

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5812468号
(P5812468)

(45) 発行日 平成27年11月11日 (2015.11.11)

(24) 登録日 平成27年10月2日 (2015.10.2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 9/6593 (2006.01)

C O 7 F 9/6593 C S P

C O 7 F 9/6581 (2006.01)

C O 7 F 9/6581

C O 8 G 65/48 (2006.01)

C O 8 G 65/48

C O 8 L 101/00 (2006.01)

C O 8 L 101/00

C O 8 L 71/12 (2006.01)

C O 8 L 71/12

請求項の数 10 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-102550 (P2011-102550)
 (22) 出願日 平成23年4月29日 (2011.4.29)
 (65) 公開番号 特開2012-232927 (P2012-232927A)
 (43) 公開日 平成24年11月29日 (2012.11.29)
 審査請求日 平成26年4月1日 (2014.4.1)

(73) 特許権者 591286270
 株式会社伏見製薬所
 香川県丸亀市中津町 1 6 7 6 番地
 (74) 代理人 100099841
 弁理士 市川 恒彦
 (72) 発明者 守屋 成真
 香川県丸亀市中津町 1 6 7 6 番地 株式会
 社伏見製薬所内
 (72) 発明者 香川 昌巳
 香川県丸亀市中津町 1 6 7 6 番地 株式会
 社伏見製薬所内
 (72) 発明者 伏見 俊毅
 香川県丸亀市中津町 1 6 7 6 番地 株式会
 社伏見製薬所内

最終頁に続く

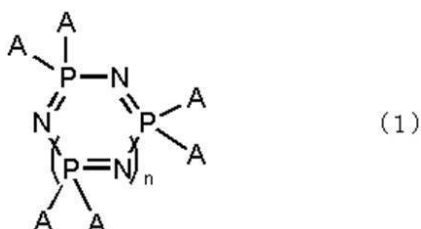
(54) 【発明の名称】 シアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の式（1）で表される、シアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物。

【化 1】

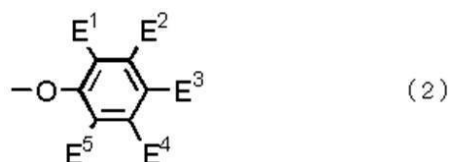


（式（1）中、nは1～6の整数を示し、Aは下記のA1基およびA2基からなる群から選ばれた基を示し、かつ少なくとも一つがA2基である。

A1基：炭素数1～6のアルキル基、アルケニル基およびアリアル基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていてもよい、炭素数6～20のアリアルオキシ基。

A2基：下記の式（2）で示されるシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基置換フェニルオキシ基からなる群から選ばれる基。

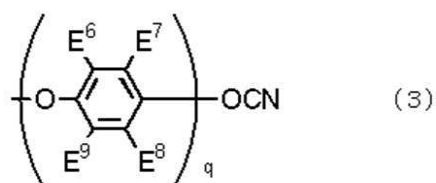
【化 2】



式 (2) 中、 $E^1 \sim E^5$ はそれぞれ独立の置換基であって、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アルケニル基、並びに炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基から選ばれる基であり、かつ少なくとも一つが下記の式 (3) で示されるシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基である。

10

【化 3】



式 (3) 中、 q は 1 ~ 50 の整数 (1 を除く) を示し、 $E^6 \sim E^9$ は、それぞれ独立の置換基であって、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基およびアルケニル基、並びに炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基から選ばれる基を示す。

20

【請求項 2】

A 2 基がシアナト基で変性したオリゴ(メチルフェニレンオキシ)基置換フェニレンオキシ基、シアナト基で変性したオリゴ(メチルフェニレンオキシ)基置換メチルフェニレンオキシ基、シアナト基で変性したオリゴ(メチルフェニレンオキシ)基置換ジメチルフェニレンオキシ基、シアナト基で変性したオリゴ(ジメチルフェニレンオキシ)基置換フェニレンオキシ基、シアナト基で変性したオリゴ(ジメチルフェニレンオキシ)基置換メチルフェニレンオキシ基およびシアナト基で変性したオリゴ(ジメチルフェニレンオキシ)基置換ジメチルフェニレンオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つである、請求項 1 に記載のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物。

30

【請求項 3】

式 (1) の n が 1 若しくは 2 である、請求項 1 または 2 に記載のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物。

【請求項 4】

式 (1) において、 $(2n + 4)$ 個の A のうちの $1 \sim (2n + 2)$ 個が A 2 基である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物。

40

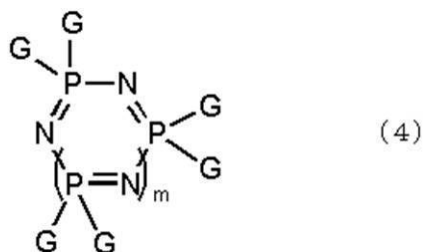
【請求項 5】

式 (1) の n が異なる二種以上のものを含んでいる、請求項 1 から 4 のいずれかに記載のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物。

【請求項 6】

下記の式 (4) で表される、オリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物と、ハロゲン化シアンを塩基存在下において反応させる工程を含む請求項 1 に記載のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物の製造方法。

【化 4】

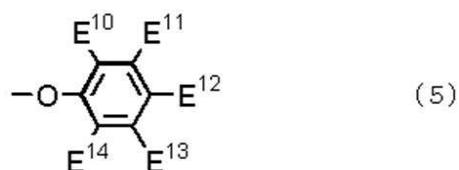


(式(4)中、 m は1～6の整数を示し、 G は下記の G_1 基および G_2 基からなる群から選ばれた基を示し、かつ少なくとも一つが G_2 基である。

G_1 基：炭素数1～6のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていてもよい、炭素数6～20のアリールオキシ基。

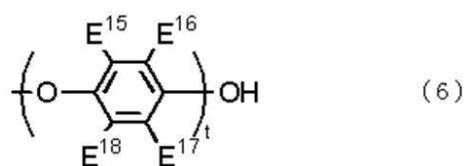
G_2 基：下記の式(5)で示されるオリゴ(フェニレンオキシ)基置換フェニルオキシ基からなる群から選ばれる基。

【化 5】



式(5)中、 $E^{10} \sim E^{14}$ はそれぞれ独立の置換基であって、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～6のアルキル基、アルケニル基、並びに炭素数1～6のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されてもよい炭素数6～20のアリール基から選ばれる基であり、かつ少なくとも一つが下記の式(6)で示されるオリゴ(フェニレンオキシ)基である。

【化 6】



式(6)中、 t は1～50の整数(1を除く)を示し、 $E^{15} \sim E^{18}$ は、それぞれ独立の置換基であって、水素原子、炭素数1～6のアルキル基およびアルケニル基、並びに炭素数1～6のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されてもよい炭素数6～20のアリール基から選ばれる基を示す。)

【請求項 7】

樹脂成分と、請求項1から5のいずれかに記載のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物と、を含む樹脂組成物。

【請求項 8】

前記樹脂成分が、ポリフェニレンエーテル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、フェノキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアン酸エステル樹脂およびビスマレイミド-シアン酸エステル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項7に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項7または8に記載の樹脂組成物からなる樹脂成形体。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

請求項 9 に記載の樹脂成形体を用いた電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、環状ホスファゼン化合物およびその製造方法、特にシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物およびその組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

産業用および民生用の機器並びに電気製品などの分野において、合成樹脂は、その加工性、耐薬品製、耐候性、電気的特性および機械的強度等の点で他の材料に比べて優位性を有するため、多用されており、近年、その使用量が増加している。しかし、合成樹脂は、燃焼しやすい性質を有するため、難燃剤の付与が求められており、近年その要求性能が次第に高まっている。このため、LSI等の電子部品の封止剤や基板等に使用されている樹脂組成物、例えばエポキシ樹脂組成物は、難燃化するために、ハロゲン含有化合物や、ハロゲン含有化合物と酸化アンチモンなどのアンチモン化合物との混合物が一般的な難燃剤として添加されている。ところが、このような難燃剤を配合した樹脂組成物は、燃焼時や成形時等において、環境汚染の恐れがあるハロゲン系ガスを発生する可能性がある。また、ハロゲン系ガスは、電子部品の電気的特性や機械的特性を阻害する可能性があるため、最近では、合成樹脂用の難燃剤として、燃焼時や成型時等においてハロゲン系ガスが発生しにくい非ハロゲン系のもの、例えば、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムなどの金属水和系難燃剤やリン酸エステル系、縮合リン酸エステル系、リン酸アミド系、ポリリン酸アンモニウム系およびホスファゼン系などのリン系難燃剤が多用されるようになっている。

【0003】

このうち、金属水和物系難燃剤は、脱水熱分解の吸熱反応とそれに伴う水の放出が合成樹脂の熱分解や燃焼開始温度と重複した温度領域で起こることで難燃化効果を発揮するが、その効果を高めるためには樹脂組成物に対して多量に配合する必要がある。このため、この種の難燃剤を含む樹脂組成物の成形品は、機械的強度が損なわれるという欠点がある。一方、リン系難燃剤のうち、リン酸エステル系および縮合リン酸エステル系のものは、可塑効果を有するため、難燃性を高めるために樹脂組成物に対して多量に添加すると、樹脂成形品の機械的強度が低下するなどの欠点が生じる。また、リン酸エステル系、リン酸アミド系およびポリリン酸アンモニウム系およびホスフィン酸アルミニウム系のものは、容易に加水分解することから、機械的および電気的な長期信頼性が要求される樹脂成形品の製造用材料においては実質的に使用が困難である。これらに対し、ホスファゼン系の難燃剤は、他のリン系難燃剤に比べて可塑効果および加水分解性が小さく、樹脂組成物に対する添加量を大きくすることができるため、特許文献 1～5 に記載のように、合成樹脂用の有効な難燃剤として多用されつつある。しかし、ホスファゼン系の難燃剤は、樹脂組成物に対する添加量を増やすと、高温下における樹脂成形品の信頼性が低下する可能性がある。具体的には、熱可塑性樹脂系の樹脂組成物の場合は、高温下においてその樹脂成形体からホスファゼン系の難燃剤がブリードアウト（溶出）しやすく、また、熱硬化性樹脂系の樹脂組成物の場合は、高温下においてその樹脂成形品にフクレ等の変形が発生し、当該樹脂成形品が積層基板等の電気・電子分野において用いられる場合は変形によるショートを引き起こす可能性がある。

【0004】

そこで、ホスファゼン系の難燃剤は、高温下での樹脂成形品の信頼性（高温信頼性）を高めるための改良が検討されており、その例として、特許文献 6～10 には、ヒドロキシル基またはグリシジル基等の反応性基を有するホスファゼン系の難燃剤並びにそれを用いたエポキシ樹脂組成物またはポリイミド樹脂組成物が開示されている。この種のホスファゼン系難燃剤は樹脂組成物に対して多量に添加した場合であっても樹脂成形品の高温信頼性を損ないにくい、添加量を増やしても樹脂成形品の難燃性を効果的に高めるのが困難

10

20

30

40

50

という、それが要求される本質的効果の点で不十分であり、また、樹脂成形品の機械的特性（特に、高いガラス転移温度）を損なうことにもなる。

【0005】

一方、近年の電子機器の小型・高機能化に伴い、印刷配線板では薄型・軽量でありかつ高密度配線が可能な基板材料が求められている。また、印刷配線板では、小径でありかつ必要な層間のみを非貫通穴で接続するIVH（Interstitial Via Hole）構造のビルドアップ積層方式の普及が急速に進んでいる。ビルドアップ積層方式印刷配線板の絶縁層にはガラス布等の基材を用いず、高いガラス転位温度（T_g）を有する耐熱性樹脂が要求されている。

【0006】

10

また、コンピュータや情報機器端末などでは、大量のデータを高速で処理するために、その信号の高周波化が進んでいるが、周波数が高くなる程電気信号の伝送損失が大きくなるという問題があり、高周波化に対応した印刷配線板の開発が強く求められている。高周波回路での伝送損失は、配線周りの絶縁層（誘電体）の誘電特性で決まる誘電体損の影響が大きく、印刷配線板用基板（特に絶縁樹脂）の低誘電率化および低誘電正接化が必要となる。例えば移動体通信関連の機器では、信号の高周波化に伴い準マイクロ波帯（1～3GHz）での伝送損失を少なくするため誘電正接の低い基板が強く望まれるようになっている。

【0007】

さらに、コンピュータなどの電子情報機器では、動作周波数が1GHzを超える高速マイクロプロセッサが搭載されるようになり、印刷配線板での高速パルス信号の遅延が問題になっている。信号の遅延時間は、印刷配線板では配線周辺の絶縁物の比誘電率 ϵ_r の平方根に比例して長くなるため、高速コンピュータなどでは誘電率の低い配線板用基板が求められている。このため、使用される難燃剤においても、樹脂成形品の誘電特性を損ないにくくする必要、すなわち、樹脂成形品の低誘電率化および低誘電正接化を達成する必要もある。

20

【0008】

一方、エポキシ樹脂と、ポリフェニレンエーテルオリゴマーの末端をシアナト基で変性した化合物とを用いた樹脂組成物、並びに、それを用いた積層板や樹脂シート等の電子部材が報告されている（特許文献11～12）が、耐熱性、並びに誘電率および誘電正接が低く、電気特性は改善できているが、難燃性については不十分である。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2000-103939号公報

【特許文献2】特開2004-83671号公報

【特許文献3】特開2004-210849号公報

【特許文献4】特開2005-248134号公報

【特許文献5】特開2007-45916号公報

【特許文献6】特開平6-247989号公報

40

【特許文献7】特開平10-259292号公報

【特許文献8】特開2003-302751号公報

【特許文献9】特開2003-342339号公報

【特許文献10】特開2004-143465号公報

【特許文献11】特開2003-261743号公報

【特許文献12】特開2003-268227号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、樹脂成形体の難燃性を効果的に高めることができ、樹脂成形体の電気

50

特性、特に、誘電率（ ϵ ）および誘電正接（ $\tan \delta$ ）が低く、しかも高温信頼性が高いホスファゼン化合物を実現することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

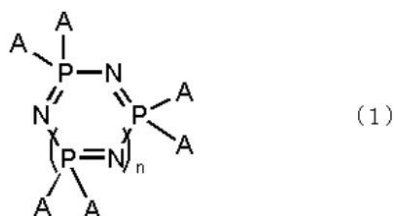
本発明者らは、上述の課題を解決すべく研究を重ねた結果、シアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基を有する新規な環状ホスファゼン化合物を含む樹脂組成物からなる成形体が、優れた難燃性を示し、同時に電気特性および高温信頼性に優れていることを見いだした。

【0012】

本発明のシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物は、下記（１）で表されるものである

【0013】

【化１】



【0014】

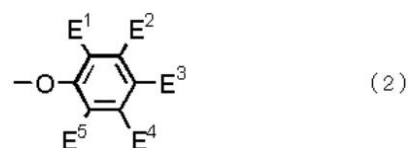
式（１）中、 n は１～６の整数を示し、 A は下記の $A1$ 基および $A2$ 基からなる群から選ばれた基を示し、かつ少なくとも一つが $A2$ 基である。

$A1$ 基：炭素数１～６のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていてもよい、炭素数６～２０のアリールオキシ基。

$A2$ 基：下記の式（２）で示されるオリゴ（フェニレンオキシ）基置換フェニルオキシ基からなる群から選ばれる基。

【0015】

【化２】

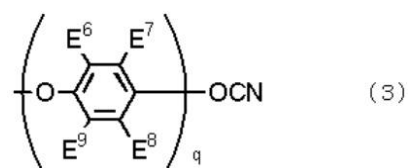


【0016】

式（２）中、 $E^1 \sim E^5$ はそれぞれ独立の置換基であって、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数１～６のアルキル基、アルケニル基、並びに炭素数１～６のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されてもよい炭素数６～２０のアリール基から選ばれる基であり、かつ少なくとも一つが下記の式（３）で示されるシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基である。

【0017】

【化３】



【0018】

式（３）中、 q は１～５０の整数（１を除く）を示し、 $E^6 \sim E^9$ は、それぞれ独立の置換基であって、水素原子、炭素数１～６のアルキル基およびアルケニル基、並びに炭素数１～６のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されてもよい炭素数６～２０のアリール基から選ばれる基を示す。

【 0 0 1 9 】

このシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物は、例えば、式（１）中のＡ２基が、このシアナト基で変性したオリゴ（メチルフェニレンオキシ）基置換フェニレンオキシ基、このシアナト基で変性したオリゴ（ジメチルフェニレンオキシ）基置換フェニレンオキシ基、このシアナト基で変性したオリゴ（メチルフェニレン）基置換メチルフェニレンオキシ基、このシアナト基で変性したオリゴ（ジメチルフェニレン）基置換メチルフェニレンオキシ基、このシアナト基で変性したオリゴ（メチルフェニレンオキシ）基置換ジメチルフェニレンオキシ基およびシアナト基で変性したオリゴ（ジメチルフェニレンオキシ）基置換ジメチルフェニレンオキシ基から選ばれる少なくとも一つである。また、このシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物は、好ましくは式（１）の n が 1 若しくは 2 の化合物である。

10

【 0 0 2 0 】

本発明のシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物は、好ましくは、式（１）において、 $(2n+4)$ 個のＡのうち $1 \sim (2n+2)$ 個がＡ２基である。さらに、本発明シアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物は、好ましくは、式（１）の n が異なる二種以上のものを含んでいる。

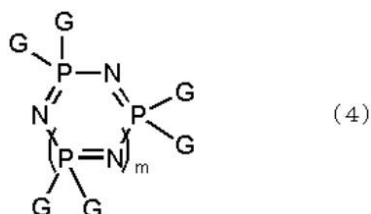
【 0 0 2 1 】

本発明の製造方法は、本発明に係るシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物の製造方法に関するものであり、下記の式（４）で表される、オリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物とハロゲン化シアンを塩基条件下で反応させる工程を含んでいる。

20

【 0 0 2 2 】

【化４】



30

【 0 0 2 3 】

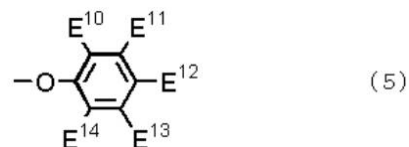
式（４）中、 m は 1 ～ 6 の整数を示し、 G は下記の $G1$ 基および $G2$ 基からなる群から選ばれた基を示し、かつ少なくとも一つが $G2$ 基である。

$G1$ 基：炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていてもよい、炭素数 6 ～ 20 のアリールオキシ基。

$G2$ 基：下記の式（５）で示されるオリゴ（フェニレンオキシ）基置換フェニルオキシ基からなる群から選ばれる基。

【 0 0 2 4 】

【化５】



40

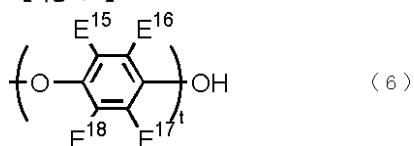
【 0 0 2 5 】

式（５）中、 $E^{10} \sim E^{14}$ はそれぞれ独立の置換基であって、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、アルケニル基、並びに炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基から選ばれる基であり、かつ少なくとも一つが下記の式（６）で示されるオリゴ（フェニレンオキシ）基である。

【 0 0 2 6 】

50

【化 6】



【0027】

式(6)中、 t は1～50の整数(1を除く)を示し、 $E^{15} \sim E^{18}$ は、それぞれ独立の置換基であって、水素原子、炭素数1～6のアルキル基およびアルケニル基、並びに炭素数1～6のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されてもよい炭素数6～20のアリール基から選ばれる基を示す。

10

【0028】

本発明に係る樹脂組成物は、樹脂成分と本発明のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物とを含んでいる。

【0029】

ここで用いられる樹脂成分は、例えば、ポリフェニレンエーテル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、フェノキシ樹脂、クレゾールノボラック樹脂、シアン酸エステル樹脂およびビスマレイミド・シアン酸エステル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種である。

【0030】

本発明の樹脂成形体は、本発明の樹脂組成物からなるものである。また、本発明の電子部品は、本発明の樹脂成形体を用いたものである。

20

【発明の効果】

【0031】

本発明のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物は、上述のような特定の構造を有するものであるため、樹脂成形体を形成するための樹脂組成物において用いられた場合、その電気特性において低い誘電率および低い誘電正接を達成でき、高温での信頼性を損なわずに樹脂成形体の難燃性を効果的に高めることができる。

【0032】

本発明に係るシアナト基で変性した変性オリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物の製造方法は、上述のような特定の工程を含むものであるため、本発明に係る特定の構造を有するシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物を製造することができる。

30

【0033】

本発明の樹脂組成物は、本発明のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物を難燃剤として含むため、実用的な難燃性を示し、電気特性において、低誘電率および低誘電正接を達成でき、しかも高温信頼性に優れた樹脂成形体を得ることができる。

【0034】

本発明に樹脂成形体は本発明の樹脂組成物から成るため、実用的な難燃性を示し、電気特性において低誘電率および低誘電正接を達成でき、しかも高温信頼性に優れている。

40

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】実施例1におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィーの分析結果を示す図。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

シアナト基で変性した(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物

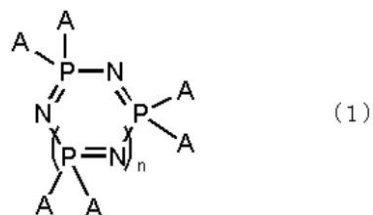
本発明のシアナト基で変性した(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物は

50

、下記の式(1)で表されるものである。

【0037】

【化7】



【0038】

式(1)において、 n は、1から6の整数を示している。但し、本発明のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物は、式(1)の n が小さい化合物の方が、後述する樹脂組成物に用いられた場合において樹脂成分との相溶性が高い。このため、式(1)の n は、1から4の整数が好ましく、1若しくは2が特に好ましい。すなわち、このシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物として特に好ましいものは、 n が1のシクロトリホスファゼン(3量体)を有するシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物および n が2のシクロテトラホスファゼン(4量体)を有するシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物である。また、シアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物は、 n が異なる二種以上のものの混合物であってもよい。

【0039】

式(1)において、 A は、下記の $A1$ 基および $A2$ 基からなる群から選ばれた基を示している。但し、 A のうちの少なくとも一つは $A2$ 基である。

【0040】

[$A1$ 基]

炭素数が6~20のアリールオキシ基。このアリールオキシ基は、炭素数が1~6のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていてもよい。

【0041】

このようなアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、エチルメチルフェノキシ基、ジエチルフェノキシ基、 n -プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、イソプロピルメチルフェノキシ基、イソプロピルエチルフェノキシ基、ジイソプロピルフェノキシ基、 n -ブチルフェノキシ基、 sec -ブチルフェノキシ基、 $tert$ -ブチルフェノキシ基、 n -ペンチルフェノキシ基、 n -ヘキシルフェノキシ基、エテニルフェノキシ基、1-プロペニルフェノキシ基、2-プロペニルフェノキシ基、イソプロペニルフェノキシ基、1-ブテニルフェノキシ基、 sec -ブテニルフェノキシ基、1-ペンテニルフェノキシ基、1-ヘキセニルフェノキシ基、フェニルフェノキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基およびフェナントリルオキシ基等を挙げることができる。このうち、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、ジエチルフェノキシ基、2-プロペニルフェノキシ基、フェニルフェノキシ基およびナフチルオキシ基が好ましく、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基およびナフチルオキシ基が特に好ましい。

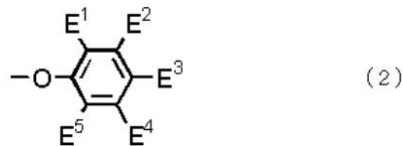
【0042】

[$A2$ 基]

$A2$ 基：下記の式(2)で示されるオリゴ(フェニレンオキシ)基置換フェニルオキシ基からなる群から選ばれる基。

【0043】

【化 8】



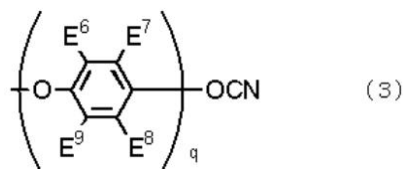
【 0 0 4 4 】

式 (2) 中、 $E^1 \sim E^5$ はそれぞれ独立の置換基であって、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アルケニル基、並びに炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基から選ばれる基であり、かつ少なくとも一つが下記の式 (3) で示されるオリゴ (フェニレンオキシ) 基である。

10

【 0 0 4 5 】

【化 9】



【 0 0 4 6 】

式 (3) 中、 q は 1 ~ 50 の整数を示す。また、 $E^6 \sim E^9$ は、それぞれ独立の置換基であって、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基およびアルケニル基、並びに炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基から選ばれる基である。

20

【 0 0 4 7 】

式 (3) で示されるグリシジル基で変性したオリゴ (フェニレンオキシ) 基のフェニレンオキシ基の繰り返し数 q は、1 から 50 であるが、使用される樹脂成分や要求される難燃性の程度によって、適宜選択することができる。例えば、使用される樹脂成分が燃焼しやすい場合、一緒に使用するグリシジル基で変性したオリゴ (フェニレンオキシ) 基置換環状ホスファゼン化合物のフェニレンオキシ基の繰り返し数が小さいもの (q が小さいもの) を選択してリン含有率を高めることができ、一方、使用される樹脂成分が燃焼しにくい場合、フェニレンオキシ基の繰り返し数が大きいもの (q が大きいもの) を選択してリン含有率を下げる事ができ、樹脂組成物の難燃性を適宜調整することができる。

30

【 0 0 4 8 】

A 2 基の具体例として、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換フェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換フェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2 - メチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 4 - メチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 5 - メチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2 - メチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 3 - メチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2 - アリルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 4 - アリルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 5 - アリルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2 - アリルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 3 - アリルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 4 - フェニルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 5 - フェニルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 3 - フェニルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2, 4 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレン

40

50

30

50

ト - 3 - オリゴ (ジメチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2, 5 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (ジメチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2, 3 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (ジメチルフェニレンオキシ) 基置換 - 3, 5 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (ジメチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2, 4, 5 - トリメチルフェニルオキシ基およびシアナト - 4 - オリゴ (ジメチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2, 3, 5 - トリメチルフェニルオキシ基が好ましく、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換フェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換フェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 4 - メチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 5 - メチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 3 - メチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2, 4 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2, 5 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2, 3 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 3, 5 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2, 4, 5 - トリメチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2, 3, 5 - トリメチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (ジメチルフェニレンオキシ) 基置換フェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (ジメチルフェニレンオキシ) 基置換フェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (ジメチルフェニレンオキシ) 基置換 - 4 - メチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (ジメチルフェニレンオキシ) 基置換 - 5 - メチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (ジメチルフェニレンオキシ) 基置換 - 3 - メチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (ジメチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2, 4 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (ジメチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2, 5 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (ジメチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2, 3 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (ジメチルフェニレンオキシ) 基置換 - 3, 5 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (ジメチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2, 4, 5 - トリメチルフェニルオキシ基およびシアナト - 4 - オリゴ (ジメチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2, 3, 5 - トリメチルフェニルオキシ基が特に好ましい。

【0050】

式 (1) において、A は $(2n + 4)$ 個含まれているが、このうちの少なくとも一つが A2 基である。したがって、式 (1) で表される本発明のグリシジル基で変性したオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物は、次の形態に大別することができる。

【0051】

[形態1]

$(2n + 4)$ 個の全ての A が A2 基のものである。この場合、A は、全てが同じ A2 基であってもよいし、二種以上の A2 基であってもよい。

【0052】

このような形態のホスファゼン環を有するエポキシ不飽和カルボキシレート化合物の具体例としては、式 (1) の n が 1 であるシアナト基で変性したオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有シクロトリホスファゼン化合物、式 (1) の n が 2 であるシアナト基で変性したオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有シクロテトラホスファゼン化合物、式 (1) の n が 3 であるシアナト基で変性したオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有シクロペンタホスファゼン化合物および式 (1) の n が 4 であるシアナト基で変性したオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有シクロヘキサホスファゼン化合物であって、A の全てが、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換フェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換フェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレンオキシ) 基置換 - 4 - メチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ (メチルフェニレン

10

20

30

40

50

オキシ)基置換 - 5 - メチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ(メチルフェニレンオキシ)基置換 - 3 - メチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ(メチルフェニレンオキシ)基置換 - 2, 4 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ(メチルフェニレンオキシ)基置換 - 2, 5 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ(メチルフェニレンオキシ)基置換 - 2, 3 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ(メチルフェニレンオキシ)基置換 - 3, 5 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ(メチルフェニレンオキシ)基置換 - 2, 4, 5 - トリメチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ(メチルフェニレンオキシ)基置換 - 2, 3, 5 - トリメチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ(ジメチルフェニレンオキシ)基置換フェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ(ジメチルフェニレンオキシ)基置換フェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ(ジメチルフェニレンオキシ)基置換 - 4 - メチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ(ジメチルフェニレンオキシ)基置換 - 5 - メチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ(ジメチルフェニレンオキシ)基置換 - 3 - メチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ(ジメチルフェニレンオキシ)基置換 - 2, 4 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ(ジメチルフェニレンオキシ)基置換 - 2, 5 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ(ジメチルフェニレンオキシ)基置換 - 2, 3 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 4 - オリゴ(ジメチルフェニレンオキシ)基置換 - 3, 5 - ジメチルフェニルオキシ基、シアナト - 3 - オリゴ(ジメチルフェニレンオキシ)基置換 - 2, 4, 5 - トリメチルフェニルオキシ基およびシアナト - 4 - オリゴ(ジメチルフェニレンオキシ)基置換 - 2, 3, 5 - トリメチルフェニルオキシ基からなるA 2基群から選ばれた一種のA 2基であるもの、並びに当該A 2基群から選ばれた二種以上のA 2基であるものである。また、この形態のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物は、これらの好ましいシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物の任意の混合物であってもよい。

10

20

【0053】

〔形態2〕

($2n + 4$)個のAのうちの一部(すなわち、少なくとも一つ)がA 2基であり、他のAがA 1基からなる群から選ばれた基のものである。この場合、A 2基以外の他のAは、全てが同じA 1基であってもよいし、二種以上のA 1基または二種以上のA 1基が混在したものであってもよい。

30

【0054】

この形態のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物として好ましいものは、式(1)のnが1であるシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有シクロトリホスファゼン化合物、式(1)のnが2であるシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有シクロテトラホスファゼン化合物、式(1)のnが3であるシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有シクロペンタホスファゼン化合物および式(1)のnが4であるシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有シクロヘキサホスファゼン化合物であって、($2n + 4$)個のAのうちの1個~($2n + 2$)個がA 2基のもの並びにこれらの任意の混合物が好ましい。この種のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物は、本発明の他の形態のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物に比べ、高温信頼性および機械的強度(特に高いガラス転移温度)がより優れた樹脂成形体を実現可能な点において有利である。

40

【0055】

このような好ましいシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有ホスファゼン化合物の具体例としては、式(1)のnが1であるシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有シクロトリホスファゼン化合物、式(1)のnが2であるシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有シクロテトラホスファゼン化合物、式(1)のnが3であるシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有シクロペ

50

50

30

40

50

20

30

50

2基であるシアナト - 4 - オリゴ (ジメチルフェニレンオキシ) 基置換 - 2, 3, 5 - トリメチルフェニルオキシ基と A 1 基であるメチルフェノキシ基との組み合わせのものおよびこれらの任意の混合物が好ましい。

【0058】

本発明のシアナト基で変性したオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物は、通常数平均分子量が、1, 000 ~ 10, 000 のものが好ましい。数平均分子量が10, 000 を超えるとリン含有率が低下してしまい、後述する樹脂成形体に対して十分な難燃性を付与することが困難になる可能性がある。逆に、数平均分子量が1, 000 未満の場合は、シアナト基で変性したオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物のオリゴ (フェニレンオキシ) 基が十分に置換していない可能性があるため、後述する樹脂成形体の誘電率および誘電正接が高くなり、良好な電気特性を示さない可能性がある。

10

【0059】

シアナト基で変性したオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物の製造方法

本発明のシアナト基で変性したオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物は、特定のオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物とハロゲン化シアンとを反応して製造することができる。以下、代表的な製造方法を説明する。

【0060】

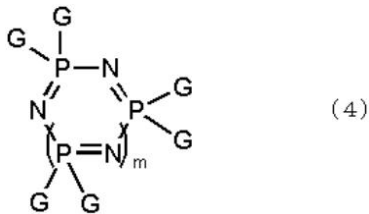
(特定のオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物)

20

本発明の製造方法において用いられるオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物は、例えば、下記の式 (4) で表されるものである。

【0061】

【化10】



30

【0062】

式 (4) 中、m は 1 ~ 6 の整数を示す。また、G は、下記の G 1 基および G 2 基からなる群から選ばれる基を示す。但し、2m + 4 個の G のうちの少なくとも一つが G 2 基である。したがって、式 (4) で示されるオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物は、G の全てが G 2 基であるものと、G として G 1 基および G 2 基の両方を備えたものの二種類がある。

【0063】

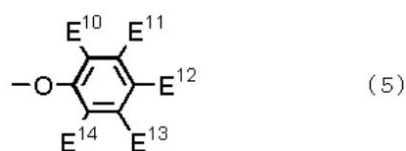
G 1 基：炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アルケニル基およびアリアル基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていてよい、炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基。

G 2 基：下記の式 (5) で示されるオリゴ (フェニレンオキシ) 基置換フェニルオキシ基からなる群から選ばれる基。

40

【0064】

【化11】



【0065】

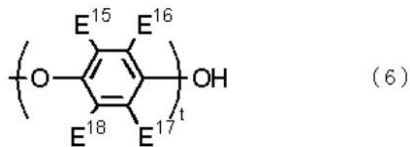
式 (5) 中、E¹⁰ ~ E¹⁴ はそれぞれ独立の置換基であって、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アルケニル基、並びに炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、ア

50

ルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基から選ばれる基であり、かつ少なくとも一つが下記の式 (6) で示されるオリゴ (フェニレンオキシ) 基である。

【0066】

【化12】



【0067】

式 (6) 中、 t は 1 ~ 50 の整数を示し、 $E^{15} \sim E^{18}$ は、それぞれ独立の置換基であって、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基およびアルケニル基、並びに炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基から選ばれる基である。

【0068】

本発明の製造方法において用いられる、式 (4) で示されるオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物は、種々の方法により製造することができる。以下、代表的な製造方法を説明する。

【0069】

< 製造方法 P - 1 >

この製造方法は、特定のヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物と特定のポリフェニレンエーテルとをラジカル開始剤の存在下での再分配反応して、該当するオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物を製造する方法である。

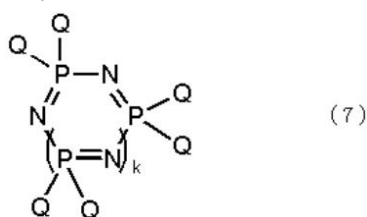
【0070】

(特定のヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物)

この製造方法で用いられる特定のヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物は、下記の式 (7) で示されるものである。

【0071】

【化13】



【0072】

式 (7) 中、 k は 1 ~ 6 の整数を示す。また、 Q は下記の Q_1 基および Q_2 基からなる群から選ばれた基を示す。但し、 $(2k + 4)$ 個の Q のうち少なくとも一つが Q_2 基である。したがって、式 (7) で示されるヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物は、 Q のすべてが Q_2 基であるものと、 Q として Q_1 基および Q_2 基の両方を備えたものの 2 種類がある。

【0073】

Q_1 基：炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていてもよい、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基。

【0074】

このようなアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、エチルメチルフェノキシ基、ジエチルフェノキシ基、 n -プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、イソプロピルメチルフェノキシ基、イソプロピルエチルフェノキシ基、ジイソプロピルフェノキシ基、 n -ブチルフェノキシ基、 sec -ブチルフェノキシ基、 $tert$ -ブチルフェノキシ基、 n -

10

20

30

40

50

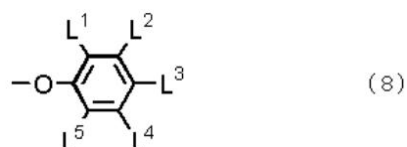
ペンチルフェノキシ基、*n*-ヘキシルフェノキシ基、エテニルフェノキシ基、1-プロペニルフェノキシ基、2-プロペニルフェノキシ基、イソプロペニルフェノキシ基、1-ブテニルフェノキシ基、*sec*-ブテニルフェノキシ基、1-ペンテニルフェノキシ基、1-ヘキセニルフェノキシ基、フェニルフェノキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基およびフェナントリルオキシ基等を挙げることができる。このうち、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、ジエチルフェノキシ基、2-プロペニルフェノキシ基、フェニルフェノキシ基およびナフチルオキシ基が好ましく、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基およびナフチルオキシ基が特に好ましい。

【0075】

Q2基：下記の式(8)で示されるヒドロキシ基置換フェニルオキシ基からなる群から選ばれる基。

【0076】

【化14】



【0077】

式(8)中、 $L^1 \sim L^5$ はそれぞれ独立の置換基であって、少なくとも一つが水酸基であり、残りが水素原子、または炭素数1~6のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる基である。

【0078】

このようなヒドロキシ基置換アリールオキシ基としては、例えば、3-ヒドロキシフェノキシ基、4-ヒドロキシフェノキシ基、2-メチル-3-ヒドロキシフェノキシ基、4-メチル-3-ヒドロキシフェノキシ基、5-メチル-3-ヒドロキシフェノキシ基、2-メチル-4-ヒドロキシフェノキシ基、3-メチル-4-ヒドロキシフェノキシ基、2,4-ジメチル-3-ヒドロキシフェノキシ基、2,5-ジメチル-3-ヒドロキシフェノキシ基、2,3-ジメチル-4-ヒドロキシフェノキシ基、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェノキシ基、2-エチル-3-ヒドロキシフェノキシ基、4-エチル-3-ヒドロキシフェノキシ基、5-エチル-3-ヒドロキシフェノキシ基、2-エチル-4-ヒドロキシフェノキシ基、3-エチル-4-ヒドロキシフェノキシ基、4-フェニル-3-ヒドロキシフェノキシ基、5-フェニル-3-ヒドロキシフェノキシ基、3-フェニル-4-ヒドロキシフェノキシ基、4-アリル-3-ヒドロキシフェノキシ基、5-アリル-3-ヒドロキシフェノキシ基および3-アリル-4-ヒドロキシフェノキシ基が挙げることができる。このうち、4-ヒドロキシフェノキシ基、2-メチル-4-ヒドロキシフェノキシ基、3-メチル-4-ヒドロキシフェノキシ基、2,3-ジメチル-4-ヒドロキシフェノキシ基、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェノキシ基、2-エチル-4-ヒドロキシフェノキシ基、3-エチル-4-ヒドロキシフェノキシ基、3-フェニル-4-ヒドロキシフェノキシ基および3-アリル-4-ヒドロキシフェノキシ基が好ましく、4-ヒドロキシフェノキシ基、3-メチル-4-ヒドロキシフェノキシ基および3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェノキシ基が特に好ましい。

【0079】

このようなヒドロキシ基含有環状ホスファゼンの製造方法は、各種の文献や特許、例えば、非特許文献1および2、並びに特許文献13から15に記載されている。

【0080】

【非特許文献1】PHOSPHAZENES, A WORLDWIDE INSIGHT, M. GLERIA, R. DE JAEGER 著, 2004年刊, NOVA SCIENCE PUBLISHERS INC. 社

【非特許文献2】Alessandro Medici, Giancarlo Fantin, Paola Pedrini, Mario Gleria, and France

10

20

30

40

50

s c o M i n t o , M a c r o m o l e c u l e s , 2 5 (1 0) , 2 5 6 9 , 1 9 9 2

【特許文献13】特開昭58-219190号公報

【特許文献14】特開2007-153747号公報

【特許文献15】特開2010-37240号公報

【0081】

このようなヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物としては、例えば、式(7)のkが1のヒドロキシ基含有シクロトリホスファゼン化合物、式(7)のkが2のヒドロキシ基含有シクロテトラホスファゼン化合物、式(7)のkが3のヒドロキシ基含有シクロペンタホスファゼン化合物および式(7)のkが4のヒドロキシ基含有シクロヘキサホスファゼン化合物であって、前記[形態1]に該当する、Qのすべてが3-ヒドロキシフェノキシ基のもの、Qのすべてが4-ヒドロキシフェノキシ基のもの、Qのすべてが3-メチル-4-ヒドロキシフェノキシ基のものおよびQのすべてが3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェノキシ基のもの、並びに、前記[形態2]に該当する、QがQ2基である3-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるフェノキシ基のもの、QがQ2基である3-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるメチルフェノキシ基のもの、QがQ2基である3-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるジメチルフェノキシ基のもの、QがQ2基である3-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるナフチルオキシ基のもの、QがQ2基である4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるフェノキシ基のもの、QがQ2基である4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるメチルフェノキシ基のもの、QがQ2基である4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるジメチルフェノキシ基のもの、QがQ2基である4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるナフチルオキシ基のもの、QがQ2基である3-メチル-4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるフェノキシ基のもの、QがQ2基である3-メチル-4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるメチルフェノキシ基のもの、QがQ2基である3-メチル-4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるジメチルフェノキシ基のもの、QがQ2基である3-メチル-4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるナフチルオキシ基のもの、QがQ2基である3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるフェノキシ基のもの、QがQ2基である3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるメチルフェノキシ基のもの、QがQ2基である3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるジメチルフェノキシ基のもの、QがQ2基である3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるナフチルオキシ基のものおよびこれら任意の混合物が挙げられる。

【0082】

このうち、式(7)のkが1のヒドロキシ基含有シクロトリホスファゼン化合物、式(7)のkが2のヒドロキシ基含有シクロテトラホスファゼン化合物および式(7)のkが3のヒドロキシ基含有シクロペンタホスファゼン化合物であって、前記[形態1]に該当する、Qのすべてが4-ヒドロキシフェノキシ基のもの、Qのすべてが3-メチル-4-ヒドロキシフェノキシ基のものおよびQのすべてが3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェノキシ基のもの、前記[形態2]に該当する、QがQ2基である4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるフェノキシ基のもの、QがQ2基である4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるメチルフェノキシ基のもの、QがQ2基である4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるジメチルフェノキシ基のもの、QがQ2基である3-メチル-4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるフェノキシ基のもの、QがQ2基である3-メチル-4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるメチルフェノキシ基のもの、QがQ2基である3-メチル-4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるジメチルフェノキシ基のもの、QがQ2基である3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるフェノキシ基のもの、QがQ2基である3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるメチルフェノキシ基のもの、QがQ2基である3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるジメチルフェノキシ基のものおよびこれら任意の混合物が好ましく、特に、式(7)のkが1のヒドロキシ基含有シクロトリホスファゼン化合

10

20

30

40

50

物および式(7)のkが2のヒドロキシ基含有シクロテトラホスファゼン化合物であって、前記[形態1]に該当する、Qのすべてが4-ヒドロキシフェノキシ基のもの、並びに、前記[形態2]に該当する、QがQ2基である4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるフェノキシ基のもの、QがQ2基である4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるメチルフェノキシ基のもの、QがQ2基である3-メチル-4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるフェノキシ基のもの、QがQ2基である3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェノキシ基とQ1基であるフェノキシ基のものおよびこれらの任意の混合物が好ましい。

【0083】

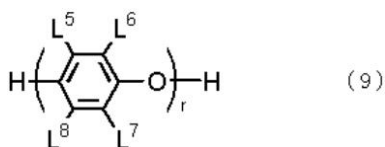
(特定のポリフェニレンエーテル類)

10

この製造方法で用いられる特定のポリフェニレンエーテル類は、下記の式(9)で示されるものである。

【0084】

【化15】



【0085】

式(9)において、rは30~1,000の整数を示す。また、L⁵~L⁸は、水素原子、または炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルケニル基および炭素数6~20のアリール基から選ばれる基である。炭素数6~20のアリール基は、炭素数1~6のアルキル基、アルケニル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていてもよい。

20

【0086】

式(9)で示されるポリフェニレンエーテル類の具体例としては、その単独重合体として、ポリ(2-メチル-1,4-フェニレン)エーテル等のポリ(メチルフェニレン)エーテル類、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル等のポリ(ジメチルフェニレン)エーテル類、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル等のポリ(メチルエチルフェニレン)エーテル類、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル等のポリ(ジエチルフェニレン)エーテル類、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル等のポリ(エチルプロピルフェニレン)エーテル類、ポリ(2,6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル等のポリ(ジプロピルフェニレン)エーテル類、ポリ(2-メチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル等のポリ(メチルプロピルフェニレン)エーテル類、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル等のポリ(メチルブチルフェニレン)エーテル類、ポリ(2-メチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル等のポリ(メチルイソプロピルフェニレン)エーテル類、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル等のポリ(エチルイソプロピルフェニレン)エーテル類およびポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル等のポリ(メチルヒドロキシエチルフェニレン)エーテル類などのホモポリマーが挙げられる。また、フェニレンエーテル構造を主単量体単位とする共重合体として、2,6-ジメチルフェノールとo-クレゾールとの共重合体並びに2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールおよびo-クレゾールとの共重合体が挙げられる。

30

40

【0087】

この中で、ポリ(2-メチル-1,4-フェニレン)エーテル等のポリ(メチルフェニレン)エーテル類、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル等のポリ(ジメチルフェニレン)エーテル類、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル等のポリ(メチルエチルフェニレン)エーテル類、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル等のポリ(ジエチルフェニレン)エーテル類および2,6

50

- ジメチルフェノールと 2, 3, 6 - トリメチルフェノールおよび o - クレゾールとの共重合体が好ましく、ポリ(2 - メチル - 1, 4 - フェニレン)エーテル等のポリ(メチルフェニレン)エーテル類およびポリ(2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレン)エーテル等のポリ(ジメチルフェニレン)エーテル類が特に好ましい。

【0088】

また、特定のポリフェニレンエーテル類としては、2 - (ジアルキルアミノメチル) - 6 - メチルフェニレンエーテルユニットや 2 - (N - アルキル - N - フェニルアミノメチル) - 6 - メチルフェニレンエーテルユニット等の官能基を有するフェニレンエーテルユニットを部分構造として含んでいるポリフェニレンエーテル類を用いることもできる。このポリフェニレンエーテル類は式(9)で示されるポリフェニレンエーテル類と併用されてもよい。

10

【0089】

さらに、特定のポリフェニレンエーテル類としては、ラジカル開始剤の存在下での再分配反応を阻害しないものであれば、ポリフェニレンエーテル類の一部または全部が、エポキシ基、アミノ基、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、またはシリル基で官能化された変性ポリフェニレンエーテル類も用いることができる。これらは2種類以上のものが併用されてもよい。官能化された変性ポリフェニレンエーテル類の製造方法は、本発明の効果が得られるものであれば特に規定はない。例えば、ラジカル開始剤の存在下または非存在下において、ポリフェニレンエーテル類に不飽和カルボン酸やその官能的誘導体を溶解混練して反応させることによって製造ができる。また、ポリフェニレンエーテル類と不飽和カルボン酸やその官能誘導体とをラジカル開始存在下または非存在下で有機溶剤に溶かし、溶液下で反応させることによって製造することもできる。

20

【0090】

(オリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物の製造)

オリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物は上述の特定のヒドロキシル基含有環状ホスファゼン化合物と、上述の特定のポリフェニレンエーテル類とをラジカル開始剤存在下において反応させることで製造することができる。

【0091】

この反応では、ポリフェニレンエーテル類がラジカル開始剤によりラジカル化され、また、そのラジカル化されたポリマー鎖が再分配反応によって切断されて活性化されたオリゴフェニレンエーテルが生成する。このオリゴフェニレンエーテルは、ヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物のヒドロキシ基と反応する。これにより、目的のオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物を得ることができる。

30

【0092】

ここで用いられるラジカル開始剤は、種類が特に限定されるものではないが、例えば、各種の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルやアゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系化合物、および 2, 3 - ジメチル - 2, 3 - ジフェニルブタン(例えば、日本油脂株式会社の商品名「ビスクミル」)などを挙げることができる。このうち、有機過酸化物を用いるのが好ましい。

【0093】

好ましい有機過酸化物としては、例えば、パーオキシエステル、ジアルキルパーオキシaid、ハイドロパーオキシaid、ジアシルパーオキシaid、パーオキシジカーボネート、パーオキシケタールおよびシリルパーオキシaid等をあげることができる。

40

【0094】

パーオキシエステルとしては、例えば、クミルパーオキシネオデカエート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシネオデカエート、1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルパーオキシネオデカノエート、tert - ヘキシルパーオキシネオデカノエート、tert - ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(2 - エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルパーオキシ - 2 - エチ

50

ルヘキサノネート、*l*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノネート、*l*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノネート、*tert*-ブチルパーオキシイソブチレート、1,1-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、*tert*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*tert*-ブチルパーオキシラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*m*-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、*tert*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、*tert*-ヘキシルパーオキシベンゾエートおよび*tert*-ブチルパーオキシアセテート等を挙げることができる。

【0095】

ジアルキルパーオキサイドとしては、例えば、 α , α' -ビス(*tert*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキサンおよび*tert*-ブチルクミルパーオキサイド等を挙げることができる。

【0096】

ハイドロパーオキサイドとしては、例えば、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドおよびクメンハイドロパーオキサイド等を挙げることができる。

【0097】

ジアシルパーオキサイドとしては、例えば、イソブチルパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、スクシニックパーオキサイド、ベンゾイルパーオキシトルエンおよびベンゾイルパーオキサイド等を挙げることができる。

【0098】

パーオキシジカーボネートとしては、例えば、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*tert*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシメトキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネートおよびジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート等を挙げることができる。

【0099】

パーオキシケタールとしては、例えば、1,1-ビス(*tert*-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*tert*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-(*tert*-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、および2,2-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)デカン等を挙げることができる。

【0100】

シリルパーオキサイドとしては、例えば、*tert*-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、ビス(*tert*-ブチル)ジメチルシリルパーオキサイド、*tert*-ブチルトリビニルシリルパーオキサイド、ビス(*tert*-ブチル)ジビニルシリルパーオキサイド、トリス(*tert*-ブチル)ビニルシリルパーオキサイド、*tert*-ブチルトリアリルシリルパーオキサイド、ビス(*tert*-ブチル)ジアリルシリルパーオキサイドおよびトリス(*tert*-ブチル)アリルシリルパーオキサイド等を挙げることができる。

【0101】

これらのうち、特に好ましいものは、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*tert*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチル)ヘキサンおよび α , α' -ビス(*tert*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼンである。

【0102】

10

20

30

40

50

なお、有機過酸化物はそれぞれ単独で用いることができるが、２種以上のものを併用することもできる。

【０１０３】

この反応において、ヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物の使用量は、ポリフェニレンエーテル類の１００重量部に対して１～３００重量部に設定するのが好ましい。ヒドロキシ基含有ホスファゼン化合物の使用量が３００重量部を超える場合は、再分配反応が進行しすぎることから生成するオリゴフェニレンエーテルの数平均分子量が低下し、目的のオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物、すなわち、所定のＧ２基を備えたオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物が得られない可能性がある。逆にヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物の使用量が１重量部未満の場合は、再分配反応が十分進行しにくくなることから、生成するオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物、すなわち、所定のＧ２基を備えたオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物が得られない可能性がある。

10

【０１０４】

また、ラジカル開始剤の使用量は、ポリフェニレンエーテル類の１００重量部に対して１～３０重量部に設定するのが好ましい、ラジカル開始剤の使用量が３０重量部を超える場合は、再分配反応が進行しすぎることから生成するオリゴフェニレンエーテルの数平均分子量が低下し、オリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物、すなわち、所定のＧ２基を備えたオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物が得られない可能性がある。逆に、ラジカル開始剤の使用量が１重量部未満の場合は、再分配反応が十分進行しにくくなることから生成するオリゴフェニレンエーテルの数平均分子量が大きくなり、目的のオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物、すなわち、所定のＧ２基を備えたオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物が得られない可能性がある。

20

【０１０５】

この反応は、通常、溶媒中で行うことができ、反応温度を８０～１２０℃に、また、反応時間を１０～１８０分間に設定するのが好ましい。溶媒としては、例えば、トルエン、ベンゼンおよびキシレン等の芳香族炭化水素系溶媒やクロロホルム等を用いることができる。

【０１０６】

この製造方法においては、上述の再分配反応のためにポリフェニレンエーテル類（ホモポリマー）が生成し、その微量がオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物に混入する可能性がある。このようなポリフェニレンエーテル類が混入していても、後述するエポキシ化反応に支障をなく用いることができるが、支障があればポリフェニレンエーテル類を取り除いて用いるのが好ましい。オリゴ（フェニレンオキシ）基含有ホスファゼン化合物に混入しているポリフェニレンエーテル類を除去するための方法としては、例えば、分子量の差による限外濾過、溶解性の差による分別沈殿および蒸気圧の差による分子蒸留等が挙げられる。

30

【０１０７】

<製造方法Ｐ－２>

本発明のオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物は、上記の製造方法Ｐ－１により製造できるが、一般的なポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法に基づいて製造することができる。この方法では、芳香族炭化水素溶媒または芳香族炭化水素とアルコールとの混合溶媒中において、製造方法Ｐ－１において用いられるものと同様のヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物と、下記の一価のフェノール化合物とを、銅、マンガンを含有する錯体触媒存在下で酸化重合することで、目的のオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物を製造することができる。

40

【０１０８】

ここで用いられる一価のフェノール化合物は、ヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物のヒドロキシ基との反応および酸化重合により所定のＧ２基を形成可能なものであり、

50

例えば、*o*-クレゾール、2,6-ジメチルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノール、2-エチルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2,6-ジエチルフェノール、2-*n*-プロピルフェノール、2-エチル-6-*n*-プロピルフェノール、2-メチル-6-クロロフェノール、2-メチル-6-ブロモフェノール、2-メチル-6-イソプロピルフェノール、2-メチル-6-*n*-プロピルフェノール、2-エチル-6-ブロモフェノール、2-エチル-6-ブチルフェノール、2,6-ジ-*n*-プロピルフェノール、2-エチル-6-クロロフェノール、2-エチル-6-フェニルフェノール、2-フェニルフェノール、2,6-ジフェニルフェノール、2,6-ビス(4-フルオロフェニル)フェノール、2-メチル-6-トリルフェノールおよび2,6-ジトリルフェノール等を挙げることができる。これらのフェノール化合物は2種以上のものを併用することもできる。

10

【0109】

また、酸化重合の時に用いられるアミン類としては、例えば、ジイソプロピルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジ-*tert*-ブチルアミン、ジ-*tert*-アリルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジフェニルアミン、*p,p'*-ジトリルアミン、*m,m'*-ジトリルアミン、エチル-*tert*-ブチルアミン、*N,N'*-ジ-*tert*-ブチルエチレンジアミン、メチルシクロヘキシルアミン、メチルフェニルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、*n*-ブチルジメチルアミン、ベンジルジメチルアミン、フェニルジメチルアミン、*N,N*-ジメチル-*p*-トルイジン、トリフェニルアミン、*N,N*-ジメチルピペラジン、ピリジン、メチルピリジンおよび2,6-ジメチルピリジン等を挙げることができる。これらのアミン類は2種以上のものを併用することができる。

20

【0110】

この製造方法は、オリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物にポリフェニレンエーテル類などが混入する可能性が低いため、前述の方法に比べて純度の高いオリゴ(フェニレンオキシ)基含有ホスファゼン化合物を製造することができる。

【0111】

<製造方法P-3>

本発明のオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物は、芳香族炭化水素溶媒中において、水酸化ナトリウム水溶液、テトラブチルアンモニウム水素サルフェート等の相間移動触媒および空気の存在下で製造方法P-1において用いられるものと同様のヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物と、下記のハロフェノール化合物とを反応することで製造することもできる。

30

【0112】

ここで用いられるハロフェノール化合物は、ヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物のヒドロキシ基との反応および酸化重合により所定のA2基を形成可能なものであり、例えば、4-ブロモ-2-メチルフェノールや4-ブロモ-2,6-ジメチルフェノールを挙げることができる。ハロフェノール化合物は、2種以上のものを併用することもできる。

【0113】

この製造方法は、目的物であるオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物にポリフェニレンエーテル類などが混入する可能性が低いため、製造方法P-1に比べて純度の高いオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物を製造することができる。

40

【0114】

(シアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物の製造方法)

シアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物は、前述の方法で得られたオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物とハロゲン化シアンを、塩基の存在下において反応させることで製造できる。

50

【0115】

ヒドロキシ基をシアナト基に変換するための方法、すなわち、シアン酸エステルの製造方法は、各種の文献、例えば、下記のような非特許文献3および4に記載されている。

【0116】

【非特許文献3】CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF CYANATE ESTER RESINS、I. HAMERTON著、1994年刊、BLACKIE ACADEMIC & PROFESSIONAL社

【非特許文献4】THE CHEMISTRY OF FUNCTIONAL GROUPS. THE CHEMISTRY OF CYANATES AND THEIR THIODERIVATIVES、S. PATAI編、1977年刊、JOHN WILEY & SONS社

10

【0117】

これらの文献に記載されているように、シアン酸エステルの製造方法として、(1)ハロゲン化シアンとフェノール類とを第三級アミン存在下で反応させる方法、(2)アルコール系またはフェノール系化合物のアルカリ金属塩とハロゲン化シアンとを反応させる方法等が知られている。ここで利用可能なハロゲン化シアンとしては、塩化シアンおよび臭化シアンが挙げられる。これらのシアン酸エステルの製造方法は、オリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物の種類およびその安定性等に応じて選択することができる。

【0118】

20

上述のオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物とハロゲン化シアンとを反応させる際の反応温度は、上述のいずれの方法によるか、或いは、反応生成物の熱安定性を考慮して適宜設定することができる。但し、溶媒を用いて反応する場合は、通常、-20 から溶媒の沸点までの温度範囲に反応温度を設定するのが好ましい。一方、無溶媒で当該反応を実施する場合、反応温度は-20から100の範囲に設定するのが好ましい。

【0119】

このようなオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物とハロゲン化シアンとの反応により得られる、目的とするシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基置換環状ホスファゼン化合物は、濾過、溶媒抽出およびカラムクロマトグラフィー等の通常の方法によって、反応系から単離精製することができる。

30

【0120】

樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、本発明のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物と樹脂成分とを含むものである。

【0121】

本発明の樹脂組成物において、本発明のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物は、一種類のものが用いられてもよいし、二種以上のもの、すなわち既述のような二種以上のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物が併用されてもよい。また、樹脂成分としては、各種の熱可塑性樹脂若しくは熱硬化性樹脂を使用することができる。これらの樹脂成分は、天然のものであってもよいし、合成のものであってもよい。

40

【0122】

ここで利用可能な熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリイソブレン、ポリブタジエン、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、スチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン樹脂(AS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂(ABS樹脂)、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン樹脂(MBS樹脂)、メチルメタクリレート-アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂(MABS樹脂)、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン樹脂(AAS樹脂)、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテ

50

ル、変性ポリフェニレンエーテル、脂肪族系ポリアミド、芳香族系ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルケトン、ポリエーテルニトリル、ポリチオエーテルスルホン、ポリエーテルスルホン並びに液晶ポリマー等を挙げることができる。変性ポリフェニレンエーテルとしては、ポリフェニレンエーテルの一部または全部に、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、無水ジカルボキシ基などの反応性官能基を、グラフト反応や共重合などの何らかの方法により導入したものが用いられる。なお、本発明の樹脂組成物を電子機器用途、特に、OA機器、AV機器、通信機器および家電製品用の筐体や部品用の材料として用いる場合は、熱可塑性樹脂としてポリエステル樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル若しくはポリアミド等を用いるのが好ましい。

10

【0123】

一方、ここで利用可能な熱硬化性樹脂の具体例としては、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、マレイミド樹脂、シアン酸エステル樹脂、マレイミド-シアン酸エステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリカルボジイミド並びにエポキシ樹脂等を挙げることができる。また、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリカルボジイミド、マレイミド樹脂、マレイミド-シアン酸エステル樹脂等のポリイミド系樹脂は、その取り扱い加工性および接着性を向上するために、熱可塑性や溶媒可溶性が付与されたものであってもよい。なお、本発明の樹脂組成物を電子部品用途、特に、各種IC素子の封止材、配線板の基板材料、層間絶縁材料や絶縁性接着材料等の絶縁材料、Si基板またはSiC基板等の絶縁材料、導電材料および表面保護材料として用いる場合は、熱硬化性樹脂として、ポリウレタン、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアン酸エステル樹脂、ビスマレイミド-シアン酸エステル樹脂、ポリイミド系樹脂若しくはエポキシ樹脂等を用いるのが好ましい。

20

【0124】

上述の各種樹脂成分は、それぞれ単独で用いられてもよいし、必要に応じて二種以上のものが併用されてもよい。

30

【0125】

本発明の樹脂組成物において、シアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物の使用量は、樹脂成分の種類、樹脂組成物の用途等の各種条件に応じて適宜設定することができるが、通常、固形分換算での樹脂成分100重量部に対して0.1~200重量部に設定するのが好ましく、0.5~100重量部に設定するのがより好ましく、1~50重量部に設定するのがさらに好ましい。シアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物の使用量が0.1重量部未満の場合は、当該樹脂組成物からなる樹脂成形体が十分な難燃性を示さないおそれがある。逆に、200重量部を超えると、樹脂成分本来の特性を損ない、当該特性による樹脂成形体を得られなくなるおそれがある。

40

【0126】

また、本発明の樹脂組成物は、樹脂成分の種類や樹脂組成物の用途等に応じ、その目的とする物性を損なわない範囲で、各種の添加剤を配合することができる。利用可能な添加剤としては、例えば、天然シリカ、焼成シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、ホワイトカーボン、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛、天然マイカ、合成マイカ、アエロジル、カオリン、クレー、タルク、焼成カオリン、焼成クレー、焼成タルク、ウオラストナイト、ガラス短繊維、ガラス微粉末、中空ガラスおよびチタン酸カリウム繊維等の無機充填剤、アラミド繊維またはポリパラフェニレンベンズビスオキサゾール繊維等の有機繊維、シランカップリング剤などの充填材

50

の表面処理剤、ワックス類、脂肪酸およびその金属塩、酸アミド類およびパラフィン等の離型剤、塩素化パラフィン、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、リン酸アミド、リン酸アミドエステル、ホスフィネート、ホスフィネート塩、リン酸アンモニウムおよび赤リン等のリン系難燃剤、メラミン、メラミンシアヌレート、メラム、メレム、メロンおよびサクシノグアナミン等の窒素系難燃剤、シリコーン系難燃剤並びに臭素系難燃剤等の難燃剤、三酸化アンチモン等の難燃助剤、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のドリッピング防止剤、ベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収剤、ヒンダートフェノール、スチレン化フェノールなどの酸化防止剤、チオキサントン系などの光重合開始剤、スチルベン誘導体などの蛍光増白剤、硬化剤、染料、顔料、着色剤、光安定剤、光増感剤、増粘剤、滑剤、消泡剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤、チクソ性付与剤、可塑剤並びに帯電防止剤等を挙げることができる。

10

【0127】

さらに、本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、熱硬化性樹脂の硬化剤や硬化促進剤を配合することができる。ここで用いられる硬化剤や硬化促進剤は、一般に使用されるものであれば、特に限定されるものではないが、通常、アミン化合物、フェノール化合物、酸無水物、イミダゾール類および有機金属塩などである。これらは、二種以上を併用することもできる。

【0128】

本発明の樹脂組成物において利用可能なシアン酸エステル樹脂は、1分子中に2個以上のシアナト基を有するものであれば、特に限定されるものではない。このようなシアン酸エステル樹脂の例としては、シアン酸エステル化合物、およびシアン酸エステル化合物のシアナト基の三量化によって形成されるトリアジン環を有する、重量平均分子量が500～5,000のプレポリマー等を挙げることができる。

20

【0129】

ここで利用可能なシアン酸エステル化合物としては、例えば、1,3-ジシアナトベンゼン、1,4-ジシアナトベンゼン、1,3,5-トリシアナトベンゼン、1,3-ジシアナトナフタレン、1,4-ジシアナトナフタレン、1,6-ジシアナトナフタレン、1,8-ジシアナトナフタレン、2,6-ジシアナトナフタレン、2,7-ジシアナトナフタレン、1,3,6-トリシアナトナフタレン、4,4'-ジシアナトビフェニル、3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-ジシアナトビフェニル、ビス(4-シアナトフェニル)メタン、ビス(4-シアナト-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-シアナト-3-tert-ブチルフェニル)メタン、ビス(4-シアナト-3-iso-プロピルフェニル)メタン、ビス(4-シアナト-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(2-シアナト-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(4-シアナトフェニル)エタン、ビス(4-シアナト-3-メチルフェニル)エタン、ビス(4-シアナト-3-tert-ブチルフェニル)エタン、ビス(4-シアナト-3-iso-プロピルフェニル)エタン、ビス(4-シアナト-3,5-ジメチルフェニル)エタン、ビス(2-シアナト-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)エタン、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-シアナト-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-シアナト-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-シアナト-3-iso-プロピルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-シアナト-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-シアナト-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-シアナト-3-tert-ブチル-6-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アリル-4-シアナトフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,1-ビス(4-シアナトフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-シアナト-3-メチルフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-シアナト-3-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-シアナト-3-iso-プロピルフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-シアナト-3,5-ジメチルフェニル)ブタン、1,1-ビス(2-シアナト-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-

30

40

50

シアナト - 3 - t e r t - ブチル - 6 - メチルフェニル) ブタン、1, 1 - ビス (3 - アリル - 4 - シアナトフェニル) ブタン、ビス (4 - シアナトフェニル) エーテル、ビス (4 - シアナト - 3 - メチルフェニル) エーテル、ビス (4 - シアナト - 3 - t e r t - ブチルフェニル) エーテル、ビス (4 - シアナト - 3 - i s o - プロピルフェニル) エーテル、ビス (4 - シアナト - 3, 5 - ジメチルフェニル) エーテル、ビス (2 - シアナト - 3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルフェニル) エーテル、ビス (4 - シアナトフェニル) スルフィド、ビス (4 - シアナト - 3 - メチルフェニル) スルフィド、ビス (4 - シアナト - 3 - t e r t - ブチルフェニル) スルフィド、ビス (4 - シアナト - 3 - i s o - プロピルフェニル) スルフィド、ビス (4 - シアナト - 3, 5 - ジメチルフェニル) スルフィド、ビス (2 - シアナト - 3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルフェニル) スルフィド、ビス (4 - シアナトフェニル) スルホン、ビス (4 - シアナト - 3 - メチルフェニル) スルホン、ビス (4 - シアナト - 3 - t e r t - ブチルフェニル) スルホン、ビス (4 - シアナト - 3 - i s o - プロピルフェニル) スルホン、ビス (4 - シアナト - 3, 5 - ジメチルフェニル) スルホン、ビス (2 - シアナト - 3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルフェニル) スルホン、ビス (4 - シアナトフェニル) カルボニル、ビス (4 - シアナト - 3 - メチルフェニル) カルボニル、ビス (4 - シアナト - 3 - t e r t - ブチルフェニル) カルボニル、ビス (4 - シアナト - 3 - i s o - プロピルフェニル) カルボニル、ビス (4 - シアナト - 3, 5 - ジメチルフェニル) カルボニル、ビス (2 - シアナト - 3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルフェニル) カルボニル、1, 1 - ビス (4 - シアナトフェニル) シクロヘキサン、1, 1 - ビス (4 - シアナト - 3 - メチルフェニル) シクロヘキサン、トリス (4 - シアナトフェニル) ホスファイトおよびトリス (4 - シアナトフェニル) ホスフェートを挙げるができる。

【0130】

上述のようなプレポリマーの製法としては、シアン酸エステル化合物を、例えば鉱酸やルイス酸等の酸類、ナトリウムアルコラート類や第三級アミン類等の塩類、炭酸ナトリウム等の塩類を触媒として重合させる方法などを挙げるができる。この際、重合反応系には、ノボラック樹脂や水酸基含有熱可塑性樹脂のオリゴマー (例えば、シアナト - ポリフェニレンエーテルやシアナト - ポリスチレンなど) とハロゲン化シアンとを添加してもよい。

【0131】

なお、シアン酸エステル樹脂として好ましいものは、2, 2 - ビス (4 - シアナトフェニル) プロパン、1, 1 - ビス (4 - シアナトフェニル) ブタン、ノボラック樹脂およびハロゲン化シアンの反応により得られるシアン酸エステル樹脂類である。シアン酸エステル樹脂は、二種以上のものが併用されてもよい。

【0132】

樹脂成分としてシアン酸エステル樹脂を用いる場合、本発明の樹脂組成物は、熱硬化性を向上させるために、硬化触媒および他の樹脂を添加するのが好ましい。シアン酸エステル樹脂を用いた本発明の樹脂組成物 (以下、「シアン酸エステル樹脂組成物」という場合がある) は、硬化の程度が高い場合において後述するような優れた誘電特性を発現し得るため、シアン酸エステル樹脂を十分に硬化させることが必要であるが、シアン酸エステル樹脂の硬化反応には200 以上の高温で2時間以上の時間を要する場合があるため、シアン酸エステル樹脂の硬化反応を促進させるために硬化触媒を用いることが好ましい。

【0133】

ここで利用可能な硬化触媒は、シアン酸エステル樹脂の硬化反応を促進し得る化合物であれば、特に限定されるものではないが、例えば、銅 (II) アセチルアセトナート、コバルト (II) アセチルアセトナート、コバルト (III) アセチルアセトナート、亜鉛 (II) アセチルアセトナートおよびマンガン (II) アセチルアセトナート等のアセチルアセトナートと金属とのキレート化合物、オクチル酸銅、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルトおよびナフテン酸亜鉛等のカルボン酸金属塩触媒、N - (4 - シアナト - フェニル) マレイミド、p - t e r t - ブチルフェノール、p - t e r

t - アミルフェノール、p - t e r t - オクチルフェノール、4 - クミルフェノールおよびノニルフェノール等のアルキルフェノール類、フェノール樹脂並びに揮発性の低いアルコール類等の活性水素を有する化合物などを挙げることができる。また、これらの硬化触媒は、単独であるいは適宜組み合わせる用いることができる。硬化触媒として好ましいものは、より硬化反応を促進することができる点で、アセチルアセトナートと金属とのキレート化合物、特に、銅(II)アセチルアセトナート若しくは亜鉛(II)アセチルアセトナートと金属とのキレート化合物である。

【0134】

硬化触媒の使用量は、硬化触媒の種類や硬化反応を促進する程度に応じて設定することができる。例えば、硬化触媒がアセチルアセトナートと金属とのキレート化合物の場合、シアン酸エステル樹脂組成物100重量部に対して、0.001重量部～0.1重量部の範囲内で用いるのが好ましい。また、硬化触媒が他の化合物の場合、シアン酸エステル樹脂組成物100重量部に対して0.1重量部～20重量部の範囲で用いるのが好ましい。硬化触媒の使用量が上記範囲未満であると、硬化反応の促進効果が不十分になる可能性があり、また、上記範囲を超えると、得られるシアン酸エステル樹脂組成物の保存安定性に支障が生じる可能性がある。

【0135】

シアン酸エステル樹脂組成物は、本発明のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物に対して1価のフェノール類化合物を適正量反応することで、シアナト基をイミドカーボネート化し、硬化後に残存するシアナト基を減らすことができる。高極性のシアナト基を硬化後に減らすことによって、硬化物全体の誘電率と誘電正接をシアン酸エステル樹脂のみからなる硬化物の値まで低下させることができる。この目的で用いる1価のフェノール類化合物は、シアナト基との反応性が高く、また単官能で比較的分子量であり、しかもシアネートエステル類化合物との相溶性が良いものが好ましい。このような1価のフェノール類化合物としては、例えば、硬化触媒として使用されるp - t e r t - ブチルフェノール、p - t e r t - アミルフェノール、p - t e r t - オクチルフェノール、4 - クミルフェノールおよびノニルフェノール等を挙げることができる。

【0136】

本発明の樹脂組成物において利用可能なエポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物であれば、特に限定されるものではない。その具体例としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ピフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール - A ノボラック型エポキシ樹脂およびナフトールノボラック型エポキシ樹脂等のフェノール類とアルデヒド類との反応により得られるノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール - A 型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール - A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール - F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール - AD 型エポキシ樹脂、ビスフェノール - S 型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、シクロペンタジェン型エポキシ樹脂、アルキル置換ピフェノール型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、トリス(シアナト - フェニル)メタン等のフェノール類とエピクロロヒドリンとの反応により得られるフェノール型エポキシ樹脂、トリメチロールプロパン、オリゴプロピレングリコールおよび水添ビスフェノール - A 等のアルコール類とエピクロロヒドリンとの反応により得られる脂肪族エポキシ樹脂、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸若しくはフタル酸とエピクロロヒドリン若しくは2 - メチルエピクロロヒドリンとの反応により得られるグリシジルエステル系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンやアミノフェノール等のアミンとエピクロロヒドリンとの反応により得られるグリシジリアミン系エポキシ樹脂、イソシアヌル酸等のポリアミンとエピクロロヒドリンとの反応により得られる複素環式エポキシ樹脂、グリシジル基を有するホスファゼン化合物、エポキシ変性ホスファゼン樹脂、イソシアネート変性エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂並びにウレタン変性エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、フェノールノボラック型

エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール - A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂およびトリス（シアナト - フェニル）メタンとエピクロロヒドリンとの反応により得られるフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。これらのエポキシ樹脂は、それぞれ単独で使用してもよいし、二種以上のものが併用されてもよい。

【0137】

樹脂成分として上述のエポキシ樹脂を用いる場合（以下、このような樹脂組成物を「エポキシ樹脂組成物」という場合がある）、本発明のシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物は、エポキシ基との反応によって、オキサゾリドン環を形成することから、エポキシ樹脂の硬化剤として機能し得る。また、エポキシ樹脂組成物は、本発明のシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物と共に、他の硬化剤を併せて含んでいてもよい。エポキシ樹脂組成物が、硬化剤として本発明のシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物と他の硬化剤とを併用している場合、硬化剤の合計量（すなわち、本発明のシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物と他の硬化剤との合計量）に占める本発明のシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物の割合は、0.1～99重量％が好ましく、0.5～90重量％がより好ましい。シアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物の割合が0.1重量％未満の場合は、当該樹脂組成物からなる樹脂成形体が十分な難燃性を示さないおそれがある。

【0138】

エポキシ樹脂組成物において、シアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物と併用され得る他の硬化剤は、特に限定されるものではないが、例えば、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミンおよびポリアミドポリアミン等のポリアミン系硬化剤、無水ヘキサヒドロフタル酸および無水メチルテトラヒドロフタル酸等の酸無水物系硬化剤、フェノールノボラックおよびクレゾールノボラック等のフェノール系硬化剤、水酸基を有するホスファゼン化合物、三フッ化ホウ素等のルイス酸およびそれらの塩類並びにジシアンジアミド類等を挙げることができる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上併用してもよい。

【0139】

エポキシ樹脂組成物において、硬化剤（すなわち、本発明のシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物または本発明のシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物と上述の他の硬化剤との併用物）の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.5～1.5当量になるよう設定するのが好ましく、0.6～1.2当量になるよう設定するのがより好ましい。

【0140】

エポキシ樹脂組成物は、硬化促進剤を含んでいてもよい。利用可能な硬化促進剤は、公知の種々のものであり、特に限定されるものではないが、例えば、2 - メチルイミダゾールおよび2 - エチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物、2 - （ジメチルアミノメチル）フェノール等の第3アミン系化合物、トリフェニルホスフィン化合物等を挙げることができる。硬化促進剤を用いる場合、その使用量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.01～15重量部に設定するのが好ましく、0.1～10重量部に設定するのがより好ましい。

【0141】

エポキシ樹脂組成物は、必要に応じて公知の反応性希釈剤や添加剤が配合されていてもよい。利用可能な反応性希釈剤は、特に限定されるものではないが、例えば、ブチルグリシジルエーテル、2 - エチルヘキシルグリシジルエーテルおよびアリルグリシジルエーテル等の脂肪族アルキルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレートおよび第三カルボ

ン酸グリシジルエステル等のアルキルグリシジルエステル、スチレンオキシドおよびフェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、p - s - ブチルフェニルグリシジルエーテルおよびノニルフェニルグリシジルエーテル等の芳香族アルキルグリシジルエーテル等を挙げることができる。これらの反応性希釈剤は、それぞれ単独で用いられてもよいし、二種以上が併用されてもよい。一方、添加剤としては、既述のようなものを用いることができる。

【 0 1 4 2 】

上述のシアン酸エステル樹脂組成物やエポキシ樹脂組成物等の本発明の樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得られる。この樹脂組成物は、樹脂成分に応じて 1 0 0 ~ 2 5 0 程度の温度範囲で 1 ~ 3 6 時間放置すると、十分な硬化反応が進行し、硬化物を形成する。例えば、エポキシ樹脂組成物は、通常、1 5 0 ~ 2 5 0 の温度で 2 ~ 1 5 時間放置すると、十分な硬化反応が進行し、硬化物を形成する。このような硬化過程において、本発明のシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物は、そのシアナト基が樹脂成分と反応し、硬化物中において安定に保持されることになるため、当該硬化物の高温信頼性を損ないにくい。また、本発明のシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物は、そのような硬化物の機械的特性（特に、ガラス転移温度）を損なわずに、その難燃性を高めることができる。このため、本発明の樹脂組成物は、各種の樹脂成形体の製造用材料、塗料用、接着剤用およびその他の用途用として、広く用いることができる。

【 0 1 4 3 】

また、高分子材料の誘電特性は、使用されている分子の双極子の配向分極による影響が大きいことから、分子内の極性基を少なくすることにより誘電率を低くすることができ、また、極性基の運動性を抑えることにより誘電正接を低くすることができる。本発明の樹脂組成物に含まれるシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物は、極性の高いシアナト基を有しているが、硬化時には対称性を有しかつ剛直なトリアジン構造を生成することができるため、誘電率および誘電正接を高めにくい。このため、本発明の樹脂組成物によれば、低い誘電率および誘電正接の硬化物が得られる。したがって、本発明の樹脂組成物は、半導体封止用や回路基板（特に、金属張り積層板、プリント配線板用基板、プリント配線板用接着剤、プリント配線板用接着剤シート、プリント配線板用絶縁性回路保護膜、プリント配線板用導電ペースト、多層プリント配線板用封止剤、回路保護剤、カバーレイフィルム、カバーインク）形成用等の電気・電子部品の製造用材料として特に好適である。

【 実施例 】

【 0 1 4 4 】

以下に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、以下において、「unit mol」の「unit」は、環状ホスファゼン化合物の最小構成単位、例えば、一般式（1）については（PNA₂）を意味し、一般式（4）については（PNG₂）を意味する。一般式（7）において、Qが塩素の場合、その1 unit molは115.87 gである。また、以下においては、特に断りがない限り、「%」および「部」とあるのは、それぞれ「重量%」および「重量部」を意味する。

【 0 1 4 5 】

合成例および実施例等で得られたホスファゼン化合物は、¹H - NMRスペクトルおよび³¹P - NMRスペクトルの測定、CHN元素分析、IRスペクトルの測定、アルカリ溶融後の硝酸銀を用いた電位差滴定法による塩素元素（残留塩素）の分析、マイクロウェーブ湿式分解後のICP - AESによるリン元素の分析並びにTOF - MS分析の結果に基づいて同定した。また、分子量（数平均分子量）は、JIS K 7252 - 2008「プラスチック - サイズ排除クロマトグラフィーによる高分子の平均分子量及び分子量分布の求め方」に従い、Waters社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー「2695」、東ソー株式会社製のカラム「TSK gel Super HZM - M」（2本）お

よびW a t e r s社製示差屈折計 (D R I d e t e c t o r : 商品名「 2 4 1 4 」) を使用して、 4 0 にてテトラヒドロフラン 0 . 2 5 m L / 分の条件で測定した。ここで、測定対象物質の分子量は、 6 種類の標準ポリスチレン (分子量 1 , 1 1 0 , 0 0 0 , 3 9 7 , 0 0 0 , 9 8 , 9 0 0 , 1 7 , 1 0 0 , 5 , 8 7 0 および 1 , 0 1 0) を用いて作成した較正曲線から算出した。

【 0 1 4 6 】

また、オリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物の水酸基当量は以下の方法で測定した。

【 0 1 4 7 】

水酸基当量 (g / e q . : 1 当量のヒドロキシ基を含む樹脂の質量 g) は、オリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物をクロロホルムに溶解後、 0 . 1 N テトラエチルアンモニウムヒドロキシドのメタノール溶液を添加し、激しく攪拌後、 3 1 8 n m の吸光度を測定した。 0 . 1 N テトラエチルアンモニウムヒドロキシド^{*}のメタノール溶液を添加した場合と添加しない場合との吸光度の差から求めた。

【 0 1 4 8 】

合成例 1 (形態 2 に係るオリゴ (フェニレンオキシ基含有環状ホスファゼン化合物の製造))

温度計、攪拌機および冷却管を備え付けた 3 リットルの四つ口フラスコに、平均組成が $[N_3 P_3 (O C_6 H_2 (C H_3)_2 O H)_2 . 1 (O C_6 H_5)_3 . 9]$ のヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物 (1 0 0 g , 0 . 3 8 u n i t m o l) 、旭化成ケミカルズ社製のポリフェニレンエーテル (数平均分子量 : 1 7 , 0 0 0 / 6 7 0 g) およびトルエン (2 , 0 0 0 m L) を加えて、 9 0 で加熱、溶解させ、その中に過酸化ベンゾイル (2 0 g , 0 . 0 8 2 m o l) を加えて 9 0 で 1 時間反応した。そして、この反応混合物をメタノール (6 , 0 0 0 m L) に投入して得られた沈殿物を濾別した。その沈殿をメタノール (1 , 2 0 0 m L) で洗浄後、減圧乾燥することで、オリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物 7 4 4 g を得た (収率 9 6 . 6 %) 。なお、収率はポリフェニレンエーテルが全てヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物に再分配した場合を 1 0 0 % として算出した。得られたオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物の分析結果は次のとおりである。

【 0 1 4 9 】

¹ H - N M R スペクトル (重クロロホルム中、 δ 、 p p m) :

2 . 0 ~ 2 . 2 (2 6 7 H) , 6 . 3 ~ 6 . 6 (8 9 H) , 6 . 7 ~ 7 . 3 (2 0 H)

³¹ P - N M R スペクトル (重クロロホルム中、 δ 、 p p m) :

三量体 (P = N) ₃ 9 . 5 ~ 1 0 . 0

水酸基当量

2 , 8 0 0 g / e q . (理論値 2 , 8 2 5 g / e q .)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー :

数平均分子量 5 , 9 0 0

【 0 1 5 0 】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの分析結果を図 1 に示す。図において、反応開始前はポリフェニレンエーテルのピークが保持時間 2 4 . 5 分に検出されており、また、ヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物のピークが保持時間 3 0 . 4 分に検出されている。一方、反応開始 1 時間後には、保持時間 2 4 . 5 分および 3 0 . 4 分にピークは検出されず、保持時間 2 5 . 8 分に単一のピークが検出されている。また、最終生成物 (反応により得られた沈殿を濾別して洗浄したもの) については、 2 5 . 9 分に単一のピークとして検出されている。

【 0 1 5 1 】

以上の分析結果から、この工程で得た生成物は、その構造は $[N_3 P_3 \{ O C_6 H_2 (C H_3)_2 (O C_6 H_2 (C H_3)_2)_2 O H \}_2 . 1 (O C_6 H_5)_3 . 9]$ の環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

【 0 1 5 2 】

合成例 2 (形態 2 に係るオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物の製造)

温度計、攪拌機、空気導入管および冷却管を備え付けた 3 リットルの四つ口フラスコに、平均組成が $[N_3 P_3 (OC_6H_2(CH_3)_2OH)_2 \cdot 1 (OC_6H_5)_3 \cdot 9]$ のヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物 (100 g, 0.38 unit mol)、塩化銅 (I) (3.4 g, 0.034 mol)、ジブチルアミン (200 g, 1.55 mol) およびニトロベンゼン (1,500 mL) を加えて、40 に加熱した。空気を吹き込みながら 2,6-キシレノール (366.5 g, 3.00 mol) のニトロベンゼン (1,000 mL) 溶液を 6 時間かけて滴下し、その後 40 で 24 時間反応した。エチレンジアミン四酢酸を添加して反応を停止後、反応混合物を減圧濃縮した。濃縮残渣をメタノール (6,000 mL) に投入して得られた沈殿物を濾別した。その沈殿をメタノール (1,200 mL) で洗浄後、減圧乾燥することで、オリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物 375 g を得た (収率 88.6%)。得られたオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物の分析結果は以下のとおりである。

10

【 0 1 5 3 】

1H -NMR スペクトル (重クロロホルム中、 δ 、ppm) :

2.0 ~ 2.2 (137 H), 6.3 ~ 6.6 (46 H), 6.7 ~ 7.3 (20 H)

^{31}P -NMR スペクトル (重クロロホルム中、 δ 、ppm) :

三量体 (P = N)₃ 9.5 ~ 10.0

20

水酸基当量

1,500 g / eq. (理論値 1,564 g / eq.)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー :

数平均分子量 3,300

【 0 1 5 4 】

以上の分析結果から、この工程で得た生成物は、その組成が $[N_3 P_3 \{OC_6H_2(CH_3)_2(OC_6H_2(CH_3)_2)_9 \cdot 9 OH\}_2 \cdot 1 (OC_6H_5)_3 \cdot 9]$ の環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

【 0 1 5 5 】

合成例 3 (形態 2 に係るオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物の製造)

30

合成例 1 で使用したヒドロキシ基含有ホスファゼン化合物に替えて平均組成が $[N_3 P_3 (OC_6H_2(CH_3)_2OH)_2 \cdot 0 (OC_6H_5)_4 \cdot 0]$ のヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物 (100 g, 0.40 unit mol) を用いた点を除いて合成例 1 と同様に操作し、オリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物 744 g を得た (収率 96.6%)。得られたオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物の分析結果は以下のとおりである。

【 0 1 5 6 】

1H -NMR スペクトル (重クロロホルム中、 δ 、ppm) :

2.0 ~ 2.2 (244 H), 6.3 ~ 6.6 (85 H), 6.7 ~ 7.3 (20 H)

40

^{31}P -NMR スペクトル (重クロロホルム中、 δ 、ppm) :

三量体 (P = N)₃ 9.6 ~ 10.0

水酸基当量

2,900 g / eq. (理論値 2,804 g / eq.)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー

数平均分子量 5,800

【 0 1 5 7 】

合成例 1 と同様に、反応開始 1 時間後にはヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物のピークが消失し、仕込んだポリフェニレンエーテルのピークが低分子量側に变化して単一の

50

ピークとなった。

【0158】

以上の分析結果から、この工程で得た生成物は、その組成が $[N_3P_3\{OC_6H_3(CH_3)(OC_6H_2(CH_3)_2)_{2.0.9}OH\}_{2.0}(OC_6H_5)_{4.0}]$ の環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

【0159】

合成例4（形態2に係るオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物の製造）

温度計、攪拌機および冷却管を備え付けた3リットルの四つ口フラスコに、平均組成が $[N_3P_3(OC_6H_4OH)_{2.2}(OC_6H_5)_{3.8}]$ のヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物（50g、0.21unit mol）、10%水酸化カリウム水溶液（6.68mol、3,750mL）及びフェリシアン化カリウム（395g、1.2mol）トルエン（1,000mL）を仕込み、内温20～40で4-ブromo-2,6-キシレノール（638g、3.17mol）のトルエン（1,200mL）溶液を3時間かけて滴下した。反応混合物を同温度で1時間攪拌した後に、分液ロートに移して水層を分離した。有機層を濃縮後、残渣をメタノール（5,000g）に投入して得られた沈殿物を濾別した。その沈殿物をメタノール（1,000g）で洗浄後、減圧乾燥してオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物（396g、収率92.1%）を得た。

【0160】

1H -NMRスペクトル（重クロロホルム中、 δ 、ppm）：

2.0～2.2（125H）、6.3～6.6（50H）、6.7～7.3（19H）

^{31}P -NMRスペクトル（重クロロホルム中、 δ 、ppm）：

三量体（ $P=N$ ） $_3$ 9.6～10.0

水酸基当量

1,500g/eq.（理論値1,473g/eq.）

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー：

数平均分子量 5,600

【0161】

以上の分析結果から、この工程で得た生成物は、その組成が $[N_3P_3\{OC_6H_4(OC_6H_2(CH_3)_2)_{9.5}OH\}_{2.2}(OC_6H_5)_{3.8}]$ の環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

【0162】

合成例5（形態1に係るオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物の製造）

温度計、攪拌機および冷却管を備え付けた3リットルの四つ口フラスコに、平均組成が $[N_3P_3(OC_6H_4OH)_6]$ のヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物（100g、0.38unit mol）、数平均分子量18,000のポリフェニレンエーテル（旭化成ケミカルズ、670g）及びトルエン（1,200mL）およびn-プロパノール（600mL）を加えて、90で加熱、溶解した。過酸化ベンゾイル（20g、0.082mol）を加えて90で60分反応した後、反応混合物をメタノール（6,000mL）に投入して得られた沈殿物を濾別した。その沈殿物をメタノール（1,200mL）で洗浄後、減圧乾燥してオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物（726g、収率94.3%）を得た。なお、収率はポリフェニレンエーテルが全てヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物に再分配した場合を100%として算出した。

【0163】

1H -NMRスペクトル（重クロロホルム中、 δ 、ppm）：

2.0～2.2（252H）、6.3～6.6（108H）

^{31}P -NMRスペクトル（重クロロホルム中、 δ 、ppm）：

三量体（ $P=N$ ） $_3$ 9.6～10.0

水酸基当量

1,000 g / eq. (理論値 972 g / eq.)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー:

数平均分子量 5,700

【0164】

合成例 1 と同様に、反応開始 1 時間後にはヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物のピークが消失し、仕込んだポリフェニレンエーテルのピークが低分子量側に变化して単一のピークとなった。

【0165】

以上の分析結果から、この工程で得た生成物は、その組成が $[N_3P_3\{OC_6H_4(OC_6H_2(CH_3)_2)_7.0OH\}_6]$ の環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

10

【0166】

合成例 6 (形態 2 に係るオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物の製造)

合成例 1 で使用したヒドロキシ基含有ホスファゼン化合物に替えて平均組成が $[NP(OC_6H_4OH)(OC_6H_5CH_3)]_n$ のヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物 (100 g, 0.38 unit mol) を用いた点を除いて合成例 1 と同様に操作し、オリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物 740 g を得た (収率 96.1%)。得られたオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物の分析結果は以下のとおりである。

20

【0167】

1H -NMR スペクトル (重クロロホルム中、 δ 、ppm):

2.0 ~ 2.2 (242 H), 6.3 ~ 6.6 (89 H), 6.7 ~ 7.3 (19 H)

31P -NMR スペクトル (重クロロホルム中、 δ 、ppm):

三量体 ($P=N$)₃ 9.6 ~ 10.0

水酸基当量

1,900 g / eq. (理論値 1,967 g / eq.)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー:

数平均分子量 7,100

30

【0168】

合成例 1 と同様に、反応開始 1 時間後にはヒドロキシ基含有環状ホスファゼン化合物のピークが消失し、仕込んだポリフェニレンエーテルのピークが低分子量側に变化して単一のピークとなった。

【0169】

以上の分析結果から、この工程で得た生成物は、その組成が $[NP\{OC_6H_4(OC_6H_2(CH_3)_2)_{14.6}OH\}(OC_6H_4CH_3)]_n$ の環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

【0170】

合成例 7 (フェノキシ基全置換環状ホスファゼン化合物の製造)

40

PHOSPHORUS-NITROGEN COMPOUNDS、H. R. ALLCOCK 著、1972 年刊、151 頁、ACADEMIC PRESS 社に記載されている方法に従い、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン 81% とオクタクロロシクロテトラホスファゼン 19% とのシクロホスファゼン混合物を用いて $[N=P(OC_6H_5)_2]_3$ と $[N=P(OC_6H_5)_2]_4$ との混合物 (白色固体 / 融点: 65 ~ 112) を得た。

【0171】

実施例 1 (形態 2 に係るシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物の製造)

温度計、攪拌機を取り付けた 1 リットルの 4 つ口フラスコに、窒素気流下、合成例 1 で

50

製造したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物（100 g, 0.05 unit mol）、臭化シアン（5.0 g, 0.05 mol）、およびトルエン（300 mL）を仕込み、内温 - 5 ~ 0 でトリエチルアミン（4.8 g, 0.05 mol）を滴下した。30分攪拌後、脱イオン水を加えて分液ロートに移して水層を分離した。トルエン層を3回脱イオン洗浄後、乾燥、減圧濃縮してシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物99 g（収率99%）を得た。この生成物の分析結果は以下の通りであった。

【0172】

IRスペクトル（KBr Pellet, cm^{-1} ）

2737, 2260, 1171

^1H -NMRスペクトル（重クロロホルム中、 δ , ppm）:

2.0 ~ 2.2 (267.1 H), 6.3 ~ 6.6 (89.0 H), 6.7 ~ 7.3 (19.5 H)

^{31}P -NMRスペクトル（重クロロホルム中、 δ , ppm）:

三量体（ $\text{P}=\text{N}$ ）₃ 9.5 ~ 10.0

【0173】

以上の分析結果から、この工程で得た生成物は、その構造は $[\text{N}_3\text{P}_3\{\text{OC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2)_{20.2}\text{OCN}\}]_{2.1}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3.9$ のシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

【0174】

実施例2（形態2に係るシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物の製造）

温度計、攪拌機を取り付けた1リットルの4つ口フラスコに、窒素気流下、合成例2で製造したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物（100 g, 0.09 unit mol）、臭化シアン（9.2 g, 0.09 mol）、およびトルエン（300 mL）を仕込み、内温 - 5 ~ 0 でトリエチルアミン（8.0 g, 0.09 mol）を滴下した。30分攪拌後、脱イオン水を加えて分液ロートに移して水層を分離した。トルエン層を3回脱イオン洗浄後、乾燥、減圧濃縮してシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物100 g（収率99%）を得た。この生成物の分析結果は以下の通りであった。

【0175】

IRスペクトル（KBr Pellet, cm^{-1} ）

2737, 2260, 1171

^1H -NMRスペクトル（重クロロホルム中、 δ , ppm）:

2.0 ~ 2.2 (267.1 H), 6.3 ~ 6.6 (89.0 H), 6.7 ~ 7.3 (19.5 H)

^{31}P -NMRスペクトル（重クロロホルム中、 δ , ppm）:

三量体（ $\text{P}=\text{N}$ ）₃ 9.5 ~ 10.0

【0176】

以上の分析結果から、この工程で得た生成物は、その構造は $[\text{N}_3\text{P}_3\{\text{OC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2)_{9.9}\text{OCN}_2\}]_{2.1}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3.9$ のシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

【0177】

実施例3（形態2に係る不シアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物の製造）

温度計、攪拌機を取り付けた1リットルの4つ口フラスコに、窒素気流下、合成例3で製造したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物（100 g, 0.05 unit mol）、臭化シアン（4.7 g, 0.04 mol）、およびトルエン（3

10

20

30

40

50

0.0 mL) を仕込み、内温 - 5 ~ 0 でトリエチルアミン (4.5 g、0.04 mol) を滴下した。30分攪拌後、脱イオン水を加えて分液ロートに移して水層を分離した。トルエン層を3回脱イオン洗浄後、乾燥、減圧濃縮してシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物 100 g (収率 99%) を得た。この生成物の分析結果は以下の通りであった。

【0178】

IRスペクトル (KBr Pellet, cm^{-1})

2737, 2260, 1171

^1H -NMRスペクトル (重クロロホルム中、 δ , ppm):

2.0 ~ 2.2 (244H), 6.3 ~ 6.6 (85H), 6.7 ~ 7.3 (20H)

10

^{31}P -NMRスペクトル (重クロロホルム中、 δ , ppm):

三量体 ($\text{P} = \text{N}$)₃ 9.6 ~ 10.0

【0179】

以上の分析結果から、この工程で得た生成物は、その構造は $[\text{N}_3\text{P}_3\{\text{OC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2)_{20.9}\text{OCN}\}_{2.1}(\text{OC}_6\text{H}_5)_{3.9}]$ のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

【0180】

実施例 4 (形態 2 に係るシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物の製造)

20

温度計、攪拌機を取り付けた 1 リットルの 4 つ口フラスコに、窒素気流下、合成例 3 で製造したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物 (100 g, 0.09 unit mol)、臭化シアン (9.2 g, 0.09 mol)、およびトルエン (300 mL) を仕込み、内温 - 5 ~ 0 でトリエチルアミン (8.0 g、0.09 mol) を滴下した。30分攪拌後、脱イオン水を加えて分液ロートに移して水層を分離した。トルエン層を3回脱イオン洗浄後、乾燥、減圧濃縮してシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物 99 g (収率 97%) を得た。この生成物の分析結果は以下の通りであった。

【0181】

30

IRスペクトル (KBr Pellet, cm^{-1})

2737, 2260, 1171

^1H -NMRスペクトル (重クロロホルム中、 δ , ppm):

2.0 ~ 2.2 (125H), 6.3 ~ 6.6 (50H), 6.7 ~ 7.3 (19H)

^{31}P -NMRスペクトル (重クロロホルム中、 δ , ppm):

三量体 ($\text{P} = \text{N}$)₃ 9.6 ~ 10.0

【0182】

以上の分析結果から、この工程で得た生成物は、その構造は $[\text{N}_3\text{P}_3\{\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2)_{9.5}\text{OCN}\}_{2.2}(\text{OC}_6\text{H}_5)_{3.8}]$ のシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

40

【0183】

実施例 5 (形態 1 に係るシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物の製造)

温度計、攪拌機を取り付けた 1 リットルの 4 つ口フラスコに、窒素気流下、合成例 3 で製造したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物 (100 g, 0.09 unit mol)、臭化シアン (9.2 g, 0.09 mol)、およびトルエン (300 mL) を仕込み、内温 - 5 ~ 0 でトリエチルアミン (8.0 g、0.09 mol) を滴下した。30分攪拌後、脱イオン水を加えて分液ロートに移して水層を分離した。トルエン層を3回脱イオン洗浄後、乾燥、減圧濃縮してシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物 99 g (収率 97%) を得た。この生成物

50

の分析結果は以下の通りであった。

【0184】

IRスペクトル (KBr Pellet, cm^{-1})

2737, 2260, 1171

^1H -NMRスペクトル (重クロロホルム中、 δ , ppm) :

2.0 ~ 2.2 (252H), 6.3 ~ 6.6 (108H)

^{31}P -NMRスペクトル (重クロロホルム中、 δ , ppm) :

三量体 ($\text{P}=\text{N}$) 3 9.6 ~ 10.0

【0185】

以上の分析結果から、この工程で得た生成物は、その構造は $[\text{N}_3\text{P}_3\{\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2)_7.0\text{OCN}\}_6]$ のシアナト基で変性したオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

10

【0186】

実施例6 (形態2に係るシアナト基で変性したオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物の製造)

温度計、攪拌機を取り付けた1リットルの4つ口フラスコに、窒素気流下、合成例3で製造したオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物 (100g, 0.05 unit mol)、臭化シアン (7.3g, 0.07 mol)、およびトルエン (300 mL) を仕込み、内温 -5 ~ 0 でトリエチルアミン (7.0g, 0.07 mol) を滴下した。30分攪拌後、脱イオン水を加えて分液ロートに移して水層を分離した。トルエン層を3回脱イオン洗浄後、乾燥、減圧濃縮してシアナト基で変性したオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物 101g (収率100%) を得た。この生成物の分析結果は以下の通りであった。

20

【0187】

IRスペクトル (KBr Pellet, cm^{-1})

2737, 2260, 1171

^1H -NMRスペクトル (重クロロホルム中、 δ , ppm) :

2.0 ~ 2.2 (242H), 6.3 ~ 6.6 (89H), 6.7 ~ 7.3 (19H)

^{31}P -NMRスペクトル (重クロロホルム中、 δ , ppm) :

三量体 ($\text{P}=\text{N}$) 3 9.6 ~ 10.0

30

【0188】

以上の分析結果から、この工程で得た生成物は、その構造は $[\text{NP}\{\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2)_{14.6}\text{OCN}\}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]_n$ のシアナト基で変性したオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

【0189】

合成例8 (可溶性ポリイミド樹脂の合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素導入管を備えた3リットルのガラス製フラスコ中に、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン 277.7g (0.95 mol) および 3,3'-ジシアナト-4,4'-ジアミノビフェニル 10.7g (0.05 mol) および N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 700 mL を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌溶解した。次に、フラスコ内の溶液を窒素雰囲気下で攪拌し、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビスフタル酸無水物 (IPBP) の DMF 溶液 [IPBP 520.5g (1.00 mol)、DMF 1,100 mL] を 5 ~ 10 で2時間かけて滴下し、さらに室温で3時間攪拌してポリアミド酸溶液を得た。得られたポリアミド酸溶液 2,500g を PTFE でコートしたトレイに移し、真空オーブンで減圧加熱 (条件: 200、5.7 hPa 以下、6時間) することによって、可溶性ポリイミド樹脂 750g を得た。

40

【0190】

合成例9 (2官能PPEオリゴマーの合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管および空気導入管を備えた2リットルのガラス製フラスコ

50

中に $\text{CuCl} \cdot 1.3 \text{ g}$ (0.012 mol)、ジ-n-ブチルアミン 70.7 g (0.55 mol) およびメチルエチルケトン 500 ml を仕込み、反応温度 40°C にて攪拌を行い、予めメチルエチルケトン $1,000 \text{ ml}$ に溶解させた 4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2,6-ジメチルフェノール) 45.4 g (0.16 mol) と 2,6-ジメチルフェノール 58.6 g (0.48 mol) とを 2 リットル/分の空気のバブリングを行いながら 2 時間かけて滴下し、その後、1 時間、2 リットル/分の空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。そして、これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、3%塩酸水溶液で 3 回洗浄を行った後、イオン交換水でさらに洗浄を行った。得られた溶液を濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、両末端にシアナト-ル基を有する 2 官能 PPE オリゴマーを 101.3 g 得た。このオリゴマーは、数平均分子量が 860、重量平均分子量が 1,150、水酸基当量が 455 g/eq であった。

10

【0191】

実施例 7 ~ 12 (樹脂組成物の調製)

実施例 1 ~ 6 で合成したシアナト基で変性したオリゴ(フェニレンオキシ)基含有環状ホスファゼン化合物からなる重合性組成物を 170°C で 1 時間加熱し、一部を 3 量化させてプレポリマーを調製した。次に、これを PTFE の型に流し込んで 200°C で 2 時間、 230°C で 3 時間加熱硬化させ、 $1/16$ インチ厚および 5 mm 厚の二種類のシート状硬化物(樹脂成形体)を作製した。硬化物は、IR スペクトルによってシアナト基(OCN)の吸収が完全に消失していることを確認した。

20

【0192】

得られたシート状硬化物について、難燃性、耐熱性およびギガヘルツ帯での誘電特性を調べた。燃焼性および耐熱性は $1/16$ インチ厚のシート状硬化物を用いて評価した。また、誘電特性については 5 mm 厚のシート状硬化物を用いて評価した。各項目の評価方法は次の通りである。その結果を表 1 に示す。

【0193】

(難燃性)

アンダーライターラボラトリーズ(Underwriter's Laboratories Inc.)の UL-94 規格垂直燃焼試験に基づき、長さ 125 mm 、幅 12.5 mm および厚み 1.5 mm の試験片を用いて実施し、10 回接炎時合計燃焼時間と燃焼時の滴下物による綿着火の有無により、V-0、V-1、V-2 および規格外の四段階の難燃性クラスに分類判定した。V-0 が最高評価であり、V-1、V-2、規格外の順に評価が下がる。

30

【0194】

(耐熱性)

試験片を 288°C で 20 分間処理し、外観の変化を観察した。表 1 において、「有」は、環状ホスファゼン化合物のブリードアウトによる外観変化がないことを示す。また、「無」は、環状ホスファゼン化合物のブリードアウトによる外観変化があることを示す。

【0195】

(誘電特性)

長さ 50 mm 、幅 50 mm および厚さ 2.0 mm の試験片について、JIS C 2138「比誘電率および誘電正接の測定方法」に従って周波数 1 GHz の比誘電率と誘電正接を測定した。

40

【0196】

【表 1】

	実施例					
	7	8	9	10	11	12
環状ホスファゼン化合物	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
構造式/UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
比誘電率/1GHz	3.1	3.0	3.1	2.9	3.3	3.2
誘電正接/1GHz	0.007	0.007	0.006	0.007	0.006	0.008
難燃性	有	有	有	有	有	有

10

20

【0197】

表 1 から明らかなように、実施例 7 ～ 12 の樹脂組成物からなる硬化物は、ギガヘルツ帯の周波数において優れた誘電率と誘電正接を示し、また、難燃性および耐熱性も優れている。

【0198】

実施例 13 ～ 18 (樹脂組成物の調製)

30

合成例 9 で得られた 2 官能 PPE オリゴマー (水酸基当量: 455 g / eq) 20.0 g、表 3 に示すシアナト基で変性したオリゴ (フェニレンオキシ) 基含有環状ホスファゼン化合物および

2, 2' - ビス (4 - シアナトフェニル) プロパン (Lonza 社の商品名 “BADCY”) 50.0 g をジオキソランに溶解し、樹脂溶液 (樹脂組成物) を得た。

【0199】

この樹脂溶液を、125 μm 厚の PET フィルム (東洋メタライジング株式会社の商品名 “セラピール HP”) の表面上にキャストした。その後、熱風オーブンにて 60、80、100、120 および 140 の各温度でそれぞれ 3 分間加熱乾燥させ、PET フィルムを支持体とする 2 層の樹脂シートを得た。この 2 層の樹脂シートから、PET フィルムを剥離除去し、単層の樹脂シート (加熱硬化前の厚みは 50 μm) を得た。得られた樹脂シートを、18 μm の圧延銅箔 (ジャパンエナジー株式会社の商品名 “BHY-22B-T”) で樹脂表面と銅箔粗化面とが接するように挟み込み、温度 230、圧力 2.9 MPa の条件で 1 時間加熱加圧して銅箔積層体 (単層樹脂シートを圧延銅箔で挟持したもの) を得た。そして、この銅箔積層体について、銅箔をエッチングにより除去して得られた硬化シートについて、誘電特性、燃焼性および高温信頼性を測定した。高温信頼性の評価方法は次の通りである。その結果を表 2 に示す。

40

【0200】

(高温信頼性: プレッシャーコッカー試験、温度 121、圧力 0.2 MPa)

長さ 15 mm、幅 15 mm の試験片を蒸留水 5 mL とともに容量 15 mL のポリテトラ

50

フルオロエチレン製容器に入れ、更にこの容器を鋼鉄製の容器に入れ完全に密封した。鋼鉄製の容器を 121 で 100 時間放置した後、試験片を取り出し、外観変化を観察した。評価の基準は次の通りである。

【0201】

○：環状ホスファゼン化合物のブリードアウトによる外観変化がなく、高温信頼性がある。

×：環状ホスファゼン化合物のブリードアウトによる外観変化があり、高温信頼性がない。

【0202】

比較例 1（樹脂組成物の調製）

実施例 1～6 で製造したシアナト基で変性したオリゴ（フェニレンオキシ）基含有環状ホスファゼン化合物に代えて、合成例 7 で製造した環状ホスファゼン化合物を使用した点を除き、実施例 13～18 と同様にして樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、実施例 13～18 と同様の方法および条件により銅箔積層体および硬化シートを得、誘電特性、燃焼性および高温信頼性を評価した。その結果を表 2 に示す。

【0203】

【表 2】

	150℃					200℃					評価
	12	14	16	18	20	12	14	16	18	20	
1. 樹脂組成物の調製	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	○
2. 銅箔積層体の製造	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	○
3. 硬化シートの製造	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	○
4. 誘電特性の評価	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	○
5. 燃焼性の評価	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	○
6. 高温信頼性の評価	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	○

【0204】

表 2 から明らかなように、実施例 13～18 の硬化シートは、比較例 1 のものに比べて難燃性、高温信頼性および電気特性が優れている。

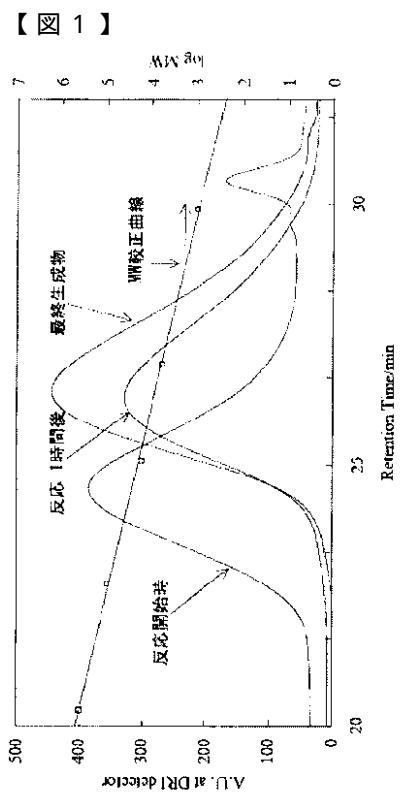
10

20

30

40

50



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 K	5/5399	(2006.01)
C 0 8 K	5/5399	
C 0 9 K	21/14	(2006.01)
C 0 9 K	21/14	

(72)発明者 内海 圭一郎
香川県丸亀市中津町 1 6 7 6 番地 株式会社伏見製薬所内

(72)発明者 池田 憲明
香川県丸亀市中津町 1 6 7 6 番地 株式会社伏見製薬所内

(72)発明者 金澤 誠
香川県丸亀市中津町 1 6 7 6 番地 株式会社伏見製薬所内

(72)発明者 多田 祐二
香川県丸亀市中津町 1 6 7 6 番地 株式会社伏見製薬所内

審査官 緒形 友美

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 7 / 0 8 0 9 9 8 (W O , A 1)
特開 2 0 1 0 - 0 5 3 0 8 5 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 6 1 7 4 3 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 4 8 0 6 6 (J P , A)
米国特許第 0 3 1 3 6 7 2 7 (U S , A)
特開 2 0 0 9 - 2 8 2 1 7 2 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 1 9 1 2 5 2 (J P , A)
特開昭 6 0 - 0 5 8 4 6 1 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 5 3 0 4 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 G 6 5 / 4 8
C 0 7 F 9 / 6 5 8 1
C 0 8 K 5 / 5 3 9 9
C 0 8 L 7 1 / 1 2
C 0 8 L 1 0 1 / 0 0
C 0 9 K 2 1 / 1 4
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)