

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 16 日 (16.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/108737 A1

(51) 国際特許分類: **C07F 9/6581**, 9/659, 9/6593

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007708

(22) 国際出願日: 2004 年 6 月 3 日 (03.06.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-160916 2003 年 6 月 5 日 (05.06.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成
ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS
CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区
有楽町一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 桑田 恒太郎
(KUWATA, Kotaro) [JP/JP]; 〒7100845 岡山県倉敷市西
富井 1 2 3 1-1 プレジール富井 C 2 0 1 Okayama
(JP). 小田 弘治 (ODA, Hiroji) [JP/JP]; 〒7100847 岡山
県倉敷市東富井 1 0 6 3-3 4 0 2 Okayama (JP).

(74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒
1000004 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 新大
手町ビル 3 3 1 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PHOSPHONITRILIC ACID ESTER

(54) 発明の名称: ホスホニトリル酸エステルの製造方法

(57) Abstract: A process for producing a phosphonitrilic acid ester. The process comprises using a specific compound as a catalyst to react phosphonitrile dichloride with at least one member selected among phenol compounds and/or alcohol compounds in the presence of a reaction solvent. Alternatively, the process comprises reacting a liquid reaction mixture obtained in a first stage with at least one member selected among phenol compounds and/or alcohol compounds without isolating phosphonitrile dichloride from the mixture.

(57) 要約: 本発明はホスホニトリル酸エステルを製造する方法に関する。本方法は、特定の化合物を触媒として使用し、反応溶媒存在下で、ホスホニトリルジクロライドを、フェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物の中から選ばれる少なくとも一種と反応させることを含む。または、本方法は、第 1 段階目反応液からホスホニトリルジクロライドを単離することなく、フェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物の中から選ばれる少なくとも一種と反応させることを含む。

WO 2004/108737 A1

明 細 書

ホスホニトリル酸エステルの製造方法

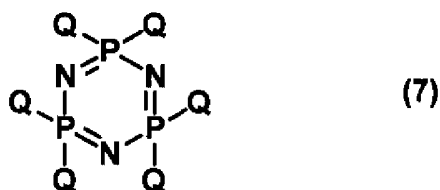
技術分野

- [0001] 本発明はホスホニトリルジクロライドからホスホニトリル酸エステルを製造する方法に関するものである。さらに詳しくは、ホスホニトリルジクロライドをフェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物と反応させてホスホニトリル酸エステルを製造するに際し、触媒を添加することにより反応を加速させ、ホスホニトリル酸エステルを極めて速やかに製造する方法に関する。

背景技術

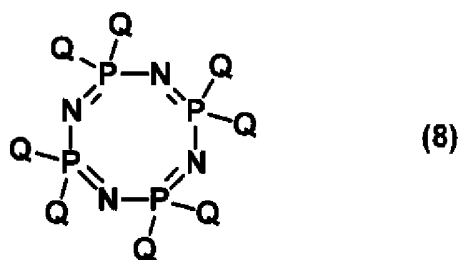
- [0002] ホスホニトリル酸エステルは、プラスチックおよびその添加剤、ゴム、肥料、医薬などとしてその用途は極めて広範囲である。特に、ホスホニトリル酸エステルオリゴマーやホスホニトリル酸エステルポリマーの誘導体は、優れた難燃性や従来のリン酸エステルに比べて高い耐加水分解性、高耐熱性など、極めて優れた特徴を有している。従って、それらのホスホニトリル酸エステルオリゴマーやホスホニトリル酸エステルポリマーの誘導体は、近年社会的な関心が高まっているノンハロゲン系難燃剤によるプラスチックの難燃化や不燃化という点で、難燃・不燃材料への用途が非常に有望である。さらに、これらを添加した樹脂組成物が極めて低い誘電率を示すことからプリント基板用材料、半導体封止材用材料など電子材料用途の難燃剤として、その工業化が強く望まれている。
- [0003] ホスホニトリル酸エステルにおいて、近年特に注目されているのが、下記一般式(7)で表わされる環状3量体、及び下記一般式(8)で表わされる環状4量体である。

[化1]



(式中、Qはアリールオキシ基またはアルコキシ基を表わす。)

[化2]



(式中、Qはアリールオキシ基またはアルコキシ基を表わす。)

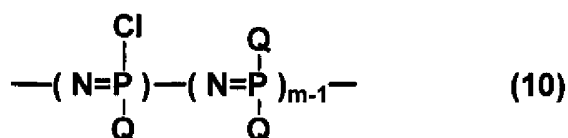
[0004] 下記一般式(9)で表わされるホスホニトリル酸エステルは、構造式上ではリン原子に結合した塩素原子(以下、クロロ基と称する。)を含有していない。しかし、通常、アルコキシ化またはアリールオキシ化することにより製造されることから、アリールオキシ化及び／またはアルコキシ化反応から得られる生成物には下記一般式(10)で表わされるようにクロロ基を有するモノクロロ体が残存することになる。製造時にクロロ基の全てをアリールオキシ基及び／またはアルコキシ基によって置換することは非常に困難であり、特に分子中の最後に残った1個のクロロ基を置換することは困難である。

[化3]



(式中、Qはアリールオキシ基またはアルコキシ基、mは3以上の整数を表わす。)

[化4]

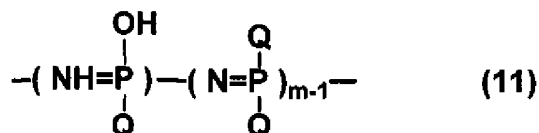


(式中、Qはアリールオキシ基またはアルコキシ基、mは3以上の整数を表わす。)

[0005] 残存したクロロ基は加水分解によって下記一般式(11)で表わされるヒドロキシ体を生成することがある。それにより、反応生成物の酸価が上昇したり、架橋反応によりP-O-P結合を生じてゲル化し、ホスホニトリル酸エステルが有する優れた特性を発揮

できない場合がある。

[化5]



(式中、Qはアリールオキシ基またはアルコキシ基、mは3以上の整数を表わす。)

[0006] 例えば、アリールオキシ基及び／またはアルコキシ基置換が完結していないホスホニトリル酸エステルが難燃剤として樹脂に添加された場合、ポリエステル樹脂、特にポリカーボネート樹脂のような、酸により分解されやすい樹脂においてはホスホニトリル酸エステル中に含有されるP-OH由来のリン酸痕によって樹脂そのものが分解することがある。それに伴って、樹脂組成物の難燃性や耐熱性などの熱的特性だけでなく、種々の機械的物性が低下してしまう。さらには電子材料用途の樹脂である場合には、誘電性能を低下させるなどの問題が発生する。

[0007] ホスホニトリル酸エステルの製造方法には、(1)ホスホニトリルジクロライドとヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を反応させる方法、(2)第3級アミンを塩酸捕捉剤として使用して、ヒドロキシ化合物とホスホニトリルジクロライドを反応させる方法、(3)第4級アンモニウム塩などの相間移動触媒を使用して、第2、3級アミン等の塩酸捕捉剤の存在下でヒドロキシ化合物とホスホニトリルジクロライドを反応させる方法などがある。

[0008] ホスホニトリル酸エステルを製造する従来技術としては、反応に不活性な溶媒としてトルエンやキシレンを使用し、アルコール系化合物やフェノール系化合物と水酸化アルカリから共沸脱水により調製したアルカリ金属アルコラートやアルカリ金属フェノラートとホスホニトリルジクロライドを作用させることによりホスホニトリル酸エステルを製造する方法が広く知られている(例えば、米国特許第4107108号明細書)。しかしながら、この方法では、ホスホニトリルジクロライド中の全てのクロロ基を、例えば嵩高いフェノキシ基で置換することが困難であり、反応に長時間を要するばかりか、モノクロロ体含有率が高く問題である。

[0009] 必要に応じて金属塩化物などの触媒または溶媒を使用して、ホスホニトリルジクロライドとエポキシ化合物及びアミン化合物を反応させる方法が知られている(例えば、

特開昭51-21000号公報)。この方法では、ホスホニトリル酸エステル中に残存する未反応のクロロ基を低減することは可能である。しかし、エポキシ化合物中のグリシジル基が開環してホスホニトリルジクロライドと反応した際、分子中にクロロ原子が残存するため問題である。さらにエポキシ化合物だけではホスホニトリルジクロライドとの反応性が不十分であり、反応を完結させるためにアミン化合物を使用しなければならず、反応工程、操作が煩雑となり問題である。

[0010] 反応溶媒としてトルエンを使用して、環状ホスホニトリルジクロライドをアルカリ金属アリーラートと反応させる際、窒素含有鎖状または環状の有機化合物を添加することにより求核反応性を高め、残存塩素量を0.01質量%以下にする方法が知られている(例えば、特開2001-2691号公報)。この方法によれば、ホスホニトリル酸エステル中の残存塩素量を低減することが可能である。しかし、大量の窒素含有有機化合物が必要で、反応生成物や溶剤から窒素含有有機化合物を回収する操作が煩雑となり工業的に実施するのは不利である。

[0011] また反応溶媒としてジオキサンを使用して、アミン系相間移動触媒、及びアリーロキシ化またはアルコキシ化する際に発生するハロゲン化水素の捕捉剤としてピリジン誘導体を添加して反応させる方法が知られている(例えば、特開昭64-87634号公報)。しかし、この方法では、反応完結に長時間を要する。しかも、大量に使用されるピリジン誘導体は高価であり、再使用することが望ましいが、反応終了後にはハロゲン化水素塩になっており、アルカリ処理、蒸留などの再生工程が煩雑となり問題である。

[0012] さらに反応溶媒としてトルエン、及び相間移動触媒として4級アンモニウム塩を使用する方法が知られている(例えば、特開昭64-87634号公報、特開昭60-155187号公報)。これらの方法によれば、多量の4級アンモニウム塩を使用するため、該4級アンモニウム塩を回収する操作が煩雑である。また、反応時に多量の水を使用するため反応系内が水と有機溶媒の二相系であることから、ホスホニトリルジクロライドが加水分解を受けやすく、反応温度を上げることができない。そのため、反応完結までに長時間を必要とする。一方、反応性を向上させるために反応温度を上げた場合には、加水分解が顕著となりP-OH由来のリン酸痕を生成したり、さらには架橋反応に

よってゲル化が起こりやすく問題である。

- [0013] 反応溶媒としてモノクロロベンゼンを使用し、反応系内の水分量を制御して環状ホスホニトリルジクロライドとアルカリ金属アリーラート及び／またはアルカリ金属アルコラートを反応させる方法が知られている(例えば、特開2000-198793号公報)。この方法では、アルカリ金属アリーラートやアルカリ金属アルコラートを調製する際の水分量を低減することにより、反応溶媒中でのアルカリ金属アリーラートやアルカリ金属アルコラート粒子を微分散させ、反応性を向上させている。しかしながら、反応性の向上は未だ不十分であり、反応完結には長時間を要する。
- [0014] 炭素数が6〜9の脂肪族炭化水素を反応溶媒として使用してアルカリ金属とアルコールからアルカリ金属アルコラートを調製し、モノクロロベンゼンに溶解したホスホニトリルジクロライドと反応させる方法が知られている(例えば、米国特許第3939228号明細書)。この反応では比較的短い反応時間で反応を完結させることが可能である。しかし、アルカリ金属は高価であり、水分との反応性が非常に高く取扱いが困難なため工業化には問題がある。
- [0015] また、反応溶媒としてジクロロベンゼンやトリクロロベンゼンを使用して、アルカリ金属アリーラートやアルカリ金属アルコラートとホスホニトリルジクロライドポリマーを反応させる方法が知られている(例えば、仏国特許第2700170号明細書)。この方法においては、アリールオキシ化及び／またはアルコキシ化反応時の反応系内の水分量に関する記載がなく、本発明者の検討によれば、反応性の低下やホスホニトリルジクロライドの加水分解が顕著に起こり問題である。
- [0016] 一方、塩素化リンと塩化アンモニウムからホスホニトリルジクロライドを製造した反応液から反応溶媒を留去することなく、そのままアルコール系化合物及び／またはフェノール系化合物と反応させることによるホスホニトリル酸エステルの製造方法が知られている。
- また、ホスホニトリル酸エステルを製造する際の主原料として使用されるホスホニトリルジクロライドの合成方法には、リン源として(1)五塩化リンを用いる方法、(2)三塩化リンを用いる方法、(3)白リンを用いる方法、(4)窒化リンを用いる方法、等がある。
- [0017] ホスホニトリルジクロライドの製造方法に関しては、古くから数多くの検討がなされて

きた。代表的な技術としては、五塩化リンと塩化アンモニウムとを多価金属化合物触媒の存在下で反応させ、環状ホスホニトリルジクロライドオリゴマーを含む生成物を回収する方法が知られている(例えば、特開昭57-3705号公報)。また、反応系中にアンモニアガスと塩化水素ガスを導入して微粒子の塩化アンモニウムを生成させ、塩素化リンと反応させて環状ホスホニトリルジクロライドを製造する方法が知られている(例えば、特開昭49-47500号公報)。さらに、ルイス酸性を有する多価金属化合物およびキノリン等のピリジン誘導体を触媒として用いて、五塩化リンと塩化アンモニウムを反応させて3量体を選択的に製造する方法が知られている(例えば、特開昭62-39534号公報)。

[0018] このようにして製造されたホスホニトリルジクロライドは、通常、ホスホニトリルジクロライドを含有する反応スラリーをろ過して、過剰の塩化アンモニウムを除去する。その後、以下に挙げる単離工程、すなわち、

- 1) 反応溶液から溶媒を留去して、濃縮し、析出してくる結晶成分(主成分は下記一般式(12)において、 $m=3$ または4であって環状である低環状体)を遠心分離やろ過などにより分取する操作、
 - 2) 反応液から溶媒を留去して、濃縮または乾固した成分に炭化水素系溶媒を添加して、鎖状体と環状体を分離する操作、
 - 3) 反応液を水と接触させることにより、水相側に鎖状体を抽出する操作、
 - 4) 再結晶精製や昇華精製により下記一般式(12)において、 $m=3$ または4である環状体の含有率を高める操作、
- 等の中から選ばれる少なくとも一つの操作を行ってホスホニトリルジクロライドを反応液から単離したり、精製したものを、次の第2段目反応、すなわちアルコキシ化あるいはアリールオキシ化反応の原料として使用してきた。

[化6]



(式中、 m は3以上の整数を表わす。)

- [0019] 塩素化リンと塩化アンモニウムとの反応からホスホニトリルジクロライドを製造した反応液から反応溶媒を留去することなく、そのままアルコール系化合物及び／またはフェノール系化合物と反応させる方法としては、例えば、反応溶媒としてモノクロロベンゼンを使用してピリジン誘導体存在下でアルコールと環状ホスホニトリルジクロライドを反応させる方法が知られている(例えば、米国特許第3794701号明細書)。しかしながら、この方法では、反応完結に長時間を要するばかりか、大量に使用されるピリジン誘導体は高価であり、回収、再生工程が煩雑であり問題である。
- [0020] また含塩素不飽和炭化水素中で五塩化リンと塩化アンモニウムとの反応から鎖状ホスホニトリルジクロライドを製造し、その反応液にアルコールを作用させてポリアルコキシホスファゼンを製造する技術が知られている(例えば、露国特許第385980号明細書)。この方法では、反応溶媒として直鎖塩素化不飽和炭化水素が記載されているのみであり、これら直鎖塩素化不飽和炭化水素の中には発癌性を有するものもあり工業的に使用するには問題である。またホスホニトリルジクロライドのアルコキシ化反応時にはアルカリ金属アルコラートではなく、アルコールがそのまま使用されているため反応性が極めて低く、反応完結に長時間を要する。この技術においても反応系内の水分量に関する記載はなく、本発明者の検討によれば、反応性低下やホスホニトリルジクロライドの加水分解が起こるという問題がある。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0021] 本発明は、このような現状に鑑み、環状及び／または鎖状であるホスホニトリルジクロライドから環状及び／または鎖状であるホスホニトリル酸エステルを製造する方法において、より短い反応時間でモノクロロ体含有量が極めて少ないホスホニトリル酸エステルを製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0022] そこで本発明者らは、上記の目的の達成、すなわち、短い反応時間でホスホニトリル酸エステル中に含有されるモノクロロ体量を低減するための製造方法について鋭意研究を重ねた。その結果驚くべきことに、ホスホニトリルジクロライドをフェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物と反応させてホスホニトリル酸エステルを製

造するに際し、ある特定の化合物を反応触媒として使用し、かつ反応系内の水分量を制御することにより、反応が加速され速やかに反応が完結することを見出した。さらに驚くべきことに塩素化リンと塩化アンモニウムとの反応により製造されたホスホニトリルジクロライドを反応スラリーから単離することなく、フェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物と反応させることにより、該ホスホニトリルジクロライドを含有する第1段目反応液中に含まれる微量の金属成分により第2段目反応が加速される。その結果、モノクロロ体の含有量が極めて少ないホスホニトリル酸エステルが極めて速やかに得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

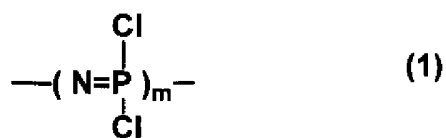
[0023] すなわち、本発明は以下の構成を有する。

[1] 反応溶媒存在下で、下記一般式(1)で表される環状及び／またはホスホニトリルジクロライドを、下記一般式(2)又は(3)で表わされるフェノール系化合物、及び下記一般式(4)で表わされるアルコール系化合物の中から選ばれる少なくとも一種と反応させて下記一般式(5)で表わされる環状及び／または鎖状であるホスホニトリル酸エステルを製造する方法であって、

(i) 反応溶媒として芳香族炭化水素及びハロゲン化炭化水素の中から選ばれる少なくとも一種を使用し、かつ

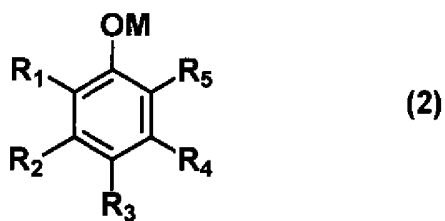
(ii) 下記一般式(6)で表される化合物の少なくとも一種を触媒として使用する、
ホスホニトリル酸エステルの製造方法。

[化7]



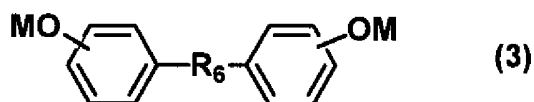
(式中、mは3以上の整数を表わす。)

[化8]



(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 $R_1 \sim R_5$ は水素原子、OM基、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基及び炭素数6～10の芳香族炭化水素基のいずれかであり、また $R_1 \sim R_5$ の隣り合う基は環を形成しても良い。)

[化9]



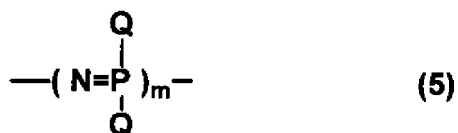
(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 R_6 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基である。)

[化10]



(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 R_7 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基である。)

[化11]



(式中、Qはアリーールオキシ基またはアルコキシ基を表し、mは3以上の整数を表わす。)

[化12]



(式中、Aは長周期律表においてIIA、IIIA、IVA、VA、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB又はVIII族の元素であり、Xはハロゲン原子を表す。pは0～10の整数、qは1～10の整数、rは1～35の整数である。)

[2] 一般式(2)又は(3)で表わされるフェノール系化合物、及び一般式(4)で表わされるアルコール系化合物の中から選ばれる少なくとも一種として、フェノール系化合物及び／又はアルコール系化合物のアルカリ金属塩を使用する、上記[1]記載の方法。

[3] 前記触媒が一般式(6)において $p=0$ である、上記[1]又は[2]に記載の方法。

[4] 前記触媒が一般式(6)において $p=1\sim 10$ である、上記[1]又は[2]に記載の方法。

[5] 前記触媒が一般式(6)において、AがMg、Al、Cr、Co、Cu又はZnである、上記[1]～[4]のいずれか1項に記載の方法。

[6] ホスホニトリル酸エステル製造に使用する反応溶媒がトルエン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンの中から選ばれる少なくとも一種である、上記[1]～[5]のいずれか1項に記載の方法。

[7] 反応系内の水分量が、ホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.2モル以下である、上記[1]～[6]のいずれか1項に記載の方法。

[8] 反応溶媒存在下で、下記一般式(1)で表される環状及び／またはホスホニトリルジクロライドを、下記一般式(2)又は(3)で表わされるフェノール系化合物、及び下記一般式(4)で表わされるアルコール系化合物の中から選ばれる少なくとも一種と反応させて下記一般式(5)で表わされる環状及び／または鎖状であるホスホニトリル酸エステルを製造する方法であって、

ホスホニトリルジクロライド製造から得られた反応スラリー中の固体成分を触媒として使用する、

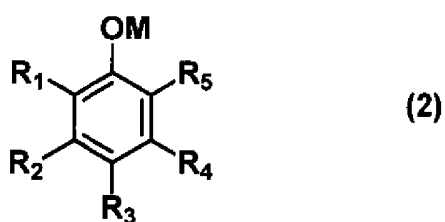
ホスホニトリル酸エステルの製造方法。

[化13]



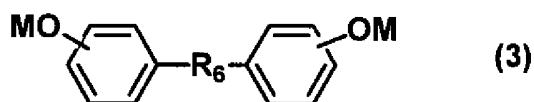
(式中、mは3以上の整数を表わす。)

[化14]



(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ は水素原子、OM基、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基及び炭素数6～10の芳香族炭化水素基のいずれかであり、また $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ の隣り合う基は環を形成しても良い。)

[化15]



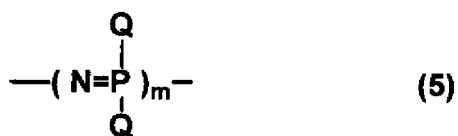
(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 R_6 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基である。)

[化16]



(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 R_7 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基である。)

[化17]



(式中、Qはアリールオキシ基またはアルコキシ基を表し、mは3以上の整数を表わす。)

[9] 一般式(2)又は(3)で表わされるフェノール系化合物、及び一般式(4)で表わされるアルコール系化合物の中から選ばれる少なくとも一種として、フェノール系化合物及び／又はアルコール系化合物のアルカリ金属塩を使用する、上記[8]記載の方法。

[10] 前記固体成分が、ホスホニトリルジクロライドを製造する際、塩素化リンに対して過剰量の塩化アンモニウムを使用して、反応触媒存在下で、塩素化リンと塩化アンモニウムを反応させた後の反応スラリーに含有される成分である、上記[8]または[9]に記載の方法。

[11] ホスホニトリル酸エステル製造に使用する反応溶媒がトルエン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンの中から選ばれる少なくとも一種である、上記[8]～[10]のいずれか1項に記載の方法。

[12] 反応系内の水分量が、ホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.2モル以下である、上記[8]～[11]のいずれか1項に記載の方法。

[13] 下記一般式(5)で表わされる環状及び／または鎖状であるホスホニトリル酸エステルの製造方法であって、

反応溶媒としてハロゲン化芳香族炭化水素を使用して、触媒の存在下で塩素化リンと塩化アンモニウムとを反応させて下記一般式(1)で表わされるホスホニトリルジクロライドを製造する第1段目反応、及び、

第1段目反応において製造されたホスホニトリルジクロライドを、該第1段目反応における反応スラリーから単離することなく、下記一般式(2)又は(3)で表わされるフェノール系化合物、及び下記一般式(4)で表わされるアルコール系化合物の中から選ばれる少なくとも一種と反応させて、一般式(5)で表わされる環状及び／または鎖状ホスホニトリル酸エステルを製造する第2段目反応からなる、

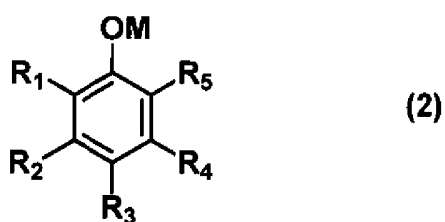
ホスホニトリル酸エステルの製造方法。

[化18]



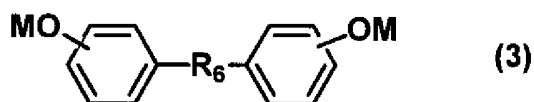
(式中、mは3以上の整数を表わす。)

[化19]



(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ は水素原子、OM基、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基及び炭素数6～10の芳香族炭化水素基のいずれかであり、また $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ の隣り合う基は環を形成しても良い。)

[化20]



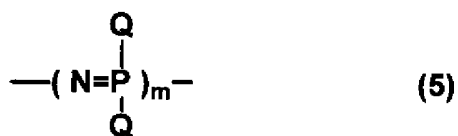
(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 R_6 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基である。)

[化21]



(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 R_7 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基である。)

[化22]



(式中、Qはアリアルオキシ基またはアルコキシ基を表し、mは3以上の整数を表わす。)

[14] 一般式(2)又は(3)で表わされるフェノール系化合物、及び一般式(4)で表わされるアルコール系化合物の中から選ばれる少なくとも一種として、フェノール系化合物及び／又はアルコール系化合物のアルカリ金属塩を使用する、上記[13]記載の方法。

[15] 前記第1段目反応に使用される触媒が金属酸化物及び金属塩化物の中から選ばれる少なくとも一種である、上記[13]または[14]に記載の方法。

[16] 前記第1段目反応に使用される触媒が酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化コバルト、酸化銅、塩化亜鉛、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化コバルト、塩化銅及び塩化亜鉛の中から選ばれる少なくとも一種である、上記[13]～[15]のいずれか1項に記載の方法。

[17] 前記ハロゲン化芳香族炭化水素がモノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン及びトリクロロベンゼンの中から選ばれる少なくとも一種である、上記[13]～[16]のいずれか1項に記載の方法。

[18] 前記第1段目反応における反応スラリーから固体成分を単離することなく前記第2段目反応を行う、上記[13]～[17]のいずれか1項に記載の方法。

[19] 前記第1段目反応において製造された、ホスホニトリルジクロライドを主成分とする反応混合物中に含有される触媒由来の金属が、ホスホニトリルジクロライド1モルに対して、 1×10^{-6} モル以上の量で存在する、上記[13]～[18]のいずれか1項に記載の方法。

[20] 前記第2段目反応における反応系内の水分量が、ホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.2モル以下である、上記[13]～[19]のいずれか1項に記載の方法。

発明の効果

[0024] 本発明のホスホニトリル酸エステルを製造する方法によれば、環状及び／または鎖状であるホスホニトリルジクロライドとフェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物を反応させて環状及び／または鎖状であるホスホニトリル酸エステルを製造

するに際し、ある特定の化合物を反応触媒として使用することにより、モノクロロ体の含有率が極めて少ないホスホニトリル酸エステルを製造することが可能である。さらに触媒の存在下で塩素化リンと塩化アンモニウムとを反応させて製造されたホスホニトリルジクロライドを、反応スラリーからホスホニトリルジクロライドを単離することなく、ハロゲン化芳香族炭化水素溶媒中でフェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物と反応させることにより、極めて速やかにホスホニトリル酸エステルを製造することが可能である。

- [0025] また本発明によれば、極めて速やかに反応が進行するため、反応時間の短縮が可能で用役費の削減が可能となり、より安価にホスホニトリル酸エステルを製造することが可能である。従って、本発明により工業的に有用なホスホニトリル酸エステルを低モノクロロ体含有率で製造することが可能となり、ホスホニトリル酸エステルそのものの耐加水分解性、耐熱性が向上し、さらに樹脂組成物の物性低下が抑制される。そのため、ホスホニトリル酸エステルオリゴマーやホスホニトリル酸エステルポリマーの各種誘導体がプラスチックおよびその添加剤、ゴム、肥料、医薬など、より広範囲な用途へ使用されることが期待できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0026] 以下、本願発明について説明する。まず本発明における用語について説明する。
- 本発明においては、原料の一つであるホスホニトリルジクロライドの製造、すなわち塩素化リンと塩化アンモニウムからホスホニトリルジクロライドを製造する反応を第1段目反応と称する。そして、ホスホニトリルジクロライドとフェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物からホスホニトリル酸エステルを製造する反応を第2段目反応と称する。第1段目反応において使用される触媒を第1段目反応用触媒と称し、第1段目反応から得られた反応スラリー中の反応溶液に不溶な成分を固体成分と称する。また第2段目反応において使用される触媒を第2段目反応用触媒と称する。
- [0027] 本発明はそれが有する特徴の観点から、
- [I]ホスホニトリルジクロライドとフェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物からホスホニトリル酸エステルを製造する際に特定の化合物を触媒として使用すること、

[II]ホスホニトリルジクロライドとフェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物からホスホニトリル酸エステルを製造するに際し、第1段目反応から得られた反応溶液に不溶な成分(固体成分)を触媒として使用すること、及び

[III]ホスホニトリル酸エステルを製造するに際し、第1段目反応から得られた反応スラリーからホスホニトリルジクロライドを単離することなく、第2段目反応に供すること、という3つの大きな構成に分けて考えることができる。

[0028] 以下、上記の本発明の構成[I]～[III]のそれぞれについて説明する。まず構成[I]について説明する。

本発明の構成[I]において第2段目反応用触媒として使用される化合物は前記一般式(6)

[化23]



(式中、Xはハロゲン原子を表し、pは0～10の整数、qは1～10の整数、rは1～35の整数である。)

で表される。

[0029] また式中、AはIIA、IIIA、IVA、VA、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB又はVIII族の元素である。例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどが挙げられ、これらの中でMg、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Al、Ga、Si、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、Er又はYbの場合が好ましく、Mg、Al、Co、Cu、Zn又はGdがさらに好ましく、Mg、Co、Cu又はZnが特に好ましい。

[0030] より具体的には、該触媒が MgCl_2 、 NH_4MgCl_3 、 AlCl_3 、 NH_4AlCl_4 、 $(\text{NH})_2\text{AlCl}_5$ 、 $(\text{NH})_3\text{AlCl}_6$ 、 CrCl_3 、 NH_4CrCl_4 、 $(\text{NH})_2\text{CrCl}_5$ 、 $(\text{NH})_3\text{CrCl}_6$ 、 MnCl_2 、 MnCl_3 、 NH_4MnCl_3 、 NH_4MnCl_4 、 $(\text{NH})_2\text{MnCl}_4$ 、 $(\text{NH})_3\text{MnCl}_6$ 、 $(\text{NH})_4\text{MnCl}_8$ 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 NH_4FeCl_3 、 NH_4FeCl_4 、 $(\text{NH})_2\text{FeCl}_6$ 、 $(\text{NH})_2\text{FeCl}_5$ 、 $(\text{NH})_4\text{FeCl}_3$

FeCl_6 、 CoCl_2 、 NH_4CoCl_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CoCl}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{CoCl}_5$ 、 NiCl_2 、 NH_4NiCl_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{NiCl}_4$ 、 CuCl 、 CuCl_2 、 NH_4CuCl_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ 、 ZnCl_2 、 NH_4ZnCl_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ 、 GaCl_3 、 NH_4GaCl_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{GaCl}_5$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{GaCl}_6$ 、 LaCl_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{LaCl}_5$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{LaCl}_6$ 、 GdCl_3 、 NH_4GdCl_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{GdCl}_6$ が好ましく、 MgCl_2 、 NH_4MgCl_3 、 CoCl_2 、 NH_4CoCl_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CoCl}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{CoCl}_5$ 、 CuCl 、 CuCl_2 、 NH_4CuCl_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ 、 ZnCl_2 、 NH_4ZnCl_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ が特に好ましい。

[0031] これらの触媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、複数を任意の割合で組み合わせて用いてもよい。該触媒の使用量は、ホスホニトリルジクロライド1モルに対して、好ましくは 10^{-5} 〜1モル、より好ましくは 5×10^{-5} 〜 10^{-1} モルである。

[0032] 次に構成(II)について説明する。構成(II)において第2段目反応用触媒として使用される固体成分は、ホスホニトリルジクロライド製造反応において、塩素化リンに対して過剰量の塩化アンモニウムを使用して、第1段目反応用触媒存在下で、塩素化リンと塩化アンモニウムを反応させた後の反応溶液に不溶な成分(固体成分)である。

第1段目反応終了後には反応スラリーから固形成分及び反応溶媒を除去することによりホスホニトリルジクロライドを単離したり、さらに蒸留や再結晶などにより環状ホスホニトリルジクロライドオリゴマーの含有率を高めることが一般的である。

[0033] 上記第1段目反応触媒として使用される化合物は、金属酸化物あるいは金属塩化物であり、金属の種類としては、例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどが挙げられ、これらの中でMg、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、Er、Ybが好ましい。さらに、これらの中で酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化コバルト、酸化銅、塩化亜鉛、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化コバルト、塩化銅、塩化亜鉛が好ましく、酸化亜鉛、塩化亜鉛が特に好ましい。

これらの触媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、複数を任意の割合で組み合わせて用いてもよい。該第1段目反応用触媒の使用量は、塩素化リン1モルに対して、

好ましくは 10^{-5} 〜1モル、より好ましくは 10^{-3} 〜 10^{-1} モルである。

- [0034] 上記の第1段目反応後の反応溶液に不溶な成分(固体成分)とは、反応スラリーから単離された固体成分である。この固体成分についての詳細は不明であるが、過剰の塩化アンモニウム及びホスホニトリルジクロライド製造時に使用された触媒成分から構成されると推定される。反応液から固体成分を単離する方法に特に制限はなく、常温下または加熱下で、減圧ろ過、加圧ろ過、遠心分離、デカンテーションなど、従来から知られている固体と液体を分離するための方法で実施できる。
- [0035] 反応スラリーから単離された固体成分は、そのまま保存してホスホニトリル酸エステル製造時に使用しても良いし、乾燥して保存しても良い。固体成分の乾燥方法には特に制限はなく、例えば、熱風乾燥機や真空乾燥機を用いて、20〜150℃で数時間程度乾燥する方法が挙げられる。固体成分は塩化アンモニウムを主成分として含有し、吸湿性を有するため、湿度の低い雰囲気で保存することが好ましい。
- [0036] 構成(I)、(II)においては、第2段目反応用触媒の反応系内への投入方法には特に制限はないが、フェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物を反応溶媒に溶解または分散した液に投入しても良いし、ホスホニトリルジクロライドを反応溶媒に溶解した液に投入しても良い。
- [0037] さらに構成(I)、(II)においては、第2段目反応用触媒に加えて、従来から知られている方法として、ピリジン、キノリンおよびこれらの誘導体を併用することができる。ピリジン誘導体としては、2-ヒドロキシピリジン、3-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン、2, 6-ジヒドロキシピリジン、3-ヒドロキシ-6-メチルピリジン、2-クロロピリジン、3-クロロピリジン、2, 6-ジクロロピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、ルチジン、メチルエチルピリジン等が挙げられる。キノリン誘導体としては、2-メチルキノリン、3-メチルキノリン、4-メチルキノリン、5-メチルキノリン、6-メチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、2-クロロキノリン、3-クロロキノリン、4-クロロキノリン、5-クロロキノリン、6-クロロキノリン、2, 3-ジクロロキノリン、2-メチル-4-ブロモキノリン、3-クロロイソキノリン、8-クロロイソキノリン等が挙げられる。これらを単独で使用してもよいし、複数を任意の割合で組み合わせて用いてもよい。
- [0038] 構成(I)、(II)において原料として使用されるホスホニトリルジクロライドは、環状であ

っても、鎖状であっても良い。その組成すなわち、前記一般式(12)中で $m=3$ である環状3量体、 $m=4$ である環状4量体、 $m \geq 5$ の環状多量体および鎖状体の比率には特に制限はなく、各成分を任意の割合で含有した混合物を用いることができる。ホスホニトリルジクロライドの製造方法は特に限定されず、いかなる方法で製造されたホスホニトリルジクロライドを使用することができる。例えば、塩化アンモニウムと五塩化リン、または塩化アンモニウムと三塩化リン及び塩素から製造された環状体及び鎖状体を含有するホスホニトリルジクロライドを使用することができる。必要に応じて、ホスホニトリルジクロライドを炭化水素系溶媒で処理して鎖状体を除去した環状ホスホニトリルジクロライドを使用しても良い。再結晶精製や昇華精製により、環状3、4量体の含有率を高めたホスホニトリルジクロライドを使用しても良い。

[0039] また本発明におけるフェノール系化合物とは、前記一般式(13)で表される1価のフェノール系化合物及び／または前記一般式(14)で表される2価のフェノール系化合物を指す。

[0040] Mが水素原子であるときの1価のフェノール系化合物の具体例としては、フェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、4-フェニルフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-プロピルフェノール、m-プロピルフェノール、p-プロピルフェノール、o-イソプロピルフェノール、m-イソプロピルフェノール、p-イソプロピルフェノール、o-ブチルフェノール、m-ブチルフェノール、p-ブチルフェノール、o-(2-メチルプロピル)フェノール、m-(2-メチルプロピル)フェノール、p-(2-メチルプロピル)フェノール、o-tert-ブチルフェノール、m-tert-ブチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、o-ペンチルフェノール、m-ペンチルフェノール、p-ペンチルフェノール、o-(2-メチルブチル)フェノール、m-(2-メチルブチル)フェノール、p-(2-メチルブチル)フェノール、o-(3-メチルブチル)フェノール、m-(3-メチルブチル)フェノール、p-(3-メチルブチル)フェノール、o-tert-アミルフェノール、m-tert-アミルフェノール、p-tert-アミルフェノール、1-ヒドロキシ-2-メチルナフタレン、1-ヒドロキシ-3-メチルナフタレン、1-ヒドロキシ-4-メチルナフタレン、1-ヒドロキシ-5-メチルナフタレン、1-ヒドロキシ-6-メチルナフタレン、1-ヒドロキシ-7-メチルナフタレン、1-ヒドロキシ-8-メチルナフタレン

、2-エチル-1-ヒドロキシナフタレン、3-エチル-1-ヒドロキシナフタレン、4-エチル-1-ヒドロキシナフタレン、5-エチル-1-ヒドロキシナフタレン、6-エチル-1-ヒドロキシナフタレン、7-エチル-1-ヒドロキシナフタレン、8-エチル-1-ヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-1-メチルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-メチルナフタレン、2-ヒドロキシ-4-メチルナフタレン、2-ヒドロキシ-5-メチルナフタレン、2-ヒドロキシ-6-メチルナフタレン、2-ヒドロキシ-7-メチルナフタレン、2-ヒドロキシ-8-メチルナフタレン、1-エチル-2-ヒドロキシナフタレン、3-エチル-2-ヒドロキシナフタレン、4-エチル-2-ヒドロキシナフタレン、5-エチル-2-ヒドロキシナフタレン、6-エチル-2-ヒドロキシナフタレン、7-エチル-2-ヒドロキシナフタレン、8-エチル-2-ヒドロキシナフタレン、2-メチル-4-フェニルフェノール、2-エチル-4-フェニルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2-エチル-6-メチルフェノール、3-エチル-6-メチルフェノール、4-エチル-6-メチルフェノール、5-エチル-6-メチルフェノール、2-エチル-3-メチルフェノール、2-エチル-4-メチルフェノール、2-エチル-5-メチルフェノール、3-エチル-5-メチルフェノール、2-メチル-3-n-プロピルフェノール、2-メチル-4-n-プロピルフェノール、2-メチル-5-n-プロピルフェノール、2-メチル-6-n-プロピルフェノール、3-メチル-2-n-プロピルフェノール、4-メチル-2-n-プロピルフェノール、5-メチル-2-n-プロピルフェノール、3-メチル-4-n-プロピルフェノール、3-メチル-5-n-プロピルフェノール、2-メチル-3-イソプロピルフェノール、2-メチル-4-イソプロピルフェノール、2-メチル-5-イソプロピルフェノール、2-メチル-6-イソプロピルフェノール、3-メチル-2-イソプロピルフェノール、4-メチル-2-イソプロピルフェノール、5-メチル-2-イソプロピルフェノール、3-メチル-4-イソプロピルフェノール、3-メチル-5-イソプロピルフェノール、2-ブチル-6-メチルフェノール、3-n-ブチル-6-メチルフェノール、4-n-ブチル-6-メチルフェノール、5-n-ブチル-6-メチルフェノール、2-n-ブチル-3-メチルフェノール、2-n-ブチル-4-メチルフェノール、2-n-ブチル-5-メチルフェノール、3-n-ブチル-4-メチルフェノール、3-n-ブチル-5-メチルフェノール、2-(2-メチルプロピル)-6-メチルフェノール、2-(2-メチルプロピル)-6-メチルフェノール、3-(2-メチル

プロピル)-6-メチルフェノール、4-(2-メチルプロピル)-6-メチルフェノール、5-(2-メチルプロピル)-6-メチルフェノール、2-(2-メチルプロピル)-3-メチルフェノール、2-(2-メチルプロピル)-4-メチルフェノール、2-(2-メチルプロピル)-5-メチルフェノール、3-(2-メチルプロピル)-4-メチルフェノール、3-(2-メチルプロピル)-5-メチルフェノール、2-(3-メチルプロピル)-6-メチルフェノール、3-(3-メチルプロピル)-6-メチルフェノール、4-(3-メチルプロピル)-6-メチルフェノール、5-(3-メチルプロピル)-6-メチルフェノール、2-(3-メチルプロピル)-3-メチルフェノール、2-(3-メチルプロピル)-4-メチルフェノール、2-(3-メチルプロピル)-5-メチルフェノール、3-(3-メチルプロピル)-4-メチルフェノール、3-(3-メチルプロピル)-5-メチルフェノール、2-*t*-ブチル-6-メチルフェノール、3-*t*-ブチル-6-メチルフェノール、4-*t*-ブチル-6-メチルフェノール、5-*t*-ブチル-6-メチルフェノール、2-*t*-ブチル-3-メチルフェノール、2-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2-*t*-ブチル-5-メチルフェノール、3-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、3-*t*-ブチル-5-メチルフェノール、2, 3-ジエチルフェノール、2, 4-ジエチルフェノール、2, 5-ジエチルフェノール、2, 6-ジエチルフェノール、3, 4-ジエチルフェノール、2, 3-*n*-プロピルフェノール、2, 4-*n*-プロピルフェノール、2, 5-*n*-プロピルフェノール、2, 6-*n*-プロピルフェノール、3, 5-*n*-プロピルフェノール、2, 3-*isopropyl*フェノール、2, 4-*isopropyl*フェノール、2, 5-*isopropyl*フェノール、2, 6-*isopropyl*フェノール、3, 4-*isopropyl*フェノール、3, 5-*isopropyl*フェノール、2, 3-*tert-butyl*フェノール、2, 4-*tert-butyl*フェノール、2, 5-*tert-butyl*フェノール、2, 6-*tert-butyl*フェノール、3, 4-*tert-butyl*フェノール、3, 5-*tert-butyl*フェノール、2, 3-*tert-amyl*フェノール、2, 4-*tert-amyl*フェノール、2, 5-*tert-amyl*フェノール、2, 6-*tert-amyl*フェノール、3, 4-*tert-amyl*フェノール、3, 5-*tert-amyl*フェノール、1-ヒドロキシ-2, 3-ジメチルナフタレン、1-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルナフタレン、1-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルナフタレン、1-ヒドロキシ-2, 7-ジメチルナフタレン、2-ヒドロキシ-1, 3-ジメチルナフタレン、2-ヒドロキシ-1, 5-ジメチルナフタレン、2-ヒドロキシ-1, 7-ジメチルナフタレン、2-ヒドロキシ-1, 8-ジメチルナフタレン、2, 3-ジエチル-1-ヒ

ドロキシナフタレン、2, 5-ジエチル-1-ヒドロキシナフタレン、2, 6-ジエチル-1-ヒドロキシナフタレン、2, 7-ジエチル-1-ヒドロキシナフタレン、1, 3-ジエチル-2-ヒドロキシナフタレン、1, 5-ジエチル-2-ヒドロキシナフタレン、1, 7-ジエチル-2-ヒドロキシナフタレン、1, 8-ジエチル-2-ヒドロキシナフタレン、2, 6-ジメチル-4-フェニルフェノール、2, 6-ジエチル-4-フェニルフェノールなどが挙げられる。これらの中で、フェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、4-フェニルフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノールが好ましい。

[0041] 上記の2価のフェノール系化合物の具体例としては、例えば、2, 2-ビス(4'-オキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、カテコール、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 8-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、3, 4-ジヒドロキシナフタレン、o, o'-ビフェノールなどが好ましい。

[0042] また、本発明におけるアルコール系化合物とは、前記一般式(15)で表される化合物を指す。Mが水素原子である場合のアルコール系化合物の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、2-メチルブタノール、3-メチルブタノール、4-メチルブタノール、2, 2-ジメチルプロパノール、3, 3-ジメチルプロパノール、3-エチルプロパノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、3-メチルペンタノール、4-メチルペンタノール、5-メチルペンタノール、2, 2-ジメチルブタノール、2, 3-ジメチルブタノール、2, 4-ジメチルブタノール、3, 3-ジメチルブタノール、3, 4-ジメチルブタノール、3-エチルブタノール、4-エチルブタノール、2, 2, 3-トリメチルプロパノール、2, 3, 3-トリメチルプロパノール、3-エチル-2-メチルプロパノール、3-イソプロピルプロパノール、n-ヘプタノール、n-オクタノールなどが挙げられる。

[0043] これらのフェノール系化合物、アルコール系化合物は単独で用いても良いし、複数を任意の割合で組み合わせて用いても良い。フェノール系化合物、アルコール系化合物を複数用いた場合には、当然のことながら、生成物であるホスホニトリル酸エステルにおけるアリールオキシ基またはアルコキシ基が2種類以上となる。

- [0044] 構成(I)、(II)において使用される前記一般式(13)または(14)で示されるフェノール系化合物、一般式(15)で示されるアルコール系化合物は、ホスホニトリルジクロライドと反応させてホスホニトリル酸エステルを製造する際の反応性の点から、フェノール系化合物のアルカリ金属塩またはアルコール系化合物のアルカリ金属塩であることが好ましい。これらのアルカリ金属塩に用いられるアルカリ金属としてはリチウム、カリウム、ナトリウムが挙げられる。
- [0045] フェノール系化合物またはアルコール系化合物からの金属アリーラートあるいは金属アルコラートの調製方法には特に制限はない。例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物をフェノール系化合物あるいはアルコール系化合物と作用させ、生成する水を加熱下または減圧下で除去して金属アリーラートあるいは金属アルコラートとして良い。生成する水と共沸混合物となる有機溶媒を添加して加熱下で共沸脱水しても良い。またアルカリ金属をそのままフェノール系化合物あるいはアルコール系化合物と作用させて金属アリーラートあるいは金属アルコラートとしても良い。
- [0046] 構成(I)、(II)において使用される反応溶媒は、芳香族炭化水素及びハロゲン化炭化水素の中から選ばれる少なくとも一種であり、例えばトルエン、エチルベンゼン、1, 2-キシレン、1, 3-キシレン、1, 4-キシレン、1-メチル-2-エチルベンゼン、1-メチル-3-エチルベンゼン、1-メチル-4-エチルベンゼン、クロロホルム、ベンゼン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、モノクロロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 3-ジクロロベンゼン、1, 4-ジクロロベンゼン、1, 2, 3-トリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 2, 5-トリクロロベンゼンが好ましく、さらにトルエン、キシレン、モノクロロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 3-ジクロロベンゼン、1, 4-ジクロロベンゼンが好ましい。これらの溶媒は単独で使用しても良いし、複数を任意の割合で組み合わせて用いも良い。
- [0047] ここでの反応溶媒の使用量は、ホスホニトリルジクロライド1質量部に対して、好ましくは0.1〜100質量部であり、より好ましくは1〜20質量部である。反応溶媒の使用量が0.1質量部より少ない場合には、反応系内の原料濃度が高くなり、反応液が粘調となり、効率的な攪拌が困難となるため、反応性が低下し好ましくない。100質量

部より多い場合には、用役費の増大や設備の巨大化など経済的に好ましくない。

[0048] さらに上記の本発明の構成(III)について説明する。

構成(III)の最大の特徴は、ハロゲン化芳香族炭化水素溶媒中、第1段目反応用触媒存在下で塩素化リンと塩化アンモニウムから製造されたホスホニトリルジクロライドを反応スラリーから単離することなく、フェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物との第2段目反応に供することである。

[0049] 以下、構成(III)について詳細に説明する。まず構成(III)における第1段目反応について説明する。

構成(III)における第1段目反応、すなわち、塩素化リンと塩化アンモニウムからホスホニトリルジクロライドを製造する際に使用される反応溶媒はハロゲン化芳香族炭化水素であることが好ましい。ハロゲン化芳香族炭化水素としては、モノブロモベンゼン、モノクロロベンゼン、モノフルオロベンゼン、1, 2-ジブロモベンゼン、1, 3-ジブロモベンゼン、1, 4-ジブロモベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 3-ジクロロベンゼン、1, 4-ジクロロベンゼン、1, 2-ジフルオロベンゼン、1, 3-ジフルオロベンゼン、1, 4-ジフルオロベンゼン、2-ブロモクロロベンゼン、3-ブロモクロロベンゼン、4-ブロモクロロベンゼン、2-フルオロクロロベンゼン、3-フルオロクロロベンゼン、4-フルオロクロロベンゼン、2-フルオロブロモベンゼン、3-フルオロブロモベンゼン、4-フルオロブロモベンゼン、1, 2, 3-トリブロモベンゼン、1, 2, 4-トリブロモベンゼン、1, 2, 5-トリブロモベンゼン、1, 2, 3-トリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 2, 5-トリクロロベンゼン、1, 2, 3-トリフルオロベンゼン、1, 2, 4-トリフルオロベンゼン、1, 2, 5-トリフルオロベンゼン、ジブロモクロロベンゼン、ジブロモフルオロベンゼン、ジクロロブロモベンゼン、ジクロロフルオロベンゼン、ジフルオロブロモベンゼン、ジフルオロクロロベンゼン等が挙げられる。これらの中でモノクロロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 3-ジクロロベンゼン、1, 4-ジクロロベンゼン、1, 2, 3-トリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 2, 5-トリクロロベンゼンが好ましく、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 3-ジクロロベンゼン、1, 4-ジクロロベンゼンがさらに好ましい。これらのハロゲン化芳香族炭化水素は単独で使用してもよいし、複数を任意の割合で組み合わせて使用してもよい。

- [0050] ここでの反応溶媒の使用量は、塩素化リン1重量部に対して、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは1～20重量部である。反応溶媒の使用量が0.1重量部未満の場合には、反応系内の原料濃度が高くなり、攪拌効率が低下するため環状多量体や鎖状体の生成量が増加する場合がある。反応溶媒の使用量が100重量部を越える場合には、用役費の増大や設備の巨大化等を招く場合がある。
- [0051] 構成(III)において、第1段目反応は、触媒の存在下で行われる。触媒として使用される化合物は、金属酸化物あるいは金属塩化物であり、金属の種類としては、例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどが挙げられる。これらの中でMg、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、Er、Ybが好ましい。さらに、これらの中で酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化コバルト、酸化銅、塩化亜鉛、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化コバルト、塩化銅、塩化亜鉛が好ましい。酸化亜鉛、塩化亜鉛が特に好ましい。これらの触媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、複数を任意の割合で組み合わせて用いてもよい。
- [0052] 触媒の使用量は、塩素化リン1モルに対して、好ましくは 10^{-5} ～1モル、より好ましくは 10^{-3} ～ 10^{-1} モルである。触媒の使用量が 10^{-5} モル未満の場合には、反応が完結しないか、反応完結までに長時間が必要となる。1モルより多い場合には、収率の向上が無く、触媒の使用量を増やす効果が得られないことがある。
- [0053] 構成(III)における第1段目反応においては上記金属酸化物あるいは金属塩化物以外に従来から使用されている触媒を使用することができる。例えば、ZnS等の金属硫化物、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等の金属水酸化物、 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Zn}[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COO}]_2$ 等の有機カルボン酸金属塩、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ などのパーフルオロアルカンスルホン酸金属塩、スメクタイト、カオリン、マイカ、タルク、ウォラストナイト等の層状シリケート等が挙げられる。
- [0054] さらに上記触媒に加えて、従来から知られている方法として、ピリジン及び／またはキノリン及び／またはこれらの誘導体を併用することができる。ピリジン誘導体として

は、2-ヒドロキシピリジン、3-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン、2, 6-ジヒドロキシピリジン、3-ヒドロキシ-6-メチルピリジン、2-クロロピリジン、3-クロロピリジン、2, 6-ジクロロピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、ルチジン、メチルエチルピリジン等が挙げられ、キノリン誘導体としては、2-メチルキノリン、3-メチルキノリン、4-メチルキノリン、5-メチルキノリン、6-メチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、2-クロロキノリン、3-クロロキノリン、4-クロロキノリン、5-クロロキノリン、6-クロロキノリン、2, 3-ジクロロキノリン、2-メチル-4-ブロモキノリン、3-クロロイソキノリン、8-クロロイソキノリン等が挙げられる。これらを単独で使用してもよいし、複数を任意の割合で組み合わせて用いてもよい。これらのピリジン及び／またはキノリン及び／またはこれらの誘導体の使用量には制限はないが、塩素化リン1モルに対して、好ましくは 10^{-2} 〜1モルである。

[0055] 構成(III)における第1段目反応においては、ホスホニトリルジクロライドを収率良く製造するためには、反応系内の水分量を制御することが好ましい。反応系内の水分量は、塩素化リン1モルに対して、 5×10^{-3} モル以下が好ましく、より好ましく 1×10^{-3} モル以下である。ここで言う第1段目反応の反応系内の水分量とは、反応を開始するにあたり、反応溶液中に含有される水分量のことを言い、原料、触媒、溶媒、反応に不活性なガスに含有される水分、反応装置内部に付着した水分等の総量を指している。

[0056] 反応系内の水分量を制御するための方法には特に制限はない。例えば、溶媒中の水分を除去する場合には、溶媒に対して不活性な脱水剤、例えば、モレキュラーシーブ、水素化カルシウム、金属ナトリウム、五酸化ニリン、塩化カルシウム等を使用して脱水し、さらに必要な場合には蒸留を行う。塩化アンモニウムに吸着した水分を除去する場合には、熱風乾燥機や真空乾燥機を用いて、常圧下または減圧下、50〜150℃で乾燥する方法が挙げられる。反応装置内に付着した水分を除去する場合には、反応装置内部を常圧下または減圧下で加熱する方法、常温下または加熱下で乾燥気体を流通させる方法等が挙げられる。なお、第1段目反応は、乾燥した窒素やアルゴン等の反応に不活性な雰囲気を実施することが好ましい。

[0057] 構成(III)において第1段目反応で使用される塩化アンモニウムは、市販品をそのま

ま使用してもよいし、市販品を細かく粉砕してもよいし、反応系内で塩化水素とアンモニアとの反応により生成する塩化アンモニウムを使用してもよい。但し、ホスホニトリルジクロライドを収率良く製造するためには塩化アンモニウムは粒径の細かいものを使用することが好ましく、塩化アンモニウムの平均粒径は $10\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2.5\ \mu\text{m}$ 以下である。塩化アンモニウムの粉砕方法には制限はなく、例えば、ボールミル、攪拌ミル、ローラーミル、ジェットミル等を使用できる。

- [0058] 塩化アンモニウムは吸湿性を有するため、微粉砕するにつれて吸湿性が特に顕著となり、微粉砕が困難となったり、粉砕を行っても、再び粒子が凝集し、微粉砕の効果が得られなくなる。したがって、粉砕は、水分を含まない乾燥雰囲気下で行うことが好ましく、粉砕後も乾燥雰囲気下で保存することが好ましい。塩化アンモニウムは粉砕前に十分乾燥することが粉砕性の点から好ましい。乾燥方法には制限はないが、例えば、熱風乾燥機や真空乾燥機を用いて、 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ で1～5時間程度乾燥する方法が挙げられる。このようにして乾燥雰囲気下で微粉砕された塩化アンモニウムは、そのまま反応系内に供給することが好ましい。

塩化アンモニウムの使用量は、塩素化リンに対して過剰量であることが好ましく、塩素化リン1モルに対して、 $1.0\sim 2.0$ モルが好ましく、より好ましくは $1.05\sim 1.5$ モルである。

- [0059] 構成(III)における第1段目反応で使用される塩素化リンとしては、五塩化リンをそのまま使用してもよいし、反応前または反応系内で三塩化リンと塩素、白リンと塩素、または黄リンと塩素を作用させて得られる塩素化リン等を用いてもよい。これらの中で、五塩化リン、および三塩化リンと塩素を作用させて得られる塩素化リンが好ましい。
- [0060] 構成(III)における第1段目反応は、上記の反応条件を満たしていれば特に制限は無く、従来から知られている種々の方法により行うことが可能である。例えば、ハロゲン化芳香族炭化水素溶媒に塩化アンモニウムと触媒を仕込み、加熱、攪拌しながら、これに五塩化リンのハロゲン化芳香族炭化水素溶液を滴下する方法、反応溶媒に塩化アンモニウムと触媒を仕込み、加熱、攪拌しながら、これに三塩化リンと塩素、または白リンと塩素を供給する方法等があげられる。

- [0061] 構成(III)における第1段目反応の反応温度には特に制限はないが、好ましくは 10

0〜200℃の範囲、より好ましくは120〜180℃である。反応温度が100℃未満の場合には、反応が進行しないか反応完結までに長時間を有することがある。また、200℃を越えると、塩素化リンの昇華が増加し、ホスホニトリルジクロライドオリゴマーの収率が低下することがある。

- [0062] 構成(III)における第1段目反応では、発生した塩化水素ガスを反応系から除去することを目的として、窒素等の不活性ガスを流通してもよいし、真空ポンプやアスピレータで系内を減圧にしてもよい。

第1段目反応の進行は、塩素化リンと塩化アンモニウムとの反応により生成する塩化水素ガスの発生量をモニターすることにより確認することができる。反応の終了は、塩化水素ガスが発生しなくなったときとしてもよく、さらに反応を完結させるために攪拌を継続し熟成させてもよい。

- [0063] 次に構成(III)における第2段目反応について説明する。

第2段目反応、すなわち、ホスホニトリルジクロライドとフェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物との反応は、第1段目反応により製造されたホスホニトリルジクロライドを第1段目反応の反応スラリーから単離することなく、フェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物を反応させることにより実施される。

- [0064] 構成(III)においては、第1段目反応により製造されたホスホニトリルジクロライドを第1段目反応スラリーから単離、精製しない。

第1段目反応終了後において、単に、

[1] 反応スラリーを加温下、または常温下、冷却下でろ過、遠心分離、デカンテーションなどの固体と液体を分離する操作、

[2] 反応スラリーから溶媒を留去して、濃縮または乾固する操作

は、ここで言うところのホスホニトリルジクロライドの単離、精製の範疇には入らないものとする。

- [0065] 構成(III)における第2段目反応において使用される、ホスホニトリルジクロライドを主成分とする第1段目反応の反応混合物は、第1段目反応で使用される第1段目反応用触媒由来の金属を、ホスホニトリルジクロライド1モルに対して、 1×10^{-6} モル以上、好ましくは 1×10^{-5} モル以上、さらに好ましくは 1×10^{-4} モル以上含有することが

好ましい。第1段目反应用触媒由来の金属が 1×10^{-6} モルよりも少ない場合には、第2段目反応において反応が完結するまでに長時間を要するため好ましくない。さらにホスホニトリルジクロライドは環状であっても、鎖状であっても良く、その組成すなわち、前記一般式(2)中で $m=3$ である環状3量体、 $m=4$ である環状4量体、 $m \geq 5$ の環状多量体および鎖状体の比率には特に制限はなく、各成分を任意の割合で含有した混合物を用いることができる。

[0066] 構成(III)における第2段目反応で使用される溶媒は、トルエン、エチルベンゼン、1, 2-キシレン、1, 3-キシレン、1, 4-キシレン、1-メチル-2-エチルベンゼン、1-メチル-3-エチルベンゼン、1-メチル-4-エチルベンゼン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ベンゼン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリルモノクロロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 3-ジクロロベンゼン、1, 4-ジクロロベンゼン、1, 2, 3-トリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 2, 5-トリクロロベンゼンが好ましい。第1段目反応と連続して反応を実施するための操作の容易性を考慮すると、モノクロロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 3-ジクロロベンゼン、1, 4-ジクロロベンゼン、1, 2, 3-トリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 2, 5-トリクロロベンゼンがさらに好ましい。フェノキシ化またはアルコキシ化反応完結までの時間短縮の点から、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 3-ジクロロベンゼン、1, 4-ジクロロベンゼンが特に好ましい。

[0067] 反応溶媒の使用量は、前述の第1段目反応終了後の反応液との合計量がホスホニトリルジクロライド1重量部に対して、好ましくは0.1〜100重量部であり、より好ましくは1〜20重量部である。反応溶媒の使用量が0.1重量部より少ない場合には、反応系内の原料濃度が高くなり、反応液が粘調となり、効率的な攪拌が困難となるため、反応性が低下し好ましくなく、100重量部より多い場合には、用役費の増大や設備の巨大化など経済的に好ましくない。

[0068] また構成(III)において使用される、前記一般式(13)または(14)で示されるフェノール系化合物、一般式(15)で示されるアルコール系化合物は、上述の構成(I)及び(II)と同様のものが使用できる。

[0069] 構成(I)及び(II)と同様にホスホニトリルジクロライドとフェノール系化合物及び／ま

たはアルコール系化合物を反応させてホスホニトリル酸エステルを製造する際の反応性の点から、アルカリ金属アリーラートあるいはアルカリ金属アルコラートを使用することが好ましい。それらは構成 (I) 及び (II) と同様の操作で調製することができる。

[0070] 構成 (I) ー (III) の第2段目反応においては、反応系内に存在する水分量を制御することが好ましい。許容される反応系内の水分量は、ホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.2モル以下、好ましくは0.1モル以下、さらに好ましくは0.05モル以下である。反応系内の水分量がホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.2モルより少ない場合には、水と反応溶媒との共沸により反応温度が低下しないため、反応性が低下することがなく、ホスホニトリルジクロライドの加水分解が抑えられ、その結果モノヒドロキシ体の生成が抑制される。

[0071] ここで言う反応系内の水分量とは、ホスホニトリルジクロライドとフェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物を反応させるに際し、反応液中に含有される水分量のことを言い、原料および触媒、溶媒、反応に不活性なガスに含有される水分、反応装置内部に付着した水分の総量を指している。さらにここで言う反応系内の水分量には、アルコキシ化反応あるいはアリールオキシ化反応を開始するにあたり、アルコール類やフェノール類をアルカリ金属水酸化物と反応させてアルカリ金属アルコラートやアルカリ金属アリーラートを調製する際に生成する水も含まれている。本発明においては、アルカリ金属アルコラートやアルカリ金属アリーラートを調製する際に生成する水分の除去が特に重要である。生成する水は反応溶媒との共沸などにより反応系外へ除去され、反応系内に残存する水分量を制御することが好ましい。

[0072] 構成 (I) ー (III) におけるホスホニトリルジクロライドとフェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物との第2段目反応は従来から知られている種々の方法により実施することが可能である。例えば、反応溶媒にフェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物を溶解または分散させた液に、反応溶媒にホスホニトリルジクロライドを溶解した液を添加して反応させることができる。反応溶媒中でアルカリ金属水酸化物とフェノール系化合物及び／またはアルコール系化合物とを作用させて、共沸脱水により水を除去してアルカリ金属アリーラート及び／またはアルカリ金属アルコラートの反応溶媒スラリーを調製し、次いでそこへホスホニトリルジクロライドを反応溶媒

に溶解した液を滴下して反応させても良い。また、予め調製したアルカリ金属アリーラート及び／またはアルカリ金属アルコラートを反応溶媒に懸濁させ、ホスホニトリルジクロライドを反応溶媒に溶解した液を滴下して反応させても良い。あるいはホスホニトリルジクロライドを反応溶媒に溶解した液に前記スラリーを滴下しても反応させることができる。

[0073] 第2段目反応の反応温度は特に制限されないが、好ましくは50〜200℃の範囲であり、さらに好ましくは120〜185℃である。反応温度が50℃よりも低い場合には、反応が進行しないか反応完結までに長時間を要するため好ましくない。また、200℃より高い場合には、加水分解が顕著となったり、昇華が起こり好ましくない。

[0074] 本発明のホスホニトリル酸エステルの製造方法において使用されるフェノール系化合物は空気中の酸素によって酸化され、着色成分を生成する場合がある。よって第2段目反応は窒素、アルゴンなどの不活性雰囲気あるいは気流下で行うことが好ましい。

[0075] 本発明においては反応終了後、生成したホスホニトリル酸エステルを回収する方法には特に制限はなく、用途に応じて洗浄や精製を実施する。例えば、反応液を蒸留水などで洗浄して、反応時に生成した塩を除去した後、反応溶媒を留去してホスホニトリル酸エステルを回収することができる。または、反応液をアルカリ水で洗浄するか減圧蒸留するなどして過剰のフェノール系化合物、アルコール系化合物を除いた後、水洗してホスホニトリル酸エステルを回収しても良い。さらには回収した反応生成物を適当な溶媒から再結晶により精製することができる。さらに再結晶精製する際の溶媒を選択することにより所望の組成のホスホニトリル酸エステルを得ることができる。

[0076] (実施例1〜18、比較例1〜10)

以下に実施例及び比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

[0077] 実施例、比較例において、環状クロロホスファゼンオリゴマーの組成は、GPC測定により内部標準法により決定した。GPC分析結果において、環状オリゴマーの組成比の合計が100%に満たない場合には、不足分は、未反応の塩素化リン由来の成分または線状体である。またアリールオキシ化及び／またはアルコキシ化反応の終

点は高速液体クロマトグラフィー(以下、HPLCと略称する。)から判定した。ホスホニトリル酸エステル組成すなわちアリールオキシ化及び／またはアルコキシ化完結生成物、モノクロロ体、モノヒドロキシ体の比率は³¹P-NMRから得られたピーク面積の比率から決定した。

[0078] 各物性の測定条件と反応原料の調製方法について以下に述べる。

<GPC測定条件>

装置:東ソー社製HLC-8220 GPC

カラム:東ソー社製TSKgel Super 1000 ×2本

TSKgel Super 2000 ×2本

TSKgel Super 3000 ×1本

TSKguard column SuperH-L

カラム温度:40℃

溶離液:クロロホルム

溶離液流量:0.5ml/min

内部標準:トルエン

[0079] <HPLC測定条件>

装置:東ソー社製HPLC 8020

カラム:Waters Symmetry300 C18 5μm 4.9×150mm ×2本

検出波長:254nm

カラム温度:40℃

溶離液:アセトニトリル/水=80/20

溶離液流量:1.0ml/min

実施例および比較例に使用される溶媒は、市販特級品(和光純薬製)を、五酸化ニリンおよびモレキュラーシーブで乾燥後、蒸留して使用した。反応系内の水分量は気化装置付きカールフィッシャー水分分析計を用いて測定した。

[0080] <水分量測定>

装置:三菱化成工業(株)社製微量水分測定装置CA-100型(水分気化装置:三菱化学(株)社製VA-100型)

測定方法:水分気化-電量滴定法(試料ボートにサンプルを仕込み、120℃で加熱したVA-100内に投入、300ml/分の窒素気流にて気化した水分を滴定セルに導入して水分量を測定した。)

試薬:アクアミクロンAX/CXU(三菱化成工業(株)社製)

パラメータ:End Sense 0.1、Delay(VA) 2

[0081] <ホスホニトリル酸エステルの収率>

本発明における実施例及び比較例のホスホニトリル酸エステルの収率とは、原料であるホスホニトリルジクロライドを基準としたホスホニトリル酸エステルの収率として定義され、より具体的には、(反応後に回収したホスホニトリル酸エステルのモル数)/(反応前に投入したホスホニトリルジクロライドのモル数)×100から算出される。ホスホニトリル酸エステルの収率が98%以上の場合に回収率が良好であると判断される。

[0082] <ホスホニトリルジクロライドの合成>

攪拌装置、冷却管、滴下ロートおよび温度計を備えた1000mlの4つ口フラスコに、平均粒径 $2.1\mu\text{m}$ の塩化アンモニウム38.6g(0.72mol)、触媒としての酸化亜鉛0.82g(10mmol)、および α -ジクロロベンゼン340gを仕込み、窒素気流とした。反応溶液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところ、五塩化リン1モルに対して、 2.5×10^{-4} モルであった。

その後、油浴温度177℃で加熱しながら、五塩化リン125g(0.6mol)を α -ジクロロベンゼン340gに溶解した溶液を105℃に加熱した滴下ロートを用いて、反応系内に241分間かけて滴下した。このときの五塩化リンの反応系内への供給速度は塩化アンモニウム1モルに対して0.15モル/hrであった。

滴下終了後、2時間反応を継続した。反応中、反応系内の水分量は、五塩化リン1モルに対して、 2.5×10^{-4} モルを上回ることにはなかった。反応終了後、未反応塩化アンモニウム及び触媒を含んだ不溶成分(固体成分1)をろ別除去し、反応溶媒を減圧留去・濃縮した。溶媒を留去して濃縮した微淡黄色粘調液体に石油エーテル1000gを添加し、不溶成分(固体成分2)をろ別除去した。回収したろ液から溶媒を減圧留去・乾燥し、微淡黄色固体69.2g(五塩化リンに対して収率99.5%)を得た。反応生成物の組成はGPC測定から、環状3量体:85.4%、環状4量体:12.3%、>環

状5量体:2.3%であった。実施例12〜15では、固体成分1をろ過残さと称する。

[0083] <ホスホニトリルジクロライドの再結晶精製>

上記の<ホスホニトリルジクロライドの合成>の項で合成したホスホニトリルジクロライド30g及びトルエン200mlを500mlナス型フラスコに投入し、油浴温度110℃で還流して溶解させた。室温までゆっくりと放冷後、−10℃で4時間静置した。析出した結晶をろ過し、結晶を−10℃に冷却したトルエン50mlで洗浄した。結晶を60℃の真空乾燥機で乾燥させた。回収した結晶は21.8g(収率72.7%)であった。回収した結晶の組成はGPC測定から、3量体:99.5%、4量体:0.5%であった。

[0084] <(NH)₄₃ZnCl₅の調製>

塩化亜鉛5.0g(0.037mol)と塩化アンモニウム5.9g(0.110mol)を50mlナス型フラスコに投入し、蒸留水50mlを添加した。オイルバス中110℃で1時間加熱還流を行った。室温まで放冷後、ロータリーエバポレーターで水を除去し、110℃真空乾燥機で5時間乾燥した。その結果、白色粉末10.7gを得た。

[0085] <(NH)₄MgCl₃の調製>

塩化マグネシウム5.0g(0.052mol)と塩化アンモニウム2.8g(0.052mol)を50mlナス型フラスコに投入し、蒸留水50mlを添加した。オイルバス中110℃で1時間加熱還流を行った。室温まで放冷後、ロータリーエバポレーターで水を除去し、110℃真空乾燥機で5時間乾燥した。その結果、白色粉末7.5gを得た。

[0086] <(NH)₄₂CoCl₄の調製>

塩化コバルト6.8g(0.052mol)と塩化アンモニウム5.6g(0.104mol)を50mlナス型フラスコに投入し、蒸留水50mlを添加した。オイルバス中110℃で1時間加熱還流を行った。室温まで放冷後、ロータリーエバポレーターで水を除去し、110℃真空乾燥機で5時間乾燥した。その結果、白色粉末12.3gを得た。

[0087] <(NH)₄₂CuCl₄の調製>

塩化銅7.0g(0.052mol)と塩化アンモニウム5.6g(0.104mol)を50mlナス型フラスコに投入し、蒸留水50mlを添加した。オイルバス中110℃で1時間加熱還流を行った。室温まで放冷後、ロータリーエバポレーターで水を除去し、110℃真空乾燥機で5時間乾燥した。その結果、白色粉末12.5gを得た。

[0088] [実施例1]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g(0.075mol)、キシレン20gを投入し、窒素気流下、油浴温度150℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、調製した $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ 0.015g(0.05mmol)を添加し、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63g(0.031mol)をキシレン20gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.010モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が還流状態となってから2時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.07g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.7%)が得られた。 ^{31}P -NMR測定結果を表1に示す。

[0089] [実施例2]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g(0.075mol)、モノクロロベンゼン25gを投入し、窒素気流下、油浴温度140℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、調製した $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ 0.015g(0.05mmol)を添加し、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63g(0.031mol)をモノクロロベンゼン25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.012モルであった。その後、油浴温度140℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が還流状態となってから2.5時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.05g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.4%)が得られた。 ^{31}P -NMR測定結果を表1に示す。

[0090] [実施例3]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g (0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g (0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、調製した $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ 0.015g (0.05mmol)を添加し、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63g (0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン 25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.015モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140℃となってから1.5時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.06g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.5%)が得られた。 ^{31}P -NMR測定結果を表1に示す。

[0091] [実施例4]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g (0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g (0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、調製した NH_4MgCl_3 0.007g (0.05mmol)を添加し、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63g (0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン 25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.014モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140℃となってから1.5時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.03g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.2%)が得られた。 ^{31}P -NMR測定結果を表1に示す。

[0092] [実施例5]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g(0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、 ZnCl_2 0.007g(0.05mmol)を添加し、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63g(0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン 25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.017モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140℃となってから2.0時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.06g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.6%)が得られた。 ^{31}P -NMR測定結果を表1に示す。

[0093] [実施例6]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g(0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、 MgCl_2 0.005g(0.05mmol)を添加し、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63g(0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン 25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.019モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140℃となってから2.0時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.03g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.1%)が得られた。 ^{31}P -NMR測定結果を表1に示す。

[0094] [実施例7]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g (0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g (0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、 $\text{CoCl}_2 \cdot 0.007\text{g}$ (0.05mmol)を添加し、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63g (0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン 25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.018モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140℃となってから2.0時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.04g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.3%)が得られた。 ^{31}P -NMR測定結果を表1に示す。

[0095] [実施例8]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g (0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g (0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、調製した $(\text{NH}_4)_2\text{CoCl}_4 \cdot 0.012\text{g}$ (0.05mmol)を添加し、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63g (0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン 25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.016モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140℃となってから1.5時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.07g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.7%)が得られた。 ^{31}P -NMR測定結果を表1に示す。

[0096] [実施例9]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g(0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、CuCl 0.005g(0.05mmol)を添加し、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63g(0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン 25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.012モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140℃となってから2.0時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.03g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.2%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表1に示す。

[0097] [実施例10]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g(0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、調製した $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ 0.012g(0.05mmol)を添加し、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63g(0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン 25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.013モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140℃となってから1.5時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.05g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.4%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表1に示す。

[0098] [実施例11]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g (0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g (0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、調製した $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ 0.015g (0.05mmol)を添加し、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63g (0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン 25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.014モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140℃となってから1.5時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.05g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.4%)が得られた。 ^{31}P -NMR測定結果を表1に示す。

[0099] [実施例12]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g (0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g (0.075mol)、キシレン20gを投入し、窒素気流下、油浴温度150℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、上記の<ホスホニトリルジクロライドの合成>の項から得られたろ過残渣5.00mgを添加し、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63g (0.031mol)をキシレン20gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.009モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140℃となってから2.5時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.02g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.1%)が得られた。 ^{31}P -NMR測定結果を表1に示す。

[0100] [実施例13]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g (0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g (0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、上記の<ホスホニトリルジクロライドの合成>の項から得られたろ過残渣5.00mgを添加し、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63g (0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン 25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.010モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140℃となってから1.5時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.04g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.3%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表1に示す。

[0101] [実施例14]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール7.05g (0.075mol)、水酸化ナトリウム3.00g (0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、上記の<ホスホニトリルジクロライドの合成>の項から得られたろ過残渣5.00mgを添加し、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド3.63g (0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.021モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140℃となってから2.5時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.12g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.1%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表1に示す。

[0102] [実施例15]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g(0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、上記の<ホスホニトリルジクロライドの合成>の項から得られたろ過残渣5.00mgを添加し、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63g(0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン 25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.013モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140℃となつてから1.5時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.05g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.5%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表1に示す。

[0103] [実施例16]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g(0.075mol)、無水塩化アルミニウム 0.17g(1.27mmol)、1,2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、氷冷攪拌しながら再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63g(0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン 25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.008モルであった。その後、油浴温度170℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が160℃となつてから5時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.02g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.0%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表1に示す。

[0104] [実施例17]

<第1段目反応>

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた100mlの4つ口フラスコに、平均粒径 $2.1\mu\text{m}$ の塩化アンモニウム 1.93g(0.036mol)、酸化亜鉛 0.041g(0.5mmol)、1,2-ジクロロベンゼン 17gを仕込み、窒素気流とした。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところ五塩化リン1モルに対して 3.2×10^{-4} モルであった。その後、油浴温度 177°C で加熱しながら、五塩化リン 6.25g(0.03mol)を1,2-ジクロロベンゼン 17gに溶解した溶液を 105°C に加熱した滴下ロートを用いて反応系内に滴下した。滴下終了後2時間反応を行った。反応中、反応系内の水分量は、五塩化リン1モルに対して 3.2×10^{-4} モルを上回ることはなかった。反応溶液はろ過することなく、第2段目反応に使用した。

[0105] <第2段目反応>

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g(0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、油浴温度 190°C で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、第1段目反応液を15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.015モルであった。その後、油浴温度 150°C で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内の温度が 140°C に到達してから1.5時間後に反応を終了した。反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物6.77g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.4%)が得られた。 ^{31}P -NMR測定結果及を表1に示す。

[0106] [実施例18]

<第1段目反応>

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた100mlの4つ口フラスコに、平均粒径 $2.1\mu\text{m}$ の塩化アンモニウム 1.93g(0.036mol)、酸化亜鉛 0.041g(0.5mmol)、1,2-ジクロロベンゼン 17gを仕込み、窒素気流とした。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところ五塩化リン1モルに対して 2.5×1

0^{-4} モルであった。その後、油浴温度177°Cで加熱しながら、五塩化リン 6.25g (0.03mol)を1, 2-ジクロロベンゼン 17gに溶解した溶液を105°Cに加熱した滴下ロートを用いて反応系内に滴下した。滴下終了後2時間反応を行った。反応中、反応系内の水分量は、五塩化リン1モルに対して 2.5×10^{-4} モルを上回ることにはなかった。反応終了後、室温まで放冷して、未反応の塩化アンモニウムを減圧ろ過により除去した。ろ液中に含有される亜鉛量はホスホニトリルジクロライド1モルに対して、 2.4×10^{-4} モルであった。

[0107] <第2段目反応>

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g (0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g (0.075mol)、1, 2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190°Cで共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、第1段目反応液を15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.021モルであった。その後、油浴温度150°Cで加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140°Cとなってから2.0時間後に反応を終了した。反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物6.80g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率98.2%)が得られた。 ^{31}P -NMR測定結果を表1に示す。

[0108] [比較例1]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g (0.075mol)、1, 2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、氷冷攪拌しながら再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 3.63g (0.031mol)を1, 2-ジクロロベンゼン 25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.012モルであった。その後、油浴温度170°Cで加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内の温度が160°Cとなってから12時間後に反応を終了したが、HPLC測定結果によれば、モノクロロ体が残存していた。反応溶液を10%水

酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物6.59g(クロロホスファゼンから換算した収率92.1%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表2に示す。

[0109] [比較例2]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g(0.075mol)、1,2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、上記の<ホスホニトリルジクロライドの合成>の項から得られたホスホニトリルジクロライド 3.63g(0.031mol)を1,2-ジクロロベンゼン 25gに溶解したものを15分間かけて滴下した。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.017モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が140℃となってから5時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物7.11g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率97.9%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表2に示す。

[0110] [比較例3]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計、ディーンスタークトラップを備えた100mlの4つ口フラスコに、フェノール 5.11g(0.054mol)、水酸化カリウム 3.00g(0.054mol)、キシレン 15gを投入し、窒素気流下、油浴温度150℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、攪拌しながら、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 2.50g(0.022mol)をキシレン 15gに溶解したものを10分間で滴下した。反応溶液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.021モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱還流を行った。このとき反応系内の温度は141℃であった。反応はHPLCにより追跡し、還流開始から12時間後に反応を終了したが、HPLC測定結

果によれば、モノクロロ体が残存していた。反応溶液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物4.76g(クロロホスファゼンから換算した収率95.2%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表2に示す。

[0111] [比較例4]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計、ディーンスタークトラップを備えた100mlの4つ口フラスコに、フェノール 5.11g(0.054mol)、水酸化カリウム 3.00g(0.054mol)、モノクロロベンゼン 18gを投入し、窒素気流下、油浴温度150℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、攪拌しながら、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 2.50g(0.022mol)をモノクロロベンゼン 15gに溶解したものを10分間で滴下した。反応溶液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.016モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱還流を行った。このとき反応系内の温度は131℃であった。反応はHPLCにより追跡し、還流開始から12時間後に反応を終了したが、HPLC測定結果によれば、モノクロロ体が残存していた。反応終了後、反応溶液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄したが、全般的に油水分離は不良であった。その後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物4.72g(クロロホスファゼンから換算した収率94.4%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表2に示す。

[0112] [比較例5]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計、ディーンスタークトラップを備えた100mlの4つ口フラスコに、フェノール 5.11g(0.054mol)、水酸化カリウム 3.00g(0.054mol)、1,2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、攪拌しながら、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 2.50g(0.022mol)を1,2-ジクロロベンゼン 10gに溶解したものを10分間で滴下した。反応溶液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.252モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱攪拌を行った。反応はHPLCによ

り追跡し、反応系内が140℃となつてから12時間後に反応を終了したが、HPLC測定結果によれば、モノクロロ体が残存していた。反応終了後、反応溶液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄したが、全般的に油水分離は不良であつた。その後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物4.74g(クロロホスファゼンから換算した収率94.8%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表2に示す。

[0113] [比較例6]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた100mlの4つ口フラスコに、フェノール 5.11g(0.054mol)、塩化亜鉛0.26g(1.9mmol)及びジメチルホルムアミド 25gを投入し、窒素気流下、攪拌しながら、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 2.50g(0.022mol)をジメチルホルムアミド 15gに溶解したものを10分間で滴下した。反応溶液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.018モルであつた。その後、油浴温度80℃で加熱攪拌を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が80℃となつてから8時間後に反応を終了した。反応終了後、反応液をろ過し、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物4.92g(クロロホスファゼンから換算した収率98.4%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表2に示す。

[0114] [比較例7]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計、ディーンスタークトラップを備えた100mlの4つ口フラスコに、窒素気流下、金属ナトリウム 1.25g(0.054mol)及びn-ヘプタン 25gを投入し、油浴温度120℃で金属ナトリウムを溶解した。続いてn-ヘプタン 25gに溶解したフェノール 5.11g(0.054mol)を10分間で投入し、副生する水素ガスを除去しつつ、ナトリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、攪拌しながら、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 2.50g(0.022mol)を 1,2-ジクロロベンゼン 15gに溶解したものを10分間で滴下した。反応溶液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.052モルであつた。その後、油浴温度150℃で加熱攪拌を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が還流状態となつてから12時間後に反応を終了したが、HP

LC測定結果によれば、モノクロロ体が残存していた。反応終了後、反応溶液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応溶液を蒸留水50mlで洗浄したが、全般的に油水分離は不良であった。その後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物4.66g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率93.2%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表2に示す。

[0115] [比較例8]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた100mlの4つ口フラスコに、フェノール 5.11g(0.054mol)、水酸化カリウム 3.00g(0.054mol)、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド 1.05g(3.25×10^{-3} mol)及び蒸留水12gを投入し、窒素気流下、攪拌しながら、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 2.50g(0.022 mol)を1,2-ジクロロベンゼン 15gに溶解したものを10分間で滴下した。その後、油浴温度150℃で加熱攪拌を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内が還流状態となってから12時間後に反応を終了したが、HPLC測定結果によれば、モノクロロ体が残存していた。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応液を蒸留水50mlで洗浄したが、全般的に油水分離は不良であった。その後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物3.40g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率67.9%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表2に示す。

[0116] [比較例9]

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた100mlの4つ口フラスコに、フェノール 5.11g(0.054mol)、トリエチルアミン 8.22g(0.081mol)および4-トリメチルアミノピリジン 0.35g(0.003mol)を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら、氷冷下、再結晶精製したホスホニトリルジクロライド 2.50g(0.022mol)を1,2-ジクロロベンゼン 15gに溶解したものを20分間で滴下した。その後、水浴中で反応系内温度30℃で攪拌を行った。反応はHPLCにより追跡し、還流開始から12時間後に反応を終了したが、HPLC測定結果によれば、モノクロロ体が残存していた。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応液を蒸留水50mlで洗浄したが、全般的に油水分離は不良であった。そ

の後、反応溶媒を減圧留去した。その結果、反応生成物4.69g(ホスホニトリルジクロライドから換算した収率93.8%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表2に示す。

[0117] [比較例10]

<第1段目反応>

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた100mlの4つ口フラスコに、平均粒径2.1 μ mの塩化アンモニウム 1.93g(0.036mol)、酸化亜鉛 0.041g(0.5mmol)及び1,2-ジクロロベンゼン 17gを仕込み、窒素気流とした。反応液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところ五塩化リン1モルに対して 1.9×10^{-4} モルであった。その後、油浴温度177℃で加熱しながら、五塩化リン 6.25g(0.03mol)を1,2-ジクロロベンゼン 17gに溶解した溶液を105℃に加熱した滴下ロートを用いて反応系内に滴下した。滴下終了後2時間反応を行った。反応中、反応系内の水分量は、五塩化リン1モルに対して 2.5×10^{-4} モルを上回ることはなかった。反応終了後、室温まで放冷して、未反応の塩化アンモニウムを減圧ろ過により除去し、反応液を100ml分液ロートに投入した。蒸留水 50mlを添加し、室温で分液ロートを良く震とうして、しばらく静置し、油水分離した。ジクロロベンゼン相を分取後、硫酸マグネシウム添加し、30分間攪拌した。ろ過により硫酸マグネシウムを除去後、モレキュラーシーブ4A を添加した。一晩放置後、モレキュラーシーブをろ別除去した。ろ液中の亜鉛量はホスホニトリルジクロライド1モルに対して、 5.2×10^{-7} モルであった。

[0118] <第2段目反応>

攪拌装置、冷却管、滴下ロート、温度計を備えた200mlの4つ口フラスコに、フェノール 7.05g(0.075mol)、水酸化カリウム 4.20g(0.075mol)及び1,2-ジクロロベンゼン 25gを投入し、窒素気流下、油浴温度190℃で共沸脱水しつつカリウムフェノキサイドを調製した。室温まで放冷後、第1段目反応で合成したホスホニトリルジクロライドを含むジクロロベンゼン溶液を20分間かけて滴下した。反応溶液の一部をマイクロシリンジで採取し、水分量を測定したところホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.025モルであった。その後、油浴温度150℃で加熱を行った。反応はHPLCにより追跡し、反応系内の温度が140℃となってから5時間後に反応を終了し

た。反応終了後、反応液を10%水酸化カリウム水溶液50mlで2回洗浄後、希塩酸で中和した。さらに反応液を蒸留水50mlで洗浄した。その結果、反応生成物6.59g (ホスホニトリルジクロライドから換算した収率96.5%)が得られた。³¹P-NMR測定結果を表2に示す。

[0119] [表1]

実施例	溶媒	触媒	反応系内の 水分量 (mol) ¹⁾	収率 (%) ²⁾	反応 時間 (hrs)	生成物の組成比 (%) ³⁾	
						置換反応 完結体	モ/クロ体
1	ギリン	(NH ₄) ₃ ZnCl ₅	0.010	98.7	2.0	100.0	0.0
2	モ/クロベン	(NH ₄) ₃ ZnCl ₅	0.012	98.4	2.5	100.0	0.0
3	1,2-ジクロロベン	(NH ₄) ₃ ZnCl ₅	0.015	98.5	1.5	100.0	0.0
4	1,2-ジクロロベン	NH ₄ MgCl ₃	0.014	98.2	1.5	100.0	0.0
5	1,2-ジクロロベン	ZnCl ₂	0.017	98.6	2.0	100.0	0.0
6	1,2-ジクロロベン	MgCl ₂	0.019	98.1	2.0	100.0	0.0
7	1,2-ジクロロベン	CoCl ₂	0.018	98.3	2.0	100.0	0.0
8	1,2-ジクロロベン	(NH ₄) ₂ CoCl ₄	0.016	98.7	1.5	100.0	0.0
9	1,2-ジクロロベン	CuCl	0.012	98.2	2.0	100.0	0.0
10	1,2-ジクロロベン	(NH ₄) ₂ CuCl ₄	0.013	98.4	1.5	100.0	0.0
11	1,2-ジクロロベン	(NH ₄) ₃ ZnCl ₅	0.014	98.4	1.5	100.0	0.0
12	ギリン	ろ過残渣	0.009	98.1	2.5	100.0	0.0
13	1,2-ジクロロベン	ろ過残渣	0.010	98.3	1.5	100.0	0.0
14	1,2-ジクロロベン	ろ過残渣	0.013	98.5	1.5	100.0	0.0
15	1,2-ジクロロベン	ろ過残渣	0.021	98.1	2.5	100.0	0.0
16	1,2-ジクロロベン	AlCl ₃	0.008	98.0	5.0	100.0	0.0
17	1,2-ジクロロベン	連続反応 (ろ過なし)	0.015	98.4	1.5	100.0	0.0
18	1,2-ジクロロベン	連続反応 (ろ過あり)	0.021	98.2	2.0	100.0	0.0

1) ねんじろジクロライド 1 モルに対する水のモル数

2) ねんじろジクロライド から換算した収率

3) ³¹P-NMR のピーク面積の比率から算出した

(組成比が0.0%とはNMR測定ではピークが検出されなかったことを表わす)

[0120] [表2]

比較例	溶媒	触媒	反応系内の 水分量 (mol) ¹⁾	収率 (%) ²⁾	反応 時間 (hrs)	生成物の組成比 (%) ³⁾	
						置換反応 完結体	モノクロ体
1	1,2-ジクロロベンゼン	無添加	0.012	92.1	>12	91.3	8.7
2	1,2-ジクロロベンゼン	無添加	0.017	97.9	5	99.6	0.4
3	キシレン	無添加	0.021	95.2	>12	98.3	1.7
4	モノクロロベンゼン	無添加	0.016	94.4	>12	95.2	4.8
5	1,2-ジクロロベンゼン	無添加	0.252	94.8	>12	91.2	8.8
6	ジメチルホルムアミド	塩化亜鉛	0.018	98.4	8	99.7	0.3
7	1,2-ジクロロベンゼン / n-ヘプタン	無添加	0.052	93.2	>12	89.3	10.7
8	1,2-ジクロロベンゼン	テトラアチルアンモニウム ブROMIDE	測定せず	67.9	>12	58.8	41.2
9	1,2-ジクロロベンゼン	4-トリフルオロメチルピリジン / トリエチルアミン	0.018	93.8	>12	99.5	0.5
10	1,2-ジクロロベンゼン	連続反応 (水による処理)	0.025	97.4	5	99.5	0.5

1) 叔ホニトリルジクロライド 1 モルに対する水のモル数

2) 叔ホニトリルジクロライド から換算した収率

3) ³¹P-NMR のピーク面積の比率から算出した
(組成比が 0.0%とは NMR 測定ではピークが検出されなかったことを表わす)

[0121] 実施例(表1)と比較例(表2)との比較から明らかなように、本発明の触媒を使用し、かつ反応系内の水分量を制御した場合には、速やかに反応が完結し、モノクロ体を含まないホスホニトリル酸エステルが得られることが分かる。また第1段目反応液をそのまま第2段目反応に供した場合でも極めて速やかに反応が完結することがわか

る。一方、触媒を使用しない場合では、たとえ反応系内の水分量が低くても、反応完結に長時間を要し、モノクロロ体が含有されていることが分かる。さらに本発明の触媒を用いない場合には、たとえその他の触媒を使用した場合や第1段目反応液をそのまま使用した場合でも、反応性が低下して反応完結に長時間を要し、モノクロロ体が含有されていることが分かる。

[0122] (産業上の利用の可能性)

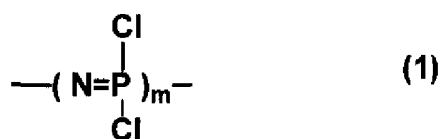
本発明のホスホニトリル酸エステルを製造する方法によれば、モノクロロ体の含有率が極めて少ないホスホニトリル酸エステルを極めて短時間で製造することが可能である。よって、反応時間の短縮及び用役費の削減が可能となり、より安価にホスホニトリル酸エステルを製造することが可能となる。従って、本発明により工業的に有用なホスホニトリル酸エステルを低モノクロロ体含有率で製造することが可能となり、ホスホニトリル酸エステルそのものの耐加水分解性、耐熱性が向上する。さらに樹脂組成物の物性低下が抑制されるため、ホスホニトリル酸エステルオリゴマーやホスホニトリル酸エステルポリマーの各種誘導体がプラスチックおよびその添加剤、ゴム、肥料、医薬など、より広範囲な用途へ使用されることが期待できる。

請求の範囲

[1] 反応溶媒存在下で、下記一般式(1)で表される環状及び／またはホスホニトリルジクロライドを、下記一般式(2)又は(3)で表わされるフェノール系化合物、及び下記一般式(4)で表わされるアルコール系化合物の中から選ばれる少なくとも一種と反応させて下記一般式(5)で表わされる環状及び／または鎖状であるホスホニトリル酸エステルを製造する方法であって、

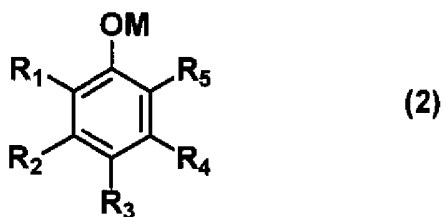
- (i) 反応溶媒として芳香族炭化水素及びハロゲン化炭化水素の中から選ばれる少なくとも一種を使用し、かつ
- (ii) 下記一般式(6)で表される化合物の少なくとも一種を触媒として使用する、
ホスホニトリル酸エステルの製造方法。

[化1]



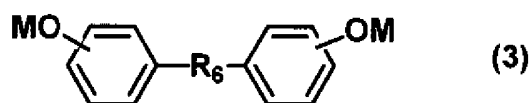
(式中、mは3以上の整数を表わす。)

[化2]



(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ は水素原子、OM基、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基及び炭素数6～10の芳香族炭化水素基のいずれかであり、また $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ の隣り合う基は環を形成しても良い。)

[化3]



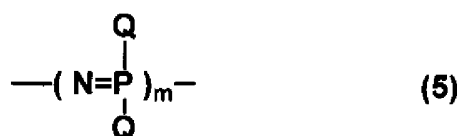
(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 R_6 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基である。)

[化4]



(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 R_7 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基である。)

[化5]



(式中、Qはアリールオキシ基またはアルコキシ基を表し、mは3以上の整数を表わす。)

[化6]



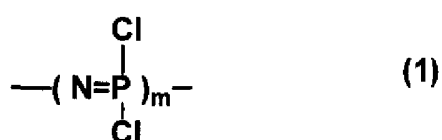
(式中、Aは長周期律表においてIIA、IIIA、IVA、VA、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB又はVIII族の元素であり、Xはハロゲン原子を表す。pは0～10の整数、qは1～10の整数、rは1～35の整数である。)

[2] 一般式(2)又は(3)で表わされるフェノール系化合物、及び一般式(4)で表わされるアルコール系化合物の中から選ばれる少なくとも一種として、フェノール系化合物及び／又はアルコール系化合物のアルカリ金属塩を使用する、請求項1記載の方法。

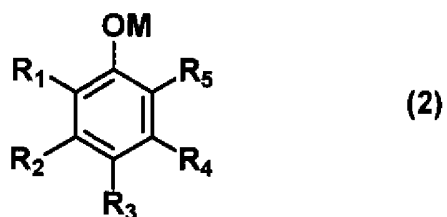
[3] 前記触媒が一般式(6)においてp=0である、請求項1又は2に記載の方法。

- [4] 前記触媒が一般式(6)において $p=1\sim 10$ である、請求項1又は2に記載の方法。
- [5] 前記触媒が一般式(6)において、AがMg、Al、Cr、Co、Cu又はZnである、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。
- [6] ホスホニトリル酸エステル製造に使用する反応溶媒がトルエン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンの中から選ばれる少なくとも一種である、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。
- [7] 反応系内の水分量が、ホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.2モル以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。
- [8] 反応溶媒存在下で、下記一般式(1)で表される環状及び／またはホスホニトリルジクロライドを、下記一般式(2)又は(3)で表わされるフェノール系化合物、及び下記一般式(4)で表わされるアルコール系化合物の中から選ばれる少なくとも一種と反応させて下記一般式(5)で表わされる環状及び／または鎖状であるホスホニトリル酸エステルを製造する方法であって、
 ホスホニトリルジクロライド製造から得られた反応スラリー中の固体成分を触媒として使用する、
 ホスホニトリル酸エステルの製造方法。

[化7]

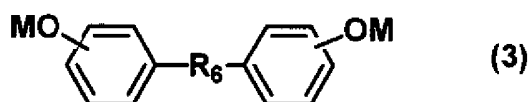
(式中、 m は3以上の整数を表わす。)

[化8]

(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 $\text{R}_1\sim\text{R}_5$ は水素原子、OM基、炭

素数1～10の脂肪族炭化水素基及び炭素数6～10の芳香族炭化水素基のいずれかであり、また R_1 ～ R_5 の隣り合う基は環を形成しても良い。)

[化9]



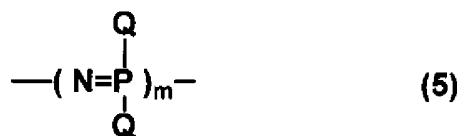
(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 R_6 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基である。)

[化10]



(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 R_7 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基である。)

[化11]



(式中、Qはアリールオキシ基またはアルコキシ基を表し、mは3以上の整数を表わす。)

- [9] 一般式(2)又は(3)で表わされるフェノール系化合物、及び一般式(4)で表わされるアルコール系化合物の中から選ばれる少なくとも一種として、フェノール系化合物及び／又はアルコール系化合物のアルカリ金属塩を使用する、請求項8記載の方法。

- [10] 前記固体成分が、ホスホニトリルジクロライドを製造する際、塩素化リンに対して過剰量の塩化アンモニウムを使用して、反応触媒存在下で、塩素化リンと塩化アンモニウムを反応させた後の反応スラリーに含有される成分である、請求項8または9に記載の方法。

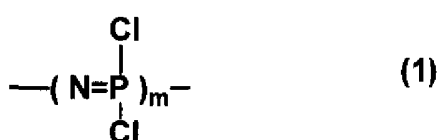
- [11] ホスホニトリル酸エステル製造に使用する反応溶媒がトルエン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンの中から選ばれる少なくとも一種である、請求項8～10のいずれか1項に記載の方法。
- [12] 反応系内の水分量が、ホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.2モル以下である、請求項8～11のいずれか1項に記載の方法。
- [13] 下記一般式(5)で表わされる環状及び／または鎖状であるホスホニトリル酸エステルの製造方法であって、

反応溶媒としてハロゲン化芳香族炭化水素を使用して、触媒の存在下で塩素化リンと塩化アンモニウムとを反応させて下記一般式(1)で表わされるホスホニトリルジクロライドを製造する第1段目反応、及び、

第1段目反応において製造されたホスホニトリルジクロライドを、該第1段目反応における反応スラリーから単離することなく、下記一般式(2)又は(3)で表わされるフェノール系化合物、及び下記一般式(4)で表わされるアルコール系化合物の中から選ばれる少なくとも一種と反応させて、一般式(5)で表わされる環状及び／または鎖状ホスホニトリル酸エステルを製造する第2段目反応からなる、

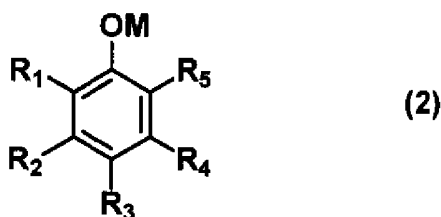
ホスホニトリル酸エステルの製造方法。

[化12]



(式中、mは3以上の整数を表わす。)

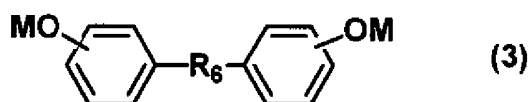
[化13]



(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ は水素原子、OM基、炭素

数1～10の脂肪族炭化水素基及び炭素数6～10の芳香族炭化水素基のいずれかであり、また R_1 ～ R_5 の隣り合う基は環を形成しても良い。)

[化14]



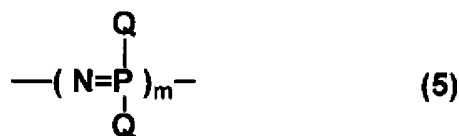
(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 R_6 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基である。)

[化15]



(式中、Mは水素原子またはアルカリ金属であり、 R_7 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基である。)

[化16]



(式中、Qはアリアルオキシ基またはアルコキシ基を表し、mは3以上の整数を表わす。)

[14] 一般式(2)又は(3)で表わされるフェノール系化合物、及び一般式(4)で表わされるアルコール系化合物の中から選ばれる少なくとも一種として、フェノール系化合物及び／又はアルコール系化合物のアルカリ金属塩を使用する、請求項13記載の方法。

[15] 前記第1段目反応に使用される触媒が金属酸化物及び金属塩化物の中から選ばれる少なくとも一種である、請求項13または14に記載の方法。

[16] 前記第1段目反応に使用される触媒が酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化コバルト、酸化銅、塩化亜鉛、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化

コバルト、塩化銅及び塩化亜鉛の中から選ばれる少なくとも一種である、請求項13～15のいずれか1項に記載の方法。

- [17] 前記ハロゲン化芳香族炭化水素がモノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン及びトリクロロベンゼンの中から選ばれる少なくとも一種である、請求項13～16のいずれか1項に記載の方法。
- [18] 前記第1段目反応における反応スラリーから固体成分を単離することなく前記第2段目反応を行う、請求項13～17のいずれか1項に記載の方法。
- [19] 前記第1段目反応において製造された、ホスホニトリルジクロライドを主成分とする反応混合物中に含有される触媒由来の金属が、ホスホニトリルジクロライド1モルに対して、 1×10^{-6} モル以上の量で存在する、請求項13～18のいずれか1項に記載の方法。
- [20] 前記第2段目反応における反応系内の水分量が、ホスホニトリルジクロライド1モルに対して0.2モル以下である、請求項13～19のいずれか1項に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07F9/6581, C07F9/659, C07F9/6593

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07F9/6581, C07F9/659, C07F9/6593

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 4116891 (Armstrong Cork Co.), 26 September, 1978 (26.09.78), Claims 1 to 8; column 9, line 49 to column 10, line 59; examples 1 to 20 & DE 2754245 A1 & JP 53-71000 A Claims 1 to 9; page 9, upper left column, line 14 to page 10, upper left column, line 9; examples 1 to 20	1-3, 5-7 8-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 June, 2004 (22.06.04)

Date of mailing of the international search report
13 July, 2004 (13.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007708

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4382914 A (Nippon Fine Chemical Co., Ltd.), 10 May, 1983 (10.05.83), Claims 1, 4; example 1 & GB 2080269 A & DE 3112192 A1 & CA 1126479 A & JP 57-3705 A Claim 1; example 1 & JP 57-77012 A Claim 1	8-20
A	JP 1-246292 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 02 October, 1989 (02.10.89), Claim 1 (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07F9/6581, C07F9/659, C07F9/6593

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07F9/6581, C07F9/659, C07F9/6593

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 4116891 A(Armstrong Cork Company)1978.09.26 Claim1-8, Column9,line49-Column10,line59, Example1-20 &DE 2754245 A1 &JP 53-71000 A, 請求項1-9, 第9頁左上欄第14行目-第10頁左上欄第9 行目, 例1-20	1-3, 5-7 8-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.06.2004

国際調査報告の発送日

13.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 英一

4 V

2935

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 4382914 A (Nippon Fine Chemical Company, Ltd.) 1983.05.10 Claim1, 4, Example1 &GB 2080269 A & DE 3112192 A1 & CA 1126479 A &JP 57-3705 A, 請求項1, 実施例1 &JP 57-77012 A, 請求項1	8-20
A	JP 1-246292 A (出光石油化学株式会社) 1989.10.02 請求項1 (ファミリーなし)	1-20