

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成25年5月16日(2013.5.16)

【公開番号】特開2011-6390(P2011-6390A)

【公開日】平成23年1月13日(2011.1.13)

【年通号数】公開・登録公報2011-002

【出願番号】特願2010-116650(P2010-116650)

【国際特許分類】

C 07D 251/32 (2006.01)

【F I】

C 07D 251/32 D

【手続補正書】

【提出日】平成25年3月28日(2013.3.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

(2) アリルクロライドとシアン酸ソーダとを反応させてアリルイソシアネート得、これを三量化する製造方法(シアン酸ソーダ法)。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

(3) 塩基触媒存在下にアリルクロライドとイソシアヌル酸(シアヌル酸の互変異性体)とを反応させる製造方法(イソシアヌル酸法)。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

すなわち、先ず、TACの生成反応液から、析出した塩(例えば塩化ナトリウム)を濾過し、回収した濾液を濃縮し、油状物として、粗TACを回収する。次いで、通常30~80、好ましくは30~60の温度条件下、通常0.5~10重量%、好ましくは1~5重量%の強塩基水溶液中で粗TAC(上記の油状物)を攪拌処理する。処理時間は、通常0.5~10時間、好ましくは1~6時間である。処理条件が上記の各範囲を満足しない場合は、前述の化学式(I)及び(II)の有機塩素化合物の加水分解が困難となり、処理条件が上記の各範囲未満の場合は、TACが加水分解される恐れがある。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

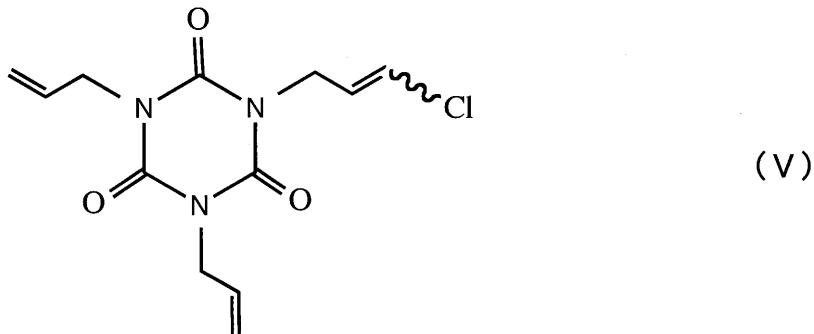
【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

【化4】



(化学式 (V) の波線の結合は、シス型もしくはトランス型またはシス型とトランス型の任意の割合の混合物を示す。以下、同じ。)

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

従って、本発明においては、前記の化学式 (V)で表される有機塩素化合物を含有し且つその含有量が 500 ppm 以下である T A I C が推奨される。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

上記の T A I C の製造、基本的には、公知のシアノ酸ソーダ法またはイソシアヌル酸法によって製造される。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

シアノ酸ソーダ法は、アリルクロライドとシアノ酸ソーダとを反応させてアリルイロシアネート得、これを三量化する方法である。反応条件の詳細は例えば特公昭 58 - 35515 号公報の記載を参照することが出来るが、好ましい態様においては、シアノ酸ソーダ、塩化カルシウム、臭化カリウム、D M F からなる溶液にアリルクロライドを滴下し、その後、0.5 ~ 5 時間、100 ~ 150 で反応熟成を行う。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

イソシアヌル酸法は、塩基触媒存在下にアリルクロライドとイソシアヌル酸とを反応させる方法である。反応条件の詳細は例えば米国特許第 3,065,231 号明細書の記載を参照することが出来るが、好ましい態様においては、イソシアヌル酸、D M F、トリエチルアミンからなる溶液にアリルクロライドを滴下し、その後、0.5 ~ 5 時間、10

0～150で反応熟成を行う。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

本発明によれば、TACの冬場における貯蔵中の凍結固化を防止できるため、冬場において、加熱溶融の作業なしでTACを取り扱うことが出来、また、貯蔵されたTACは、高粘度を呈していないため、取り扱う際の操作性が良好であるという、前述の効果が奏せられる。そして、本発明で推奨する前述のTACは、金属腐食を惹起する不純物の含有量が少ないため、プリント配線基板の封止材として好適である。また、架橋性エラストマーと混合し、加熱、放射線などにより加硫し、電子材料、半導体、太陽電池材料の封止剤として使用したり、架橋性熱可塑性樹脂と混合して電子線などにより加硫して電線などの被覆に好適に使用される。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

【表1】

機器名	アジレント社製 HP 6850
カラム名	キャピラリカラム「BPX-5」60m×0.32mm 膜厚0.25μm (SGE Inc. 社製)
カラム温度	50°C (5分保持) ~ 350°C 昇温速度 10°C/分
注入口温度	250°C
検出器温度	300°C
圧力	150KPa
スピリット比	20
溶媒	アセトン
サンプル濃度	20重量%

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0055】

比較製造例1：

アリルアルコール100g、NaOH 12g、水10gの溶液に室温で塩化シアヌル18.4gを添加した。室温で2時間攪拌し、析出した塩化ナトリウムを濾過し、回収した濾液を濃縮し、油状物を得た。次いで、この油状物を、水洗した後、蒸留精製し、TAC

の結晶を得た（收率 85%）。このTACには、化学式(I)において、R1がアリルオキシ基、R2が塩素原子である有機塩素化合物（2-アリルオキシー-4,5,6-トリクロロピリミジン）と、R1が塩素原子、R2がアリルオキシ基である有機塩素化合物（4-アリルオキシー-2,5,6-トリクロロピリミジン）との混合物(A)170 ppm、化学式(II)の有機塩素化合物（2,6-ジアリルオキシー-4-クロロトリアジン）740 ppmが含まれていた。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

製造例1：

比較製造例1と同様して得た油状物を、5重量%NaOH水溶液中、50で2時間、加熱攪拌処理した。次いで、塩酸で中和した後、有機層を分離し、蒸留精製し、TACの結晶を得た（收率84%）。このTACには前記の有機塩素化合物の混合物(A)及び化学式(II)の有機塩素化合物は、何れも、検出されなかった（10 ppm未満）。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

比較製造例2：

シアノ酸ソーダ100g、塩化カルシウム14g、臭化カリウム13g、DMF500gからなる溶液を120に保持し、アリルクロライド（1,3-ジクロロプロペン：シス体140 ppm、トランス体140 ppmを含む）98gを1時間で滴下した。更に、130で3時間、反応熟成した後、100で減圧下に溶媒を留去し、油状物を得た。次いで、この油状物について濃塩酸洗浄と水洗浄とを順次に二回繰り返し（温度は何れも60）、得られた有機層を減圧蒸留（0.1 Torr、115）し、粘調液体としてTAC得た（收率90%）。このTACには化学式(V)の有機塩素化合物が590 ppm含まれていた。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0062】

製造例3：

比較製造例2において、原料のアリルクロライドとして、1,3-ジクロロプロベン（シス体0.1 ppm、トランス体0.1 ppm）を含むアリルクロライドを使用した他は、比較製造例2と同様にしてTACを製造した（收率91%）。このTACには一般式(V)の有機塩素化合物は検出されなかった（10 ppm未満）。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

試験例1（TACの加水分解試験）：

前記の各例で得られた T A I C 1 g と水 2 0 g とをテフロン（登録商標）製耐圧容器に入れ、120 ℃ で 200 時間加熱した後、水中の塩素イオン濃度を測定した。塩素イオン濃度の測定はイオンクロマトグラフ（使用カラム：「DIONEX Ion Pack AS12A」、溶離液：2.7 mM - Na₂CO₃ / 0.3 mM - NaHCO₃）で行った。検出限界は 1 ppm である。結果を表 4 に示す。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

上記の各 T A I C 100 重量部に対し、表 7 に示す量の - メタクリロキシプロピルトリメトキシラン (KBM) を添加し、50 ℃ で 30 分間攪拌して組成物を得た。得られた各組成物について融点を測定し、その結果を表 7 に示す。融点測定は -30 ℃ で、組成物を凝固させ、DSC で融点を測定した。測定条件は次の表 6 に示す通りである。