

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24550175

研究課題名(和文) 環境調和型粉体反応によるハロゲンフリーエポキシ化反応の反応機構

研究課題名(英文) Reaction mechanism of halogen-free epoxy reaction by use of environment-friendly powder reaction

研究代表者

市原 潤子 (Ichihara, Junko)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：60110772

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：ポリ酸触媒とアパタイトからなる粉体に、原料と過酸化水素水をしみこませ、粉体状態のまま静置して、ハロゲンフリーのエポキシ化合物を効率よく合成する粉体系反応(ノンハライト法)を見出した。この合成法は粉体の表面という特殊な反応場を用いた独創的技術で、その反応性はアパタイト粉体の性質・状態に依存する。本研究では、特定のパラメータを変化させたアパタイトを合成し解析して、エポキシ化反応に影響するアパタイト粉体の因子を調べた。粉体系エポキシ化反応には、水酸アパタイトよりも炭酸系アパタイトやフッ素化アパタイトなどの化学組成のものが適すること、アパタイト粉体の結晶性が粒径や粒度分布より影響することがわかった。

研究成果の概要(英文)：We have developed a green powder-phase epoxidation reaction (Nonhalite method) to synthesize halogen-free epoxy compounds efficiently. The reaction is performed with the powder state comprising of a polyacid catalyst dispersed on apatite powder, and the added liquid reactants, an organic compound and aqueous hydrogen peroxide. The method is an innovative technology using the surface of apatite powder as the special reaction media, and the reaction depends on the properties and forms of apatite powder.

We synthesized some series of apatite which are changed by a parameter of the physical chemical properties and the forms, and investigated the influence of them on the epoxidation. We have found that for chemical compositions carbonated apatite and fluorinated apatite are more suitable for the powder state epoxidation than hydroxyapatite and that the crystallinity of apatite is more important than the forms of apatite powder such as particle size and particle size distribution.

研究分野：有機化学

キーワード：ハロゲンフリー エポキシ化 過酸化水素 ポリ酸触媒 アパタイト 環境調和型反応 粉体系反応

1. 研究開始当初の背景

<ハロゲンフリー エポキシ樹脂は社会的な要請>

最近、電子産業分野で、電子部品の超小型化やオプトエレクトロニクスの進展により、封止剤等に使用するエポキシ樹脂をハロゲンフリーにすることが求められている。しかしながら、現行の製造方法ではこの要請を満たすことができない。ハロゲンフリーエポキシ化合物は次世代基盤材料に位置づけられ、研究開発競争が行われている。

<ノンハライト法(粉体反応); 工業的製造法に向けての取り組み>

過酸化水素によるエポキシ化を粉体系で行う革新的な方法(ノンハライト法)を我々は見出した。ポリ酸触媒とアパタイト粉体からなる粉体反応システム(ノンハライト^R)に、原料と過酸化水素水をしみこませ、粉体状態のまま静置するだけで、高純度のエポキシ化合物が得られる。反応を促進するために攪拌や加熱の手段を必要としない。副生するのは水だけなので、ノンハライト^Rは乾燥して、繰り返し使うことができる。ハロゲン化合物を一切用いない環境調和型プロセスである。

このノンハライト法は、ハロゲンフリー エポキシ化合物の工業的製造法の有力な候補となり得る。

2. 研究の目的

ノンハライト^R法は、ポリ酸触媒とアパタイトから成る粉体に原料と過酸化水素水をしみこませて粉体系混合物とし、この粉体状態のまま静置して反応させて、ハロゲンフリーのエポキシ化合物を効率よく合成する方法である。この粉体系反応は、アパタイト粉体の表面という特殊な反応場を用いた独創的な技術である。環境に大きな負荷を与えない環境調和型反応で、省資源・省エネルギー型の技術である。現在、工業化に向けて、反応装置の

開発とスケールアップ実験を行っている。このノンハライト法では、アパタイト粉体の性質・状態によって反応性が異なる。本研究では、アパタイトがどのように作用しているのか、また粉体の表面でどのように反応が起こっているのかを理解する。それによって工業化の問題点を解決し、我々の見出したノンハライト法による工業プロセスを確立することを目指す。

3. 研究の方法

粉体反応(ノンハライト法)によるエポキシ化反応では、アパタイトが粉体として最適であるが、アパタイトの組成及び結晶性によって、反応性に大きな差が現れる。この粉体反応の本質を理解するために、以下の方法で実験を行った。

- 1) 市販の粉体(アパタイト): 篩で分粒もしくは造粒したものについて、表面の性質、状態を物理化学的に測定する; 比表面積、粒度分布、動的光散乱粒子径分測定により粉体の形状の関する測定を行う; ICP元素分析、XRD, IR, 固体NMRにより組成・構造を決定する。
- 2) それらの粉体(アパタイト)を用いた粉体反応の反応速度を求める。
- 3) 粉体(アパタイト)を用いた過酸化水素分解反応の反応速度を求める。
- 4) これらのデータに基づいてアパタイトの表面状態と反応性との関連性を調べる。

これらの結果を踏まえて、アパタイトの表面の性質や状態のうち、一つのパラメーターを変化させたアパタイトを合成し、同様の実験方法で、反応性に大きく影響するアパタイトの表面の要因を追求する。

- 1) 粉体(アパタイト)の性質のうちの一つを少しずつ変化させたアパタイトを合成する。
- 2) 粉体(アパタイト)の表面の性質、状態を物理化学的に測定する。
- 3) それらの粉体(アパタイト)を用いたエポキシ化反応の反応速度を求める。

5) 粉体 (アパタイト) を用いた粉体反応の熱力学的測定を行う。

一連のアパタイトについて求めてきた物理化学的データおよび反応速度データに基づいて、エポキシ化反応に及ぼす要因を明らかにし、どのように粉体の表面で効率よくエポキシ化反応が起こっているかを理解する

4. 研究成果

紛体系におけるエポキシ化反応の概略については以下のように考える。

過酸化水素水と有機基質は粉体にしみこませると、紛体表面に液膜を形成する。この液膜内で、過酸化水素はポリ酸触媒を活性化 (パーオキシ化) し、この生成したパーオキシ化合物 (触媒活性種) を介在して、有機基質をエポキシ化する。

その際、過酸化水素の分解反応が2つ考えられる: 生成したパーオキシ化合物が徐々に解して酸素を生成する; また過酸化水素が粉体上で徐々に分解する。

アパタイトが液膜形成とこれらの反応にどのように関与しているのかについて、以下の知見を得た。

まず、過酸化水素の分解反応について、市販のアパタイト数種を用いて、過酸化水素の分解速度の程度を調べた。触媒担体用の一般の無機粉体に比べると、アパタイトでは分解が起こりにくい、それでもゆっくりと起こった。なかでもアモルファス性が高く、かつ表面積の大きなアパタイトが分解速度が速かった。その他のアパタイトについては分解速度に少し差があるものの、その要因は特定できなかった。ただし、エポキシ化の反応速度との関連をみると、過酸化水素の分解速度が遅いものほど、エポキシ化の反応速度は高い傾向が見られた。

アパタイトの化学組成は、一般的には $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ で表されるが、合成法によって $\text{Ca}_{10-m}(\text{OH})_{2-n}(\text{PO}_4)_{6-p}(\text{X})_q$; $m < 1$, $0 < n < 2$, $p < 1$, $q < 2$, $\text{X} = \text{F}, \text{HPO}_4, \text{CO}_3$ で示される種々の組成のアパタイトが合成できる。アパタイトの化学組成 X の違いによって、水酸系アパタイト、炭酸系アパタイトおよびフッ素化アパタイトに大別できる。

一連のフッ素化アパタイト ($q = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) は、同じ原料を用いて同じ製法で合成したもので、紛体の粒度や、表面積がほぼ同じで、フッ素の置換度のみが異なる。この系では、フッ素置換度の高いものほど、粉体系のエポキシ化反応速度が速い傾向がみられた。また水酸アパタイトよりも炭酸系アパタイトが適していた。一方、TCPの加水分解により合成したアパタイトは、一部 HPO_4 基が含まれるが、これも適用できた。紛体系エポキシ化反応の促進には、水酸アパタイトよりもフッ素化アパタイトや、炭酸系アパタイトが適していることが分かった。

水酸アパタイト系では、その製法によって物理化学的性質がおおきく異なっており、エポキシ化の反応速度と、過酸化水素の分解速度の両方に大きく影響した。アパタイト粉体の粒径や粒度分布など形状よりアパタイトの結晶性が影響することが分かった。アパタイトの結晶性が高いものが、エポキシ化の反応を高め、過酸化水素の分解を抑制した。

アパタイト粉体の分散性・凝集性の指標となるゼータ電位の測定、粉体表面の水と有機化合物による濡れ性の測定を行い、液膜形成・流動性に対してアパタイト粉体表面が及ぼす効果を調べた。これらの効果と反応基質の極性や反応性と比較検討した。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3件)

Bone cements based on ground α -tricalcium phosphate with sufficient compressive strengths and short hardening time

Kiyoko SAKAMOTO, Takuya NOMOTO, * Shunro YAMAGUCHI, * Ichiro FUJIHARA, Katsuhiko SATOH, Junko ICHIHARA, * Takayoshi KIMURA** and Yoshiaki TSUNAWAKI***

Journal of the Ceramic Society of Japan, 121, 714-722 (2013) 査読有

Alkylamines-intercalated α -zirconium phosphate as latent thermal anionic initiators

Shimomura, Osamu; Maeno, Keisuke; Ohtaka, Atsushi; Yamaguchi, Shunro; Ichihara, Junko; Sakamoto, Kiyoko; Nomura, Ryoki

Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry (2014), 52(13), 1854-1861. 査読有

DABCO- and DBU-intercalated α -zirconium phosphate as latent thermal catalysts in the copolymerization of glycidyl phenyl ether (GPE) and hexahydro-4-methylphthalic anhydride (MHHPA)

Shimomura, Osamu; Nishisako, Takatoshi; Yamaguchi, Shunro; Ichihara, Junko; Kirino, Manabu; Ohtaka, Atsushi; Nomura, Ryoki

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2016), 411, 230-238. 査読有

[学会発表](計 7件)

DABCO- and DBU-intercalated α -zirconium phosphates as latent thermal catalysts

Shimomura, Osamu; Nishisako, Takatoshi; Maeno, Keisuke; Ohtaka, Atsushi; Yamaguchi, Shunro; Ichihara, Junko; Nomura, Ryoki

Abstracts of Papers, 248th ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, CA, United States, August 10-14, 2014 (2014), INOR-187.

型リン酸三カルシウムを主成分とする骨セメントの硬化反応

坂本 清子 1, 山口 俊郎 2, 藤原 一郎 1, 佐藤 克彦 1, 市原 潤子 2, 木村 隆良 3
第23回無機リン化学討論会, 0-9 2013, 9. 19-20. 日本無機リン化学会主催、島根松江テルサ

-リン酸ジルコニウムにインターカレートしたアルキルアミンとベンズアルデヒドとの反応(阪工大工・阪大産研) 下村 修・伊達 亮・佐藤 真未・和田 直彬・大高 敦・山口 俊郎・市原 潤子・野村 良紀. 2PA-015, 日本化学会 第93春季年会

3級アミン類をインターカレートしたリン酸ジルコニウムを熱潜在性触媒として用いるエポキシ樹脂の硬化反応

下村 修¹, 西迫 孝俊¹, 山口 俊郎², 市原潤子², 大高 敦¹, 野村 良紀¹
第24回無機リン化学討論会, O-2, 2014, 9.25-26, 日本無機リン化学会主催, 高知

ベンジルアミン誘導体をインターカレートしたリン酸ジルコニウムの熱潜在性触媒としての応用, 下村 修・西迫孝 俊・山口俊郎・市原潤子・大高 敦・野村良紀
日本化学会 第95春季年会, 1PB-014, 2015,

3.26-29 日本大学 理工学部船橋キャンパス

イミダゾール類をインターカレートした
リン酸ジルコニウムを熱潜在性触媒として用
いるエポキシ樹脂の反応挙動

下村 修, 時實 健祐, 西迫 孝俊, 山口
俊郎, 市原 潤子, 大高 敦, 野村 良紀, B
13 第 53 回日本接着学会年次大会,
2015.6.19-20, 愛知工業大学

**DBU-intercalated α -zirconium phosphate
as a latent thermal catalyst**.for reaction of
hexamethylene diisocyanate and phenol,
Shimomura, Osamu; Kusu, Hideki; Baba,
Kazuma; Yamaguchi, Shunro; Ichihara,
Junko; Ohtaka, Atsushi; Nomura, Ryoki
日本化学会 第 96 春季年会, 2016.3.24-27,
同志社大学 京田辺キャンパス

〔図書〕(計 2 件)

ノンハライトシステムによるハロゲンフ
リーエポキシ樹脂原料の製造

市原潤子

査読無, プラスチックス
121, 62-65 (2014)

ハロゲンフリー高純度エポキシ化合物の量
産技術

柿木里美, 市原潤子

査読無,
化学装置, 55, 37-40 (2013)

〔産業財産権〕

出願状況(計 8 件)

名称: 脂環式 N- オキシル化合物の製造方法
発明者: 市原潤子
権利者: 国立大学法人大阪大学
種類: 特許
番号: 特願 2012- 148302
出願年月日: 2012 年 07 月 02 日
国内外の別: 国内

名称: **Preparation of alicyclic N-oxyl
compounds by oxidizing alicyclic
secondary amines in hydrotalcite**

発明者: Ichihara, Junko
権利者: Osaka University
種類: Patent
番号: WO 2014007144
出願年月日: 2013 年 06 月 27 日

国内外の別: 国外

名称: **Manufacture of alicyclic diepoxides
by epoxidizing alicyclic olefins in the
presence of solid carriers and solid
catalysts**

発明者: Ichihara, Junko; Yamaguchi,
Shunro; Kameyama, Atsushi; Suzuki,
Takashi; Morikita, Takashi
権利者: Osaka University, JX NOEC
種類: Patent
番号: PCT Int. Appl. (2013), WO 2013175936
A1
出願日: 20131128,
国内外の別: 国外

名称: **Manufacture of epoxides in the
presence of solid carriers, solid catalysts,
and organic solvents**

発明者: Ichihara, Junko; Yamaguchi,
Shunro; Kameyama, Atsushi; Suzuki,
Takashi; Morikita, Takashi
権利者: Osaka University, JX NOEC
種類: Patent
番号: PCT Int. Appl. (2013), WO 2013175937
A1
出願日: 20131128,
国内外の別: 国外

名称: **Method for producing epoxy
compound**

発明者: Ichihara, Junko; Yamaguchi,
Shunro; Kameyama, Atsushi; Suzuki,
Takashi; Morikita, Takashi
権利者: Osaka University, JX NOEC
種類: Patent
番号: PCT Int. Appl. (2013), WO
2013175935 A1
出願日: 20131128,
国内外の別: 国外

名称: **Method for producing epoxy
compound**

発明者: Ichihara, Junko; Yamaguchi, Shunro;
Kameyama, Atsushi; Suzuki, Takashi;
Morikita, Takashi
権利者: Osaka University, JX NOEC
種類: Patent
番号: PCT Int. Appl. (2013), WO 2013175938

A1

出願日：20131128,

国内外の別：国外

名称：Process for producing organic compound with solid-phase oxidation method and its apparatus

発明者：Ichihara, Junko; Yamaguchi, Shunro;

Kakki, Satomi; Wakiya, Kazunori

権利者：Osaka University, Okawara

種類：Patent

番号：PCT Int. Appl. (2014), WO 2014157343 A1

出願日：20141002,

国内外の別：国外

名称j：Production method for epoxy compound using solid catalyst

発明者：Ichihara, Junko; Yamaguchi,

Shunro; Kameyama, Atsushi; Suzuki,

Takashi; Morikita, Takashi

権利者：Osaka University, JX NOEC

種類：Patent

番号：PCT Int. Appl. (2015), WO 2015076222 A1

出願日：20150528,

国内外の別：国外

取得状況（計 3 件）

名称：Method for producing epoxy compound

発明者：Ichihara, Junko; Yamaguchi, Shunro;

Kameyama, Atsushi; Suzuki, Takashi;

Morikita, Takashi

権利者：Osaka University, JX NOEC

種類：Patent

番号：US 9187443

出願日：20141120,

国内外の別：国外

名称：Method for producing alicyclic diepoxy compound

発明者：Ichihara, Junko; Yamaguchi,

Shunro; Kameyama, Atsushi; Suzuki,

Takashi; Morikita, Takashi

権利者：Osaka University, JX NOEC

種類：Patent

番号：US 9212188

出願日：20141120,,

国内外の別：国外

名称：Method for producing epoxy compound

発明者：Ichihara, Junko; Yamaguchi, Shunro;

Kameyama, Atsushi; Suzuki, Takashi;

Morikita, Takashi

権利者：Osaka University, JX NOEC

種類：Patent

番号：US 9266899

出願日：20141120,

国内外の別：国外

〔その他〕

「ハロゲンフリー実現 新合成法でエポキシ樹脂を」半導体産業新聞 2014.9.24

「ハロゲンフリーエポキシ 阪大産研が量産装置」化学工業日報 2014.9.17

6. 研究組織

(1) 研究代表者

市原 潤子 (ICHIHARA, Junko)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：60110772

(2) 研究分担者

山口 俊郎 (YAMAGUCHI, Shunro)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：40167698

(3) 研究分担者

坂本 清子 (SAKAMOTO, Kiyoko)

大阪産業大学・教養部・教授

研究者番号：50268249