H-NMR(CDCl₃, δ) 0.93(t, J = 6.6Hz, 3H), 1.20-2.40(m, 8H), 3.99-4.37(m, 2H), 2.66-2.70(m, 2H), 5.84(dd, J = 10.4 Hz, J = 1.5Hz, 1H), 6.12(dd, J = 10.4Hz, J = 17.4Hz, 1H), 6.41(dd, J = 17.1Hz, J = 1.5Hz, 1H), 11.61(s, 1H); ³¹P-NMR(CDCl₃, δ) 76.2(m); FT-IR(液膜, cm⁻¹) 2950, 2885(C-H伸縮), 2565(-POOH伸縮), 1722(C=O伸縮), 1622(C=C伸縮), 1458(-CH₂-変角), 1408(=CH₂面内変角), 1260(C-O伸縮), 1175(P=O伸縮), 970(P-O-H伸縮), 895(=CH₂面外変角)

2.3.6 (3-Methacryloyloxypropyl)octylphosphinic acid (3b)

3aと同様の操作方法で、2aのかわりに2bを、またアクリル酸のかわりにメタクリル酸を用いて合成した。粗収率 96.1%; ¹H-NMR(CDCl₃, δ) 0.88(t, J = 6.8Hz, 3H), 1.17-2.26(m,

21H), 3.99-4.37(m, 2H), 5.51(d, $J = 1.8\text{Hz}$, 1H), 6.08(d, $J = 1.8\text{Hz}$, 1H), 11.28(s, 1H); FT-IR(液膜, cm^{-1}) 2920, 2852(C-H伸縮), 2552(-POOH伸縮), 1704(C=O伸縮), 1632(C=C伸縮), 1450(-CH₂-変角), 1410(=CH₂面内変角), 1278(C-O伸縮), 1150(P=O伸縮), 978(P-O-H伸縮), 890(=CH₂面外変角)

2.3.7 3-Hydroxypropylphosphinic acid (4)

攪拌機, 温度計, 滴下ロート, コンデンサーを備えた1000mLの四つ口フラスコに, 次亜りん酸ナトリウム1水塩106.0g(1.0mol), 純水30mL, エタノール300mLを仕込み, パーブチルO3.50gをアリルアルコール48.2 g(0.83mol)に溶解させた溶液を, 約4時間かけてエタノール還流下に, 滴下反応させた。滴下終了後, 同温度で2時間熟成させ, 室温まで冷却した。この反応液に(1+1)塩酸水溶液をpH1の酸性となるまで添加したところ, 塩化ナトリウムが析出してきた。液量を1/2まで濃縮し, 生成した塩を濾別除去し, エバポレーターで濃縮することにより無色透明液体94.8gを得た。アリルアルコール基準の粗収率は92.1%であった。

¹H-NMR(CD₃OD, δ) 1.70-1.96(m, 4H), 3.68(t, $J = 5.6\text{ Hz}$, 2H), 5.84(s, 1H), 7.06(d, $J = 5.43\text{Hz}$, 1H); ³¹P-NMR(CD₃OD, δ) 31.9(td, $J = 13.4\text{Hz}$, $J = 5.43\text{Hz}$); FT-IR(液膜, cm^{-1}) 3250(ν -OH), 2950, 2880(ν -CH), 2760(ν -POOH), 2370(ν -PH), 1145(ν -P=O), 952(ν -P-OH)

2.3.8 3-Hydroxypropylphosphonic acid (5)

500mL四つ口フラスコに4 62.9g(0.5mol), 純水200mLを仕込み, 80°Cに昇温した。次いで, 滴下ロートに仕込んだ35%過酸化水素72.9g(0.75mol)を, 90~95°Cに保ちながら, 約1時間かけて滴下した。滴下終了後, 同温度で2時間熟成した。冷却後, 溶媒をエバポレーターで濃縮し, さらに真空ポンプで乾燥させると, 無色透明な粘性液体67.3gを得た。粗収率は96.2%であった。

¹H-NMR(D₂O, δ) 1.74-2.02(m, 4H), 3.60-3.68(m, 2H), 5.40(d, $J = 6.1\text{Hz}$, 2H); ³¹P-NMR(D₂O, δ) 31.9(s); FT-IR(液膜, cm^{-1}) 3290(ν -OH), 2910(ν -CH), 2760(ν -POOH), 1140(ν -P=O), 970(ν -P-OH)

2.3.9 3-Acryloyloxypropylphosphonic acid (6a)

攪拌機, 温度計, および蒸留ラインを備えた1000mLの四つ口フラスコに, 5 44.1g(0.3 mol), アセトニトリル500mLを仕込み, 常圧にて攪拌しながら加熱して, アセトニトリルを約200mL留出させた。アクリル酸クロライド36.3g(0.4 mol), MEHQ 1.5gを添加し, 木下式ボールフィルターで窒素ガスを系内に絶えず導入しながら, 50°Cにて3時間反応させた。反応液を濃縮し, さらに真空ポンプで

乾燥すると, 無色透明な粘性液体を59.6g得た。粗収率は97.2%であった。

¹H-NMR(CD₃OD, δ) 1.82-2.04(m, 4H), 4.19-4.25(m, 2H), 5.84(dd, $J = 10.4\text{Hz}$, $J = 1.5\text{Hz}$, 1H), 6.12(dd, $J = 10.4\text{Hz}$, $J = 17.4\text{Hz}$, 1H), 6.41(dd, $J = 17.1\text{Hz}$, $J = 1.5\text{Hz}$, 1H), 10.96(s, 2H); FT-IR(液膜, cm^{-1}) 2920(ν -CH), 2730(ν -POOH), 1715(ν -C=O), 1630(ν -C=C-C=O), 1170(ν -P=O), 975(ν -P-OH)

2.3.10 3-Methacryloyloxypropylphosphonic acid (6b)

6aと同様の操作方法で, アクリル酸のかわりにメタクリル酸を用いて合成した。

¹H-NMR(CD₃OD, δ) 1.77-2.30(m, 7H), 4.09-4.23(m, 2H), 5.62(d, $J = 1.8\text{Hz}$, 1H), 5.82(s, 2H), 6.09(d, $J = 1.8\text{Hz}$, 1H); ³¹P-NMR(CD₃OD, δ) 29.9(s); FT-IR(液膜, cm^{-1}) 2900(ν -CH), 2735(ν -POOH), 1720(ν -C=O), 1155(ν -P=O), 975(ν -P-OH)

2.3.11 Bis(3-hydroxypropyl)phosphinic acid (7)

500mL四つ口フラスコに4 105.9g(0.8mol)を仕込み, 窒素気流下, 100°Cに昇温した。次いで, 滴下ロートに仕込んだパーブチルO3.17gをアリルアルコール55.7 g(0.96mol)に溶解した溶液を, 約4時間かけて滴下した。滴下終了後, 同温度で2時間熟成した。冷却後, 過剰のアリルアルコールを真空ポンプで完全に留去させると, 微黄色の粘性液体147.0gを得た。中和滴定純度96.8%, 収率は97.7%であった。
¹H-NMR(D₂O, δ) 1.45-1.82(m, 8H), 3.37(m, 4H), 4.65(s, 1H); ³¹P-NMR(D₂O, δ) 52.6(s); FT-IR(液膜, cm^{-1}) 3330(ν -OH), 2940, 2880(ν -CH), 1150(ν -P=O), 950(ν -P-O(H))

2.3.12 Bis(3-acryloyloxypropyl)phosphinic acid (8a)

攪拌機, 温度計, および滴下ロートを備えた100mLの四つ口フラスコに, 7 56.5g(0.3 mol), アクリル酸クロライド65.2g(0.72mol), ジクロロメタン 500mLを添加し, 氷浴で0°Cに冷却した。水酸化ナトリウム37.9g(0.9mol)を純水300mLに溶解した溶液を, 徐々に3時間かけて滴下した。さらに室温で, 1時間攪拌し, 濃塩酸18.7 g(0.18mol)を添加して, 酸性に戻した。そのまま, 分液し, ジクロロメタン層を飽和食塩水300mLで2回洗浄した。ジクロロメタン層は, 無水硫酸ナトリウムで脱水し, エバポレーターで濃縮することにより, 無色透明な液体(粗収率; 89.6%)を得た。

¹H-NMR(CDCl₃, δ) 1.73-2.06(m, 8H), 4.20-4.24(m, 4H), 5.85(dd, $J = 10.2\text{Hz}$, $J = 1.5\text{ Hz}$, 2H), 6.13(dd, $J = 10.2\text{ Hz}$, $J = 17.4\text{Hz}$, 2H), 6.42(dd, $J = 17.4\text{Hz}$, $J = 1.5\text{ Hz}$, 2H), 9.12(s, 1H); ³¹P-NMR(CDCl₃, δ) 49.8(s); FT-IR(液膜, cm^{-1}) 3430(ν -OH), 2960, 2880(ν -CH), 2300(ν -PH), 1730(ν -C=O), 1150(ν -P=O), 950(ν -P-O(H))

3 結果および考察

2.3.13 Bis(3-methacryloyloxypropyl)phosphinic acid (8b)

8aと同様の操作方法で、アクリル酸クロライドの代わりにメタクリル酸クロライドを反応させた。Yield 88.6 % ; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$ 0.88(t, $J = 6.8\text{Hz}$, 6H), 1.73-2.06(m, 8H), 4.20-4.24(m, 4H), 5.51(d, $J = 1.8\text{Hz}$, 2H), 6.08(d, $J = 1.8\text{Hz}$, 2H), 9.28(s, 1H); $^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$ 49.3(s); FT-IR (液膜, cm^{-1}) 3420($\nu\text{-OH}$), 2950, 2880($\nu\text{-CH}$), 2310($\nu\text{-PH}$), 1732($\nu\text{-C=O}$), 1155($\nu\text{-P=O}$), 945($\nu\text{-P-O(H)}$)

2.4 光学フィルターの作成と耐候性試験

フィルターの作成方法は、メタクリル酸メチル、ジエチレングリコール ジメタクリレート、 α -メチルスチレン、含りんモノマー、無水安息香酸銅、パーブチルOを混合し、50°C程度で十分に攪拌溶解させた。必要に応じてグラスフィルターでろ過し、不溶物を取り除いた。この溶液を、ステンレス板(120mm X 120mm)とバイトンゴムで作成したモールドに注入した。Sample-1, Sample-2, Reference-1は、フッ素系離型剤(ネオス フリリース13)をステンレス板に少量塗布し、重合した樹脂が、ステンレス板に密着することを防止するために用いた。このモールドをプログラム昇温式のオーブンに入れて、45°Cで16時間、60°Cで8時間、90°Cで3時間徐々に昇温加熱して、完全に硬化させた。冷却後、樹脂を取り出し、表面を研磨剤(酸化セリウム)で研磨し、適当な大きさにカットし光学フィルター(20mm X 40mm X 3mm)を作成した。

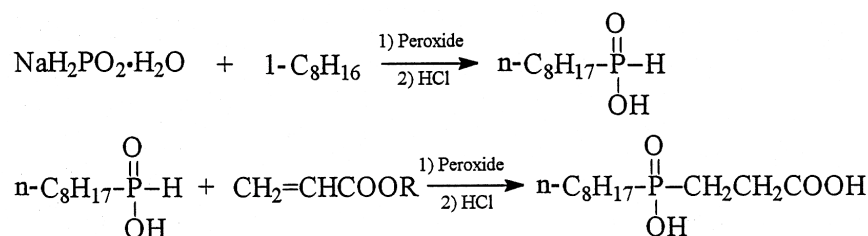
耐候性試験の方法は、作成したフィルターを温度80 °C, 相対湿度90%の恒温恒湿度槽に入れ、24時間毎に取り出して濁度を測定した。濁度は、補償開口法(JIS K7361規格準拠)に準拠する装置を用いて測定した。また、フィルターによっては、青色から黄緑色に変色したものもみられたので、必要に応じて分光光度計で透過率曲線も測定した。

3.1 次垂りん酸のオレフィンへの付加反応

過酸化触媒による次垂りん酸のオレフィンへの付加反応は古くから知られている。例えば、次垂りん酸の50%水溶液に2倍モルの1-ヘキサデセン、触媒量のジ-tert-ブチルパーオキシドを添加し、135°Cで20時間反応されることにより、24.7%の収率で、ジヘキサデシルホスフィン酸を得ている。残りの主生成物は、ヘキサデシルホスフィン酸である¹⁾。また、次垂りん酸ナトリウム1水塩のメタノール溶液に2.2倍モルの1-ヘプテンを135°Cで6時間反応させることにより、98.5%の高収率でジヘプチルホスフィン酸が得られている²⁾。

当研究室では、1-オクテンに対して1.5倍モルの次垂りん酸ナトリウム1水塩を反応させると、ほぼ選択的にモノオクチルホスフィン酸が高収率で得られることを報告している³⁾。過剰の次垂りん酸ナトリウムは結晶として回収再使用が可能なので、工業的にも有利な方法といえる。得られたモノオクチルホスフィン酸に、アクリル酸エステルをラジカル付加させ、続いて加水分解することにより、カルボン酸基とホスフィン酸基の二官能を有する有機りん化合物が得られ、ポリエステルの反応型難燃剤として特に有用である。(Scheme 3)

Scheme 2に示すように、次垂りん酸ナトリウムに、まず1molだけアリルアルコールを付加させ、さらに段階的にもう1molアリルアルコールを付加させた。また、4の合成において、次垂りん酸ナトリウムの過剰率を変えて反応させたときの生成物中の1付加, 2付加体の生成比率をTable1に記載した。アリルアルコールに対して、1.5倍モルの次垂りん酸ナトリウムを反応させると、1付加体が高収率、高選択的に得ることができる。生成物の比率は、 $^{31}\text{P-NMR}$ スペクトルで求めた。



Scheme 3 Preparation of bifunctional phosphinic acid, which is useful for imparting flame retardant properties and antistatic properties to fibers, plastics and the like.

Table 1 Effect of changing reactant ratio in reaction of ally alcohol and sodium hypophosphinate.

Mole ratio	Product distribution, relative %*	
NaH ₂ PO ₂ /allyl alcohol	4	7
1.0	84.3	15.7
1.2	95.2	4.8
1.5	99.5	0.5

*measurement by ³¹P-NMR

3.2 (メタ) アクリロイル基の導入

アルコール性の水酸基に(メタ)アクリロイル基を結合させて(メタ)アクリロイルオキシ基を形成させるカップリング反応は、農薬をはじめとする有機ファイン製品を合成するスキームとして、各種の方法が実用化されている。

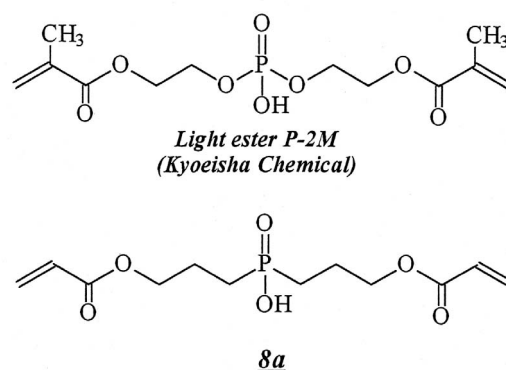
(メタ)アクリロイルクロライドを、脱水した極性溶媒(アセトニトリルなど)中で加熱反応させ、窒素ガスで系外に生成する塩酸ガスを追い出す方法が最も簡便であるが、未反応の原料が残る場合が多いので、純度を要求する用途には不向きである。また、脱離した塩酸ガスが重合性二重結合に付加して、副生物を生じることもある。そこで、塩酸ガスをトラップするために、ピリジン⁴⁾、ジメチルアニリン⁵⁾、テトラメチル尿素⁴⁾、金属マグネシウム⁶⁾などの塩基を添加する方法も用いることができる。多量の試料を一度に処理することができるエステル化法にSchotten-Baumann reaction⁷⁾がある。これは、(メタ)アクリロイルクロライドとアルコール性水酸基を有するホスフィン酸を水酸化カリウム(ナトリウム)水溶液を反応させる方法で、低温(水冷もしくは氷冷)でアルカリ水溶液を少しずつ加える操作により目的のエステルを得ることができる。

一般的な方法として、(メタ)アクリル酸とアルコール性水酸基を有するホスフィン酸からの脱水反応による方法も用いられる。エステル化は平衡反応であり、硫酸、塩酸などの鉱酸、芳香族スルホン酸などの有機酸、あるいは弗化ホウ素エーテラートなどのルイス酸の存在下で平衡に達する。テトラクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素を溶媒として、重溶媒用のDean-Stark trapを用いて、生成する水を共沸蒸留により系外に分離する⁸⁾。原料、生成物の溶媒への溶解性、極性や、生成物の用途な

どを考慮して、エステル化方法を選択して行った^{9) 10) 11)}。

3.3 光学フィルターの作成

一般に、近赤外領域(700nm以上)に吸収を持たせるためには、2価の銅イオンの存在が必要であり、従来のガラス製のフィルターは磷酸塩ガラス中に銅イオンを添加することにより、近赤外カット機能を付与している。また、プラスチック製のフィルターが呉羽化学で開発され、従来のガラス製のフィルターにない特性が報告されている¹²⁾。このフィルターに用いられている含りんモノマーは、共栄社化学社製のライトエステル P-2Mである。



Scheme 4 Phosphorus monomers employed for optical filter.

Scheme 4に含りんモノマーの構造を表した。

P-2Mは、りん酸基由来のP-O-C結合を有しているのに対して、本研究で開発したモノマー8aは、P-C結合で結ばれていることがおおき異なる。一般に、P-C結合は、耐熱性、耐加水分解性に優れた長所を有しているので、耐候性、特に耐加水分解性、耐水性の大幅な改善が期待できる¹⁰⁾。Table 2は、フィルターのベースとなるモノマーの組成比を示し、すべてのフィルターに共通とした。Table 3は、ベースモノマー、含りんモノマー、無水安息香酸銅、およびラジカル開始剤の組成比を示した。

Table 2 Base-monomer composition for optical filters.

Monomers	Weight parts
Methyl methacrylate	11.7
Diethylene glycol dimethacrylate	4.0
α -Methylstyrene	0.3

銅イオンが樹脂に均一に溶解しないと、透明な樹脂は得られない。ホスフィン酸もアシッドホスフェートと同様に、青色の透明な樹脂が得られ、かつ近赤外領域に吸収を持つことからほぼ同一の機構で錯体形成していると考えられる。含りんモノマーの耐候性を比較するために、Sample-1, Reference-1において、安息香酸銅の添加量を同じにした。しかし、Fig. 1の透過率曲線でわかるように、Reference-1はフィルターとして機能が低い。そこで、フィルターの全光線透過率 (T.t) を62%でSample-1と同程度にするには、約7.8倍の安息香酸銅を添加する必要がある。

あった。この理由として、ホスフィン酸の銅錯体は、可視領域で透過率が小さいことが考えられる。反面、2価の銅イオンの添加量が少ないので、近赤外領域での吸収は、アシッドホスフェートよりも若干劣る。ちなみに、可視領域での透過率の最大波長は、アシッドホスフェートの514nmに対して、ホスフィン酸は502nmであった。作成されたフィルターを、濁度計で測定した光学特性値をTable 4に、波長範囲250～900 nmで測定した透過率曲線をFig. 1に記載した。

Table 3 Additive ratio of phosphorus monomers and copper benzoate.

Components	Weight parts			
	Sample-1	Sample-2	Reference-1	Reference-2
Base-monomers	20.0	20.0	20.0	20.0
Phosphorus monomer*	8a	8a	P-2M	P-2M
	4.0	4.0	4.0	4.0
Copper(II) benzoate	0.36	1.2	0.36	2.8
Radical initiator**	0.4	0.4	0.4	0.4

* 8a; Bis(3-acryloyloxypropyl)phosphinic acid, P-2M; Methacryloyl-oxyethyl acid phosphate (Kyoeisha Chemical)

** tert-Butylperoxy 2-ethyl hexanoate (PERBUTYL O; NOF)

Table 4 Measurement of turbidity and transmissivity.

	Sample-1	Sample-2	Reference-1	Reference-2
Turbidity(HAZE)	3.58	4.14	4.88	2.72
Total transmissivity (T.t)	62.07	43.24	84.66	62.14
Diffusion transmissivity (Dfs)	2.22	1.79	4.13	1.69
Parallel transmissivity (P.t)	59.85	41.45	80.53	60.44

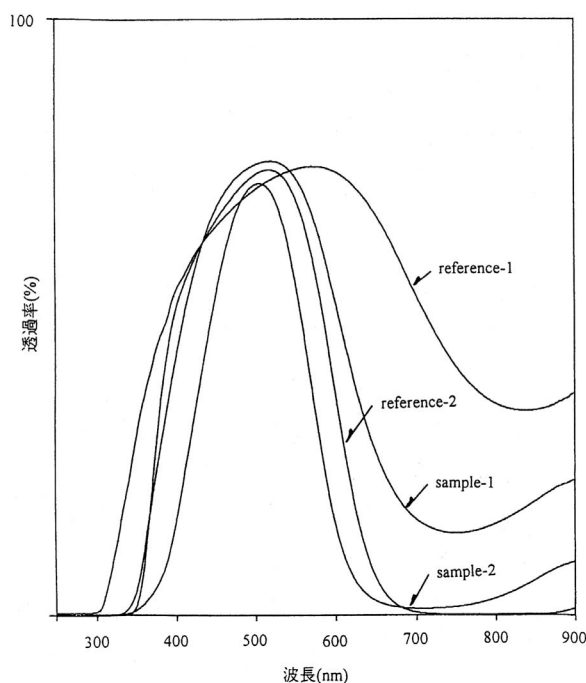


Fig. 1 Transmissivity curves of plastic optical filters. measuring wavelength; 250-900 nm.

3.4 耐候性試験

温度80°C、相対湿度90%の条件での耐候性試験の結果をFig 2に示した。8aを用いたフィルターは、試験後の濁度、透過率曲線にまったく変化は見られず、ホスフィン酸由来のP-C結合の優位性が確認された。また、安息香酸

銅の添加量にも影響なかった。レファレンスは、安息香酸銅の添加量が多いほうが、耐候性が劣っていた。これは、錯体形成することにより遊離する安息香酸に原因があり、この遊離酸を樹脂からメタノールなどの有機溶媒で抽出除去することにより耐候性を持たせることができると報告がある¹³⁾。しかし、抽出除去できるのは、フィルターの表面に過ぎず、完全な除去は困難であり、8aを用いたフィルターは、このような煩雑な後加工することなしに、良好な耐候性を得ることができた。

4 結 論

次亜リン酸ナトリウムを原料にホスフィン酸、ホスホン酸セグメントを有するアクリル系モノマーを高収率、高純度に合成することができた。この新規含りんモノマーをメタクリル酸メチルなどと共重合させ、銅イオンが添加された光学フィルターを作成した。従来のりん酸基を有するアクリル系モノマーから合成したフィルターと、耐候性を比較した。温度80°C、相対湿度90%の条件で140時間経過しても、まったく濁度、透過率に変化が認められず、高い耐候性が確認された。これは、ホスフィン酸由来のP-C結合が、耐加水分解性に優れていることを端的に表すものであり、光学フィルター以外にも、塗料、樹脂、ゴム、接着剤、粘着剤など耐候性の要求される用途に幅広く用いることができるものと期待される。

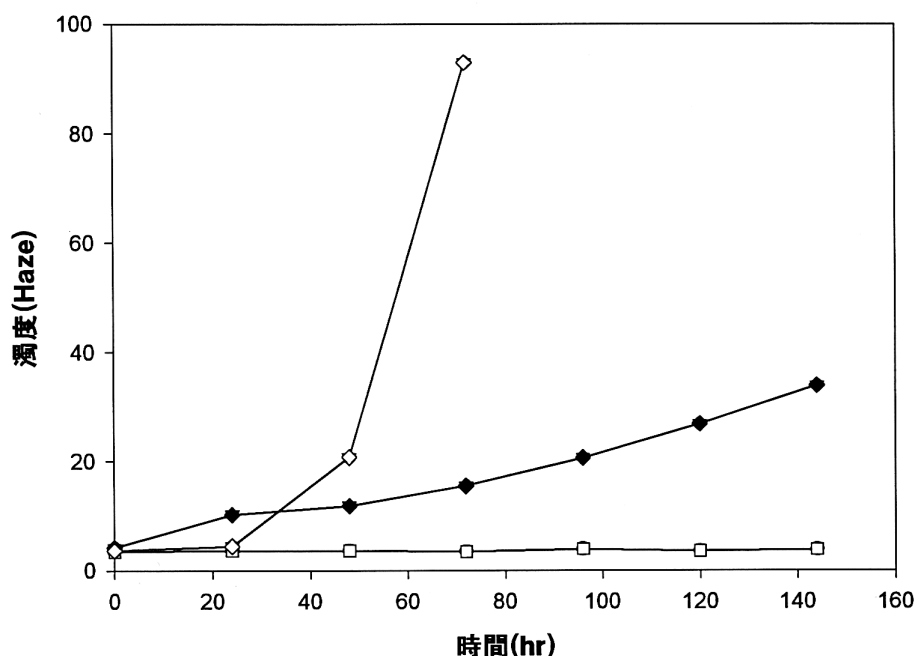


Fig. 2 Results of weathering test. Conditions; temp.80°C, relative humidity 90%, ●; sample-1, □; sample-2, ◆; reference-1, ◇; reference-2.

文 献

- 1) R. H. Williams, L. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3411(1955).
- 2) a) K. A. Petrov, T. N. Lysenko, B. Ya. Libman, V. V. Pozdnev, *Khim. Org. Soedin. Fosfora, Akad. Nauk SSSR, Otb. Obshch. Tech. Khim.*, **1967**, p.181. b) C. A. **69**, 67487(1968).
- 3) 志村征爾, 田口純二, 柳井富雄, 船橋康子, 日特開 平 5-247068(1993).
- 4) a) M. S. Newman, L. K. Lala, *Tetrahedron Lett.*, **3267(1967)**.
b) L. F. Fieser, M. Fieser, "Reagents for Organic Synthesis", Vol.1, John Wiley(1967), p.20.
- 5) B. Abramovitch, J. C. Shivers, B. E. Hudson, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 986(1943).
- 6) J. Wolinsky, R. O. Hutchins, J. H. Thorstenson, *Tetrahedron*, **27**, 753(1971).
- 7) 総説: N. O. V. Sonntag, *Chem. Rev.*, **52**, 237(1953).
- 8) C. E. Rehberg, *Org. Synth.*, **III**, 46(1955).
- 9) 杉矢正, 日特開 平11-035588(1997).
- 10) 杉矢正, 稲葉佳子, 日特願 平10-187017(1998).
- 11) 渡辺努, 杉矢正, 稲葉佳子, 日特願 平10-205219(1998).
- 12) a) 阪上輝夫, 荻原武男, 上遠野浩樹, 庄司益宏, 電子材料, **34**, [1], (1995). b) 上遠野浩樹, 藤井康文, 荻原武男, 阪上輝夫, 日特開 平6-287209(1994). c) 藤井康文, 上遠野浩樹, 荻原武男, 阪上輝夫, 日特開 平6-345820(1994).
- 13) 荻原武男, 藤井康文, 上遠野浩樹, 阪上輝夫, 日特開 平6-118228(1994).



著 者
氏名 杉矢 正*
Masashi SUGIYA
所属 研究開発本部
有機開発部
有機材料第2グループ



著 者
氏名 稲葉 佳子
Yoshiko INABA
所属 研究開発本部
有機開発部
有機材料第2グループ



著 者
氏名 原 義房
Yoshifusa HARA
所属 研究開発本部
有機開発部
有機材料第3グループ