報 文

ジ長鎖アルキルホスホロアミデートの
合成と性状

中 里 敏・樋 口 勝 彦

工業技術院東京工業試験所（東京都渋谷区本町 1-1）

Syntheses and Properties of Higher Dialkyl Phosphoramidates

Satoshi NAKASATO and Katsuhiko HIGUCHI

National Chemical Laboratory for Industry

(1-chome, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo)

Higher dialkyl phosphoramidates were synthesized from the corresponding dialkyl phosphite, carbon tetrachloride, and NH_3 . The alkyl groups were butyl, amyl, hexyl, and octyl.

These compounds were purified conveniently by means of molecular distillation at temp. below 100°C . It has been reported that diethyl and diisopropyl phosphoramidate are hygroscopic crystals. The higher dialkyl phosphoramidates were, however, insoluble in water and soluble in common organic solvents, and were oily liquid at room temperature.

The effect of these compounds as plasticizer for PVC was evaluated. They were found to give good antistatic and good flame retarding properties to the plastics, and were also excellent in low temperature performance.

Moreover, they were found to have an excellent wear resistant effect and slight extreme pressure effect as additives for lubricating oil.

1 緒 言

ジアルキルホスホロアミデートの合成法としては、ジアルキルホスホクロリデートからの合成法のほかにジアルキルホスファイトとアンモニアあるいはアミンを四塩化炭素の存在下で反応させる簡便なすぐれた合成法¹⁾が知られている。この方法によると比較的安価に、大量の合成ができるので、ホスホロアミデートを工業的に利用することも可能になる。

ジエチル、ジイソプロピルホスホロアミデートは、潮解性の強い針状結晶であることが知られているが¹⁾、ブチル以上の長鎖アルキルホスホロアミデートについてはその性状は知られていない。またジアルキルホスホロアミデートはセルロース誘導体の難燃性可塑剤として、また N-アルキルホスホロアミデートがサビ止メ剤、極圧添加剤、殺菌剤として有効であるとの特許²⁾もあるが詳細については明らかでない。

本研究では C_4 , C_5 , C_6 , C_8 のジアルキルホスホロアミデートの合成を試み、その性状および利用面から塩化ビニル樹脂可塑剤および潤滑油添加剤としての性能を検討した。

2 実験と結果

2.1 原料ジアルキルホスファイト

ジブチル、ジアミルホスファイトはアルコールと三塩化リンから常法により合成した。ジヘキシル、ジオクチルホスファイトはアルコールとジエチルホスファイトからエステル基交換法により合成した。得られたジアルキルホスファイトの性状を **Table-1** に示した。

2.2 ジアルキルホスホロアミデートの合成¹⁾

ジアルキルホスファイト 1 mol, 四塩化炭素 1 mol を

Table-1 Properties of dialkyl phosphites, $(\text{RO})_2\text{POH}$.

R	bp ($^\circ\text{C}/\text{mmHg}$)	d_{20}^{20}	n_D^{20}	P(%)	
				Found	Calcd.
C_4H_9	75~78/1.0	0.9880	1.4234	15.7	15.96
C_5H_{11}	110~115/0.4	0.9673	1.4297	13.8	13.97
C_6H_{13}	124~130/0.4	0.9584	1.4322	12.9	12.37
C_8H_{17}	150~155/0.4	0.9287	1.4391	10.0	10.10

Table-2 Properties of dialkyl phosphoramidates, $(RO)_2PONH_2$.

R	Distillation temp. (°C)	d_{20}^{20}	n_D^{20}	P(%)		N(%)	
				Found	Calcd.	Found	Calcd.
C ₄ H ₉	55~60	1.0370	1.4373	14.9	18.80	6.60	6.70
C ₅ H ₁₁	65~70	1.0071	1.4403	13.1	13.05	5.77	5.90
C ₆ H ₁₃	75~80	0.9908	1.4415	12.0	11.67	5.02	5.28
C ₈ H ₁₇	80~90	0.9599	1.4482	9.5	9.63	4.21	4.36

Table-3 Properties of molded PVC sheet containing $(RO)_2PONH_2$.

R	Parts DOP parts	Tensile (kg/cm ²)	Elongation (%)	Brittleness temp. (°C)	Surface resistivity (Ω)	Flammability (sec)
C ₄ H ₉	20 30	187	349	-50	2×10^9	0
C ₅ H ₁₁	20 30	179	347	-54	2×10^9	0.2
C ₆ H ₁₃	20 30	186	368	-51	3×10^9	0.4
C ₈ H ₁₇	20 30	179	328	-52	4×10^9	2.9
TCP	20 30	194	284	-27	$> 10^{12}$	0
C ₈ H ₁₇	5 45	177	308	-42	1×10^{11}	3.8
TCP	5 45	183	292	-37	$> 10^{12}$	3.5
None	0 50	183	301	-40	$> 10^{12}$	4.2

キシレン 200 ml に溶かし、30°C 以下に保ちながらアンモニア約 3 mol を吹き込みつつかきまぜた。反応後副生した塩化アンモニウムを別別、キシレンおよび副生したクロロホルムを減圧下で留去して油状の生成物を得、さらに遠心式分子蒸留器で蒸留して精製した。得られたジアルキルホスホロアミデートの性状を **Table-2** に示した。

2.3 性能試験

2.3.1 塩化ビニル樹脂可塑剤としての性能

軟質ビニル樹脂の標準配合で DOP と併用した場合の性能を検討した。すなわち PVC 樹脂 Geon 103 EP 100 部に、安定剤としてステアリン酸カドミウム 1 部、ステアリン酸バリウム 1 部、可塑剤として DOP 30 部、ジアルキルホスホロアミデート 20 部を配合し、164°C で 5 min ロールで混練し、つぎに 180°C で 30 kg/cm² に 10 min 加圧したのち冷却しながら 70 kg/cm² にさらに圧を上げ、2 mm 厚さのシートを作成した。なお比較のため代表的なリン酸エステル系可塑剤、トリクレジルホスフェート (TCP) も同様に用いた。

引張り強さ、伸びは JIS K 6723 に準じダンベル 3 号の試験片について、19°C、湿度 58% RH で Instron 試験機を用いて行ない 25°C に補正して測定値とした。

耐寒性は ASTM D-746-64 Tentative によってゼ化温度を測定した。

帯電防止能は試験片を 20°C、湿度 60% RH の室内に 24 hr 放置した後 FS スタテイスコープ IIB 型 (沖電気製) を用いて表面抵抗を測定した。

難燃性は既報³⁾の方法によった。

結果を **Table-3** に示した。

2.3.2 潤滑油添加剤としての性能

ジアルキルホスホロアミデートを 5% 添加した流動パラフィン (試薬 1 級) について JIS K 2519 に準じ 曾田式四球式試験機を用いて曾田法の条件で耐荷重能と摩耗コン径を測定した。比較のために TCP も同様に用いた。結果を **Table-4** に示した。

3 考 察

ジブチル以上のジ長鎖アルキルホスホロアミデートは水不溶、有機溶剤可溶で常温では液状である。150°C 以上に加熱すると分解する恐れがあるが、分子蒸留によりそれ以下の温度で容易に純品が得られる。

TCP などのリン酸エステルは難燃性の可塑剤として知られているが、耐寒性がきわめて悪く、機械的性能としては、伸びが小で、弾力性に乏しくかたいのが欠点であり、また

帯電防止能もほとんどない。

Table-3 に示すようにジ長鎖アルキルホスホロアミデートは引張り強さは DOP だけの場合と同等、伸びは DOP だけの場合よりもすぐれ、可塑剤としての機械的性質は良好である。耐寒性は 20% 添加でゼ化温度は -50~-57°C になり DOP よりすぐれている。表面抵抗は $10^9 \Omega$ で、帯電防止能も有することを示している。難燃性はブチル、ヘキシルエステルではほぼ TCP と同等であり、アルキル鎖が長くなると悪くなる。

したがってジ長鎖アルキルホスホロアミデートは帯電防止能を有する耐寒、難燃性可塑剤として充分利用できると思われる。

潤滑油にジアルキルホスホロアミデートを添加すると焼付き圧は増加するが極圧添加剤としては充分とはいえない。しかし摩耗コン径の小さいことは耐摩耗性を示すもので、TCP より耐摩耗性がすぐれ、耐摩耗性の劣る塩素系、イオウ系などの極圧剤との併用に期待できると思われる。

Table-4 Extreme pressure properties of lubricating oil containing 5% $(RO)_2PONH_2$.

R	Seizure load (kg/cm ²)	Abrasion mark (mm)
C ₄ H ₉	6.0	0.959
C ₅ H ₁₁	6.0	0.995
C ₆ H ₁₃	6.0	1.023
C ₈ H ₁₇	6.5	1.030
TCP	6.0	1.166
None	3.0	0.927

四球式試験機について御教示 いただいた 機械技術研究所松原清課長, 塩化ビニル樹脂の機械的試験に 協力された 東京工業試験所藤村 謙技官に感謝致します。

昭和 45 年 10 月第 9 回油化学研究発表会で発表。

(昭和 47 年 8 月 12 日受理)

文 献

- 1) F.R. Atherton, H.T. Openshaw, A.R. Todd, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 660
- 2) R.B. Flint, P.L. Salzberg (du Pont de Nemours Co.), *U.S.* 2,151,380 (1939)
- 3) 中里, 樋口, 油化学, **18**, 76 (1969)

エチレンオキシドの *p*-ヒドロキシ安息香酸アミドへの付加重合体の合成とその界面活性

根 来 健 二・炭 村 憲 治

広島大学工学部応用化学科 (広島市千田町 3 丁目)

Preparation of Addition Polymerisates of Ethyleneoxide to *p*-Hydroxybenzoicamide and Their Surface Active Properties

Kenji NEGORO and Kenji SUMIMURA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University
(3-chome, Senda-machi, Hiroshima-shi)

The reactions of ethyleneoxide (EO) with *p*-hydroxybenzoicamide and benzoicamide were carried out in the presence of small amounts of NaOH as a catalyst at 80°C in an autoclave. In order to remove polyethylene-oxide by product and to reduce the width of molecular weight distribution of addition polymerisates of EO, the gel-filtration and counter current distribution extraction were carried out. These separated samples (F.) were analysed by thin layer chromatography, infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance (NMR). Then, the average chain length of the EO units of all F was calculated from the peak area in NMR diagram. Every fractions having 0 to 18 of EO units existed in nearly equal amounts in the products. The physico-chemical measurements of the aqueous sample solution, such as specific gravity, relative viscosity, surface tension as well as the test of emulsification and wettability were carried out.

From the above experiments, it was made clear that all above samples were inferior as nonionic surfactant.

1 緒 言

エチレンオキシド (以下 EO と略記) とフェノールまたはカルボン酸アミド¹⁾ との反応物については知られているが同一分子内にフェノール性ヒドロキシル基とカルボン酸アミド基を有するたとえば *p*-ヒドロキシベンズアミドとエチレンオキシドとの反応については未知であるので本研究を行なった。得られた生成物をゲルろ過などを行なって各成分に分割精製し, 各分割試料および比較のためのエチレンオキシドのベンズアミドへの付加重合体の試料水溶液について物理化学的性質を調べ各試

料の比較検討を行なった。

2 実 験

2.1 各合成原料の合成

2.1.1 *p*-ヒドロキシベンズアミド (HBCA と略記) の合成