

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4635156号
(P4635156)

(45) 発行日 平成23年2月16日 (2011.2.16)

(24) 登録日 平成22年12月3日 (2010.12.3)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 F 9/6593 (2006.01)

C O 7 F 9/6593

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 13 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2005-258765 (P2005-258765)
(22) 出願日 平成17年9月7日 (2005.9.7)
(65) 公開番号 特開2006-117638 (P2006-117638A)
(43) 公開日 平成18年5月11日 (2006.5.11)
審査請求日 平成20年7月31日 (2008.7.31)
(31) 優先権主張番号 特願2004-279025 (P2004-279025)
(32) 優先日 平成16年9月27日 (2004.9.27)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 丸山 稔
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 大塚 達也
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】 シクロトリホスファゼン誘導体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

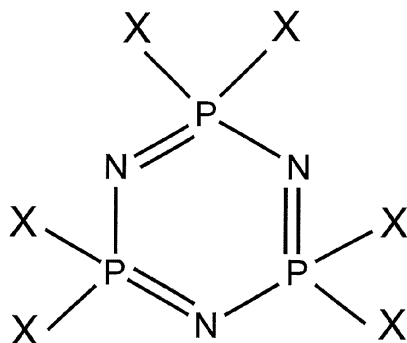
【請求項 1】

下記の一般式 (1 a) で示されるヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンと、下記の一般式 (2) で示される有機塩とを沸点が 1 0 0 以上の非水溶性エーテル系溶媒中において反応させる工程を含み、

前記非水溶性エーテル系溶媒が下記の一般式 (5) で示されるシクロペンチルアルキルエーテルである、

シクロトリホスファゼン誘導体の製造方法。

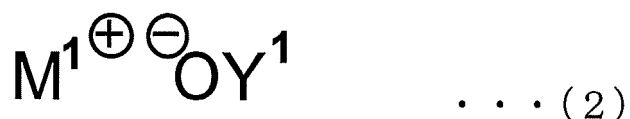
【化 1】



... (1 a)

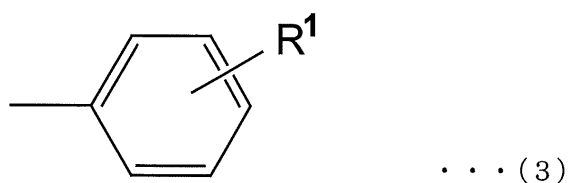
(一般式(1a)において、Xはハロゲン原子を示す。)

【化2】

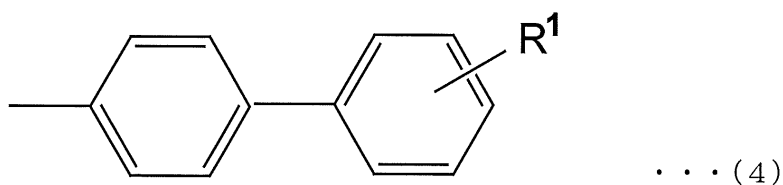


(一般式(2)において、 M^1 はアルカリ金属を示し、 Y^1 は次の一般式(3)または(4)で示される基である。 10

【化3】



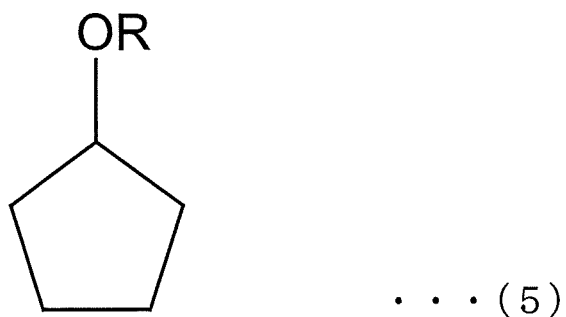
20



一般式(3)および(4)において、 R^1 は、水素、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アラルコキシ基またはカルボニル基含有基を示す。)

【化4】

30



40

(一般式(5)中、Rはアルキル基を示す。)

【請求項2】

反応系から前記非水溶性エーテル系溶媒を除去し、反応生成物を熔融状態で反応させる工程をさらに含む、請求項1に記載のシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法。

【請求項3】

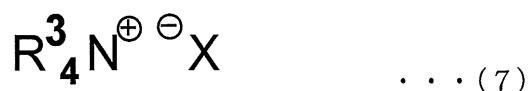
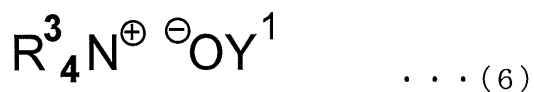
前記ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンが15重量%未満の割合でオクタハロゲン化シクロテトラホスファゼンを含む、請求項1または2に記載のシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法。

【請求項4】

50

前記非水溶性エーテル系溶媒に対し、次の一般式（６）で示される四級アンモニウム塩および次の一般式（７）で示される四級アンモニウムハライドのうちの少なくとも一つを添加する、請求項 1 から 3のいずれかに記載のシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法。

【化 5】



10

（一般式（６）および（７）において、 R^3 はアルキル基またはアラルキル基を、 X はハロゲン原子をそれぞれ示し、また、 Y^1 は、前記一般式（２）の Y^1 と同じである。）

【請求項 5】

前記ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼン 1.0 モルに対し、前記有機塩を 6.0 モル未満の割合で用いる、請求項 1 から 4のいずれかに記載のシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法。

20

【請求項 6】

前記ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼン 1.0 モルに対し、前記有機塩を 6.0 モル以上の割合で用いる、請求項 1 から 4のいずれかに記載のシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法。

【請求項 7】

前記有機塩として、前記一般式（２）の Y^1 が異なる二種類以上の有機塩の混合物を用いる、請求項 6に記載のシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法。

【請求項 8】

前記有機塩の混合物は、前記一般式（２）の Y^1 がフェニル基である第一の有機塩と、前記一般式（２）の Y^1 が 4 - シアノフェニル基である第二の有機塩との混合物である、請求項 7に記載のシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法。

30

【請求項 9】

前記有機塩の混合物は、前記ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼン 1.0 モルに対し、前記第一の有機塩を 2.5 ~ 3.5 モル含み、前記第二の有機塩を少なくとも 3.0 モル含む、請求項 8に記載のシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法。

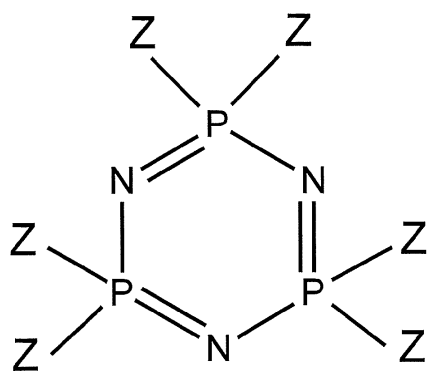
【請求項 10】

下記の一般式（１ｂ）で示される部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンと、下記の一般式（２）で示される有機塩とを沸点が 100 以上の非水溶性エーテル系溶媒中において反応させる工程を含み、

前記非水溶性エーテル系溶媒が下記の一般式（５）で示されるシクロペンチルアルキルエーテルである、
シクロトリホスファゼン誘導体の製造方法。

40

【化 6】

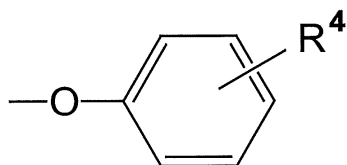


... (1 b)

10

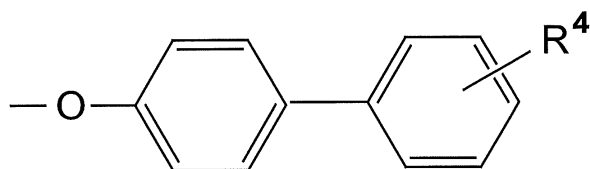
(一般式 (1 b) において、Z は、ハロゲン原子または下記の一般式 (8 a) 若しくは一般式 (8 b) で示されるオキシアリール基を示し、少なくとも一つがハロゲン原子である。

【化 7】



... (8 a)

20



... (8 b)

30

一般式 (8 a) および一般式 (8 b) において、R⁴ は、水素、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アラルコキシ基またはカルボニル基含有基を示す。)

【化 8】

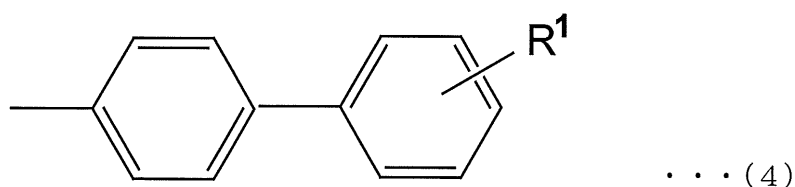
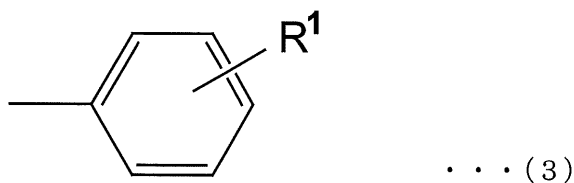


... (2)

40

(一般式 (2) において、M¹ はアルカリ金属を示し、Y¹ は次の一般式 (3) または (4) で示される基である。

【化 9】

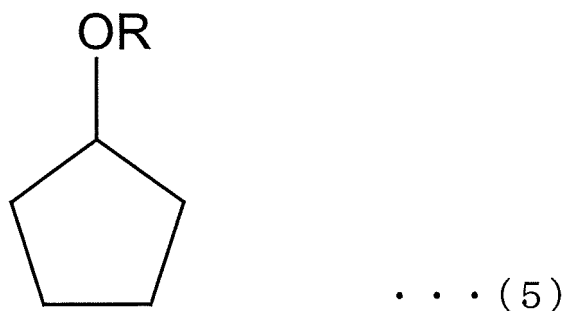


10

一般式 (3) および (4) において、 R^1 は、水素、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アラルコキシ基またはカルボニル基含有基を示す。

【化 10】

20



30

(一般式 (5) 中、 R はアルキル基を示す。)

【請求項 11】

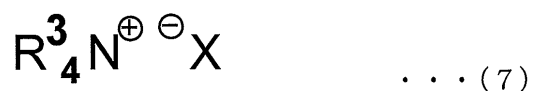
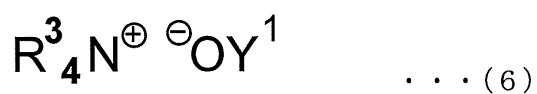
反応系から前記非水溶性エーテル系溶媒を除去し、反応生成物を熔融状態で反応させる工程をさらに含む、請求項 10 に記載のシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法。

【請求項 12】

前記非水溶性エーテル系溶媒に対し、次の一般式 (6) で示される四級アンモニウム塩および次の一般式 (7) で示される四級アンモニウムハライドのうちの少なくとも一つを添加する、請求項 10 または 11 に記載のシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法。

【化 11】

40



(一般式 (6) および (7) において、 R^3 はアルキル基またはアラルキル基を、 X はハ

50

ロゲン原子をそれぞれ示し、また、 Y^1 は、前記一般式 (2) の Y^1 と同じである。)

【請求項 13】

前記部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンに含まれる全ハロゲン原子を前記一般式 (2) に由来の - O Y^1 基で置換するために必要な量の前記有機塩を用いる、請求項 10 から 12 のいずれかに記載のシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シクロトリホスファゼン誘導体の製造方法、特に、リン原子にフェノキシ基などのオキシアリール基が結合したシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

シクロトリホスファゼンを構成する三つの各リン原子のそれぞれにフェノキシ基などのオキシアリール基が二つずつ結合した構造を有するヘキサオキシアリール - シクロトリホスファゼンは、各種の樹脂材料の難燃剤として利用されている。例えば、特許文献 1 ~ 4 には、フェノキシ基を有するシクロトリホスファゼン誘導体を難燃剤として含むエポキシ樹脂組成物が記載されており、また、特許文献 5 および 6 には、シアノフェノキシ基を有するシクロトリホスファゼン誘導体を難燃剤として含むエポキシ樹脂組成物が記載されている。この種のヘキサオキシアリール - シクロトリホスファゼンは、樹脂材料に添加しても誘電率を低く抑えることができることから、回路基板や電子素子の封止材等、電気・電

20

【0003】

【特許文献 1】特開昭 61 - 120850 号公報

【特許文献 2】特開昭 63 - 349 号公報

【特許文献 3】特公平 6 - 53787 号公報

【特許文献 4】特開平 10 - 259292 号公報

【特許文献 5】特開平 11 - 181429 号公報

【特許文献 6】特開 2002 - 114981 号公報

【0004】

ところで、上述のようなヘキサオキシアリール - シクロトリホスファゼンは、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンなどの、シクロトリホスファゼンを構成する三つのリン原子のそれぞれに塩素などのハロゲン原子が二つずつ結合した構造を有するヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンを原料とし、このヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの各ハロゲン原子をフェノキシ基やシアノフェノキシ基などのオキシアリール基で置換することにより製造されている。

30

【0005】

ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンのリン原子に結合しているハロゲン原子 (ここでは、「活性ハロゲン原子」と云う場合がある) をオキシアリール基で置換し、目的のヘキサオキシアリール - シクロトリホスファゼンを製造する方法は、例えば、上述の特許文献 5 および次の各特許文献に記載されているように、既に多数知られている。

40

【0006】

特許文献 5

4 - シアノフェノールとフェノールとの混合物をヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンと反応させる方法。

特許文献 7

ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンに対し、フェノールのアルカリ金属塩を反応させる方法。

特許文献 8

アルカリ金属の水酸化物または炭酸塩を脱酸剤として用い、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンとフェノールとを反応させる方法。

50

特許文献 9

フェノール類とアルカリ金属水酸化物とで調製したフェノレート類を、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンと共沸脱水で水を除きながら反応させる方法。

特許文献 10

相間移動触媒を使用し、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンとフェノール等とを水、塩基および水と非混合性の溶媒中で反応させる方法。

特許文献 11

無機塩類、第三級アミンおよびジメチルアミノピリジンのような有機強塩基の存在下において、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンとフェノールとを反応させる方法。

特許文献 12

鎖状または環式の三級アミン類またはアミド化合物の存在下、アルカリ金属フェノレートとヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンとを反応させる方法。

【0007】

【特許文献 7】特開 2002 - 220506 号公報

【特許文献 8】特許第 3053617 号公報

【特許文献 9】特開 2000 - 198793 号公報

【特許文献 10】特開昭 60 - 155187 号公報

【特許文献 11】特開昭 64 - 6285 号公報

【特許文献 12】特開 2002 - 256269 号公報

【0008】

しかし、上記各製造方法では、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子とオキシアリール基との置換反応が進行しにくい。このため、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子の全てをオキシアリール基で置換するのは困難であり、製造されたシクロトリホスファゼン誘導体は、リン原子の一部に未反応の活性ハロゲン原子が残留する。すなわち、上記各製造方法により得られるシクロトリホスファゼン誘導体は、残留活性ハロゲン原子量が多い。残留活性ハロゲン原子量が多いシクロトリホスファゼン誘導体は、樹脂材料のガラス転移点 (T_g) を低下させる傾向にあるため、樹脂材料の難燃性を高めるのが困難な場合があり、所要の効果を発揮しにくい。また、このようなシクロトリホスファゼン誘導体は、樹脂材料の誘電率を高める傾向にあるため、電気・電子技術分野における樹脂材料用の難燃剤としては使用しにくい。

【0009】

本発明の目的は、ハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子とオキシアリール基との置換を容易化することにある。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明に係るシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法は、下記の一般式 (1a) で示されるヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンと、下記の一般式 (2) で示される有機塩とを沸点が 100 以上の非水溶性エーテル系溶媒中において反応させる工程を含んでいる。

【0011】

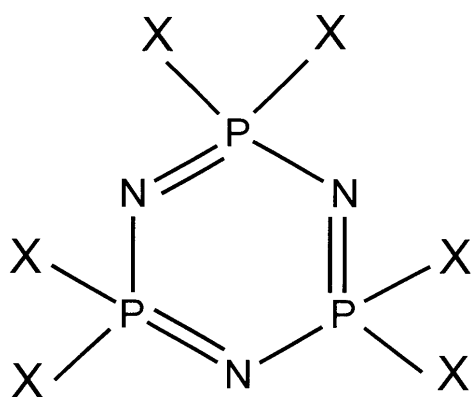
10

20

30

40

【化 1】



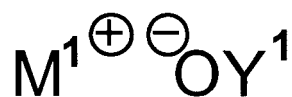
... (1 a)

10

一般式 (1 a) において、X はハロゲン原子を示す。

【 0 0 1 2 】

【化 2】



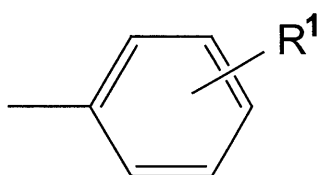
... (2)

20

一般式 (2) において、M¹ はアルカリ金属を示し、Y¹ は次の一般式 (3) または (4) で示される基である。

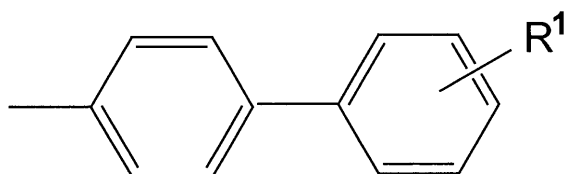
【 0 0 1 3 】

【化 3】



... (3)

30



... (4)

40

一般式 (3) および (4) において、R¹ は、水素、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アラルコキシ基またはカルボニル基含有基を示す。

【 0 0 1 4 】

この製造方法は、例えば、反応系から非水溶性エーテル系溶媒を除去し、反応生成物を溶融状態で反応させる工程をさらに含んでいる。

【 0 0 1 5 】

この製造方法において用いられるヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンは、例えば

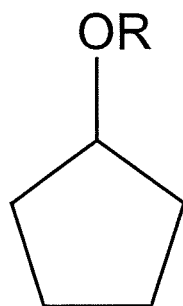
50

、 15 重量%未満の割合でオクタハロゲン化シクロテトラホスファゼンを含んでいる。

【0016】

また、この製造方法において用いる非水溶性エーテル系溶媒は、下記の一般式(5)で示されるシクロペンチルアルキルエーテルである。

【化4】



... (5)

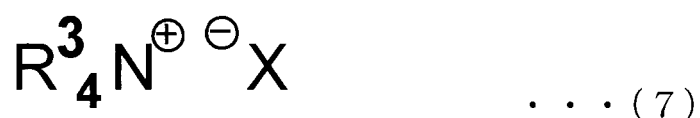
10

一般式(5)中、Rはアルキル基を示す。

【0017】

さらに、この製造方法では、例えば、非水溶性エーテル系溶媒に対し、次の一般式(6)で示される四級アンモニウム塩および次の一般式(7)で示される四級アンモニウムハライドのうちの少なくとも一つを添加する。一般式(6)および(7)において、 R^3 はアルキル基またはアラルキル基を、Xはハロゲン原子をそれぞれ示し、また、 Y^1 は、一般式(2)の Y^1 と同じである。

【化5】



20

30

【0018】

この製造方法の第一の態様では、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼン1.0モルに対し、有機塩を6.0モル未満の割合で用いる。この場合、本発明の製造方法によれば、通常、シクロトリホスファゼン誘導体として、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子の一部が有機塩を示す一般式(2)に由来の $-OY^1$ 基で置換された部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンが得られる。

【0019】

また、この製造方法の第二の態様では、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼン1.0モルに対し、有機塩を6.0モル以上の割合で用いる。この場合、本発明の製造方法によれば、通常、シクロトリホスファゼン誘導体として、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子の実質的に全てが有機塩を示す一般式(2)に由来の $-OY^1$ 基で置換されたシクロトリホスファゼン誘導体、すなわち、ヘキサオキシアリール-シクロトリホスファゼンが得られる。

【0020】

40

50

このような第二の態様に係る製造方法においては、例えば、有機塩として、一般式(2)の Y^1 が異なる二種類以上の有機塩の混合物を用いてもよい。この場合は、通常、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子の実質的に全てが二種類の $-OY^1$ 基により置換されたシクロトリホスファゼン誘導体、すなわち、ヘキサオキシアリアル-シクロトリホスファゼンが得られる。

【0021】

この場合に用いられる有機塩の混合物は、例えば、一般式(2)の Y^1 がフェニル基である第一の有機塩と、一般式(2)の Y^1 が4-シアノフェニル基である第二の有機塩との混合物である。このような有機塩の混合物は、通常、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼン1.0モルに対し、第一の有機塩を2.5~3.5モル含み、第二の有機塩を少なくとも3.0モル含むものが好ましい。

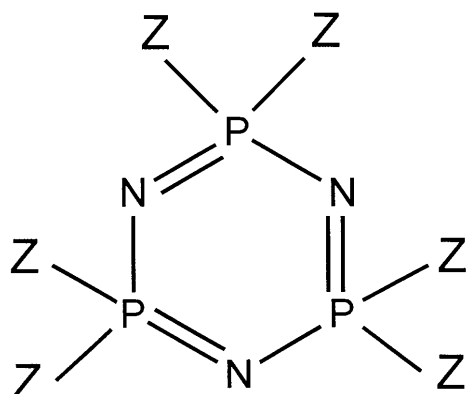
10

【0023】

本発明の他の観点に係るシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法は、下記の一般式(1b)で示される部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンと、上記一般式(2)で示される有機塩とを沸点が100以上の非水溶性エーテル系溶媒中において反応させる工程を含んでいる。

【0024】

【化6】



... (1b)

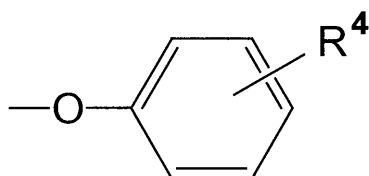
20

30

一般式(1b)において、Zは、ハロゲン原子または下記の一般式(8a)若しくは一般式(8b)で示されるオキシアリアル基を示し、少なくとも一つがハロゲン原子である。

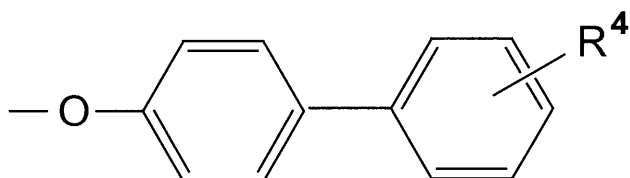
【0025】

【化7】



... (8a)

40



... (8b)

50

一般式(8a)および一般式(8b)において、 R^4 は、水素、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アラルコキシ基またはカルボニル基含有基を示す。

【0026】

この製造方法は、例えば、反応系から非水溶性エーテル系溶媒を除去し、反応生成物を溶融状態で反応させる工程をさらに含んでいる。

【0027】

この製造方法において用いられる非水溶性エーテル系溶媒は、上記一般式(5)で示されるシクロペンチルアルキルエーテルである。

【0028】

また、この製造方法では、例えば、非水溶性エーテル系溶媒に対し、上記一般式(6)で示される四級アンモニウム塩および上記一般式(7)で示される四級アンモニウムハライドのうちの少なくとも一つを添加する。

【0029】

さらに、この製造方法では、通常、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンに含まれる全ハロゲン原子を上記一般式(2)に由来の $-OY^1$ 基で置換するために必要な量の有機塩を用いる。

【発明の効果】

【0030】

本発明に係るシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法は、沸点が100以上の非水溶性エーテル系溶媒である上記一般式(5)で示されるシクロペンチルアルキルエーテル中において、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼン若しくは部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンと、所定の有機塩とを反応させているため、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼン若しくは部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子と有機塩に由来するオキシアリール基とを容易に置換することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

本発明に係るシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法は、出発物質として用いるハロゲン化シクロトリホスファゼンの種類により、二種類の形態、すなわち、以下に説明する第一の形態および第二の形態の二種類に分類することができる。

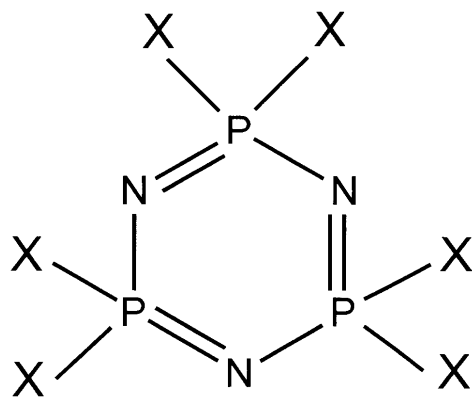
【0033】

第一の形態

この形態に係るシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法では、出発物質としてヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンを用いる。ここで用いられるヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンは、下記の一般式(1a)で示されるものであり、公知の物質である。

【0034】

【化8】



... (1a)

10

20

30

40

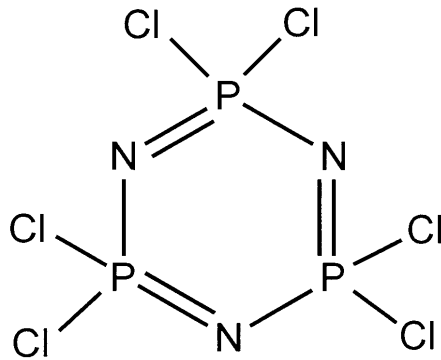
50

【 0 0 3 5 】

一般式 (1 a) 中、X は、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子を示す。X は、全てが同じハロゲン原子であってもよいし、一部が異なるハロゲン原子であってもよい。但し、本発明において用いられるヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンは、入手の容易性や反応性等の見地から、全ての X が塩素のものが好ましい。すなわち、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンとして好ましいものは、下記の式 (9) で示されるヘキサクロロシクロトリホスファゼンである。

【 0 0 3 6 】

【 化 9 】



... (9)

【 0 0 3 7 】

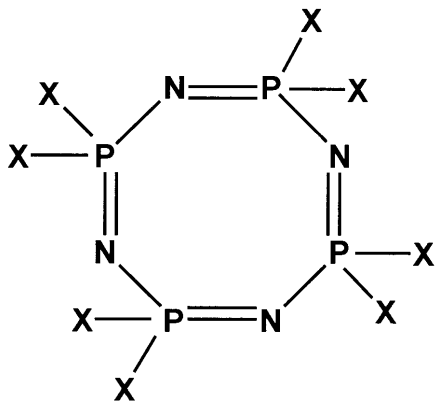
上述のヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンは、例えば、特公昭 5 6 - 3 8 5 2 2 号公報、特公昭 5 8 - 1 9 6 0 4 号公報および特公昭 6 3 - 3 1 4 0 3 号公報等に記載された公知の製造方法、すなわち、五ハロゲン化リン（例えば五塩化リン）とハロゲン化アンモニウム（例えば塩化アンモニウム）との反応に基づく製造方法により製造することができる。また、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンは、市販のものを用いることもできる。

【 0 0 3 8 】

この形態の製造方法において用いられるヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンは、通常、上述の製造方法により得られるものや市販のものに対して再結晶や蒸留等の分離・精製工程を施した実質的な純品、すなわち、他のハロゲン化シクロホスファゼンや鎖状のハロゲン化ホスファゼンなどの不純物を含まない実質的な純品が好ましいが、下記の一般式 (1 0) で示されるオクタハロゲン化シクロテトラホスファゼンを少量含んでいてもよい。例えば、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンとしてヘキサクロロシクロトリホスファゼンを用いる場合、それは、下記の式 (1 1) で示されるオクタクロロシクロテトラホスファゼンを少量含んでいてもよい。なお、一般式 (1 0) において、X は、一般式 (1) の場合と同様である。

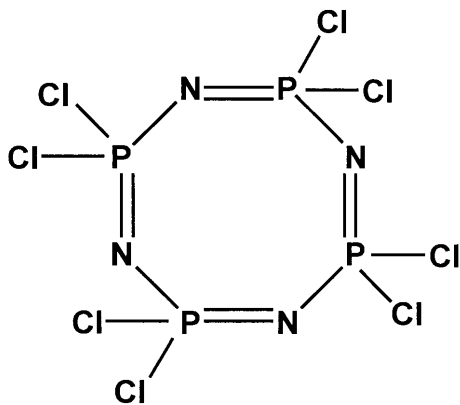
【 0 0 3 9 】

【化 1 0】



10

... (1 0)



20

... (1 1)

30

【 0 0 4 0】

この場合、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンに含まれるオクタハロゲン化シクロテトラホスファゼンの量は、通常、15重量%未満が好ましい。オクタハロゲン化シクロテトラホスファゼンの含有量が15重量%を超える場合は、目的の機能を備えたシクロトリホスファゼン誘導体、特に、シクロトリホスファゼン誘導体混合物を製造するのが困難になる場合がある。因みに、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンは、オクタハロゲン化シクロテトラホスファゼンの他に、再結晶や蒸留等の分離・精製工程により除去するのが困難な微量の大環状ハロゲン化ホスファゼンを含んでいてもよい。

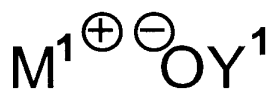
【 0 0 4 1】

この形態に係るシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法では、上述のヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンと、有機塩とを溶媒中で反応させる。ここで用いられる有機塩は、下記的一般式(2)で示されるものである。

40

【 0 0 4 2】

【化 1 1】



... (2)

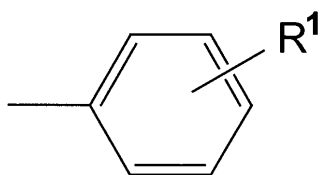
【 0 0 4 3】

50

一般式(2)において、 M^1 はナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属を示し、また、 Y^1 は次の一般式(3)で示されるフェニル基若しくは置換フェニル基または次の一般式(4)で示されるビフェニル基若しくは置換ビフェニル基である。

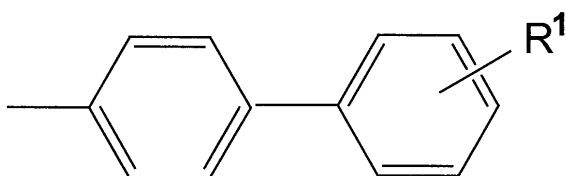
【0044】

【化12】



・・・(3)

10



・・・(4)

20

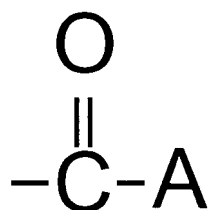
【0045】

一般式(3)および(4)において、 R^1 は、水素、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アラルコキシ基またはカルボニル基含有基を示している。アルキル基は、通常、炭素数が1～4のものであり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基および*tert*-ブチル基などを例示することができる。また、アルコキシ基は、通常、炭素数が1～4のアルキル基を有するものであり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基および*tert*-ブトキシ基を例示することができる。アラルコキシ基としては、例えば、ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基などの置換基を有するベンジルオキシ基を挙げることができる。カルボニル基含有基は、下記の一般式(12)で示されるものである。一般式(12)において、 A は、水素、水酸基、アルキル基、アルコキシ基またはアラルコキシ基を示している。ここでのアルキル基、アルコキシ基およびアラルコキシ基は、特に限定されるものではないが、例えば、上述の R^1 のアルキル基、アルコキシ基およびアラルコキシ基と同様のものである。一般式(3)および(4)において、 R^1 の位置は特に限定されるものではないが、通常はパラ位が好ましい。

30

【0046】

【化13】



・・・(12)

40

【0047】

このような有機塩は、通常、フェノール、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アラルコキシ基若しくはカルボニル基含有基を有するフェノール、パラフェニルフェノールま

50

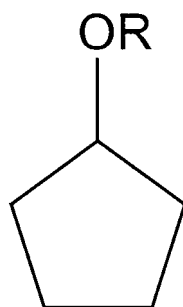
たはアルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アラルコキシ基若しくはカルボニル基含有基を有するパラフェニルフェノールと、アルカリ金属若しくはアルカリ金属化合物またはこれらの混合物とを反応させる公知の方法により製造することができる。

【 0 0 4 8 】

一方、この反応工程において用いられる溶媒は、上述の有機塩を分散または溶解することができる非水溶性の溶媒である。具体的には、沸点が 1 0 0 以上の非水溶性エーテル系溶媒である。このような非水溶性エーテル系溶媒（以下、単に「エーテル系溶媒」と言う場合がある）としては、通常、比較的低温でかつ短時間で効率的にヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子と上述の有機塩を示す一般式（ 2 ）に由来の - O Y ¹ 基との置換反応を促進させることができ、しかも安価で経済的なことから、下記の一般式（ 5 ）で示されるシクロペンチルアルキルエーテルを用いるのが好ましい。一般式（ 5 ）において、R は、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基を示している。シクロペンチルアルキルエーテルのうち、特に好ましいものは、一般式（ 5 ）の R がメチル基であるシクロペンチルメチルエーテルである。シクロペンチルメチルエーテルは、沸点 1 0 6 、比重 0 . 8 6、水との共沸温度 8 3 、水への溶解度 1 . 1 %、水の溶解度 0 . 3 %（ 2 3 ）、蒸発潜熱 6 9 . 2 K c a l / k g の物性を有する溶媒である。

【 0 0 4 9 】

【 化 1 4 】



．．．（ 5 ）

【 0 0 5 0 】

ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンと有機塩との反応は、通常、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンを溶解したエーテル系溶媒に対し、エーテル系溶媒に溶解若しくは微粒子状で分散させた有機塩を滴下しながら進行させるのが好ましい。この反応では、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子が有機塩を示す一般式（ 2 ）に由来の - O Y ¹ 基により置換され、目的とするシクロトリホスファゼン誘導体が得られる。

【 0 0 5 1 】

ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンと有機塩との反応時の反応温度は、 - 3 0 ~ 8 0 の温度範囲に設定するのが好ましく、 0 ~ 6 0 の温度範囲に設定するのがより好ましい。反応温度が - 3 0 未満の場合は、有機塩の種類によっては、上述の置換反応が進行しにくくなる可能性がある。逆に、 8 0 を超える場合は、反応速度が速くなり過ぎるため、目的とするシクロトリホスファゼン誘導体が得られにくくなる可能性がある。

【 0 0 5 2 】

この反応時において、反応系中の水分量は、通常、 1 0 0 p p m 以下に制御するのが好ましい。反応系の水分量が多い場合は、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンのリン原子と活性ハロゲン原子との結合部分が加水分解されてリン原子に対して水酸基が置換されたり、また、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの分子間で - P - O - P - 結合の生成が進行したりしやすくなる結果、目的とするシクロトリホスファゼン誘導体が得られにくくなる可能性がある。

【 0 0 5 3 】

また、この形態における反応時間は、有機塩の種類、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンに対する有機塩の割合および反応温度等の要因により異なるが、通常は2～10時間に設定するのが好ましい。

【0054】

この形態の製造方法では、反応時間の短縮を図るために、反応系に対し、次の一般式(6)で示される四級アンモニウム塩および次の一般式(7)で示される四級アンモニウムハライドのうちの少なくとも一つ(以下、「四級化合物」と云う場合がある)を添加するのが好ましい。

【0055】

【化15】

10



20

【0056】

一般式(6)において、 Y^1 は、有機塩を示す一般式(2)の Y^1 と同じ意味であり、この反応工程において用いる有機塩の Y^1 と同じ基である。一方、一般式(7)において、 X は、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子を示している。さらに、一般式(6)および(7)において、 R^3 はアルキル基またはアラルキル基を示す。ここで、アルキル基は、通常、炭素数が1～4のものであり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基およびtert-ブチル基などを挙げることができる。また、アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基およびフェニルプロピル基などを挙げることができる。一般式(6)および(7)の R^3 は、全てが同じものであってもよいし、二種類以上のものであってもよい。因みに、一般式(6)で示される四級アンモニウム塩は、上述の有機塩に対してテトラアルキルアンモニウムハライド若しくはテトラアラルキルアンモニウムハライドを反応させると製造することができる。

30

【0057】

反応系に対して上述の四級アンモニウム塩を添加した場合は、反応系において、当該四級アンモニウム塩が相間移動触媒として機能し、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子と有機塩を示す一般式(2)に由来の $-OY^1$ 基との置換反応を促進するため、より速やかに目的とするシクロトリホスファゼン誘導体を製造することができる。一方、反応系に対して上述の四級アンモニウムハライドを添加した場合は、反応系において、四級アンモニウムハライドと有機塩とが反応し、一般式(6)で示される四級アンモニウム塩が生成する。この四級アンモニウム塩は、相間移動触媒として機能し、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子と有機塩を示す一般式(2)に由来の $-OY^1$ 基との置換反応を促進することになるため、目的とするシクロトリホスファゼン誘導体のより速やかな製造に寄与し得る。

40

【0058】

因みに、反応系に対して添加した四級アンモニウム塩および反応系において生成した四級アンモニウム塩に由来の $-OY^1$ 基は、有機塩に由来の $-OY^1$ 基と同じく、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子との置換反応に関与する。

【0059】

50

四級化合物の使用量は、反応促進効果、すなわち、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子と有機塩に由来のオキシアリール基との置換反応促進効果の点で、通常、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの1ユニットモルに対して1/100～1/1000モルに設定するのが好ましい。ここで、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの1ユニットモルとは、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの PNX_2 単位を1ユニットとして表現したモル数を意味する。

【0060】

エーテル系溶媒に対して上述の四級化合物を添加する場合は、併せて、エーテル系溶媒に対して非プロトン性極性溶媒を添加するのが好ましい。非プロトン性極性溶媒を併せて添加した場合は、反応をより促進する効果を期待することができる。非プロトン性極性溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルアセトアミドおよびN-メチル-2-ピロリドンなどを用いることができる。

10

【0061】

なお、上述の四級化合物に代えて、テトラ-n-ブチルホスホニウムクロライドのようなホスホニウム塩を用いた場合も本形態の製造方法を同様に実施することができる。

【0062】

この形態の製造方法では、反応終了後、反応液を室温、すなわち20～35程度に戻し、反応液から副生物であるアルカリ金属ハロゲン化物や未反応の有機塩等を濾過処理により分離した後、反応液を洗浄する。反応液の洗浄では、通常、反応液に希アルカリ水溶液を添加し、反応液中に残留している過剰の有機塩および四級化合物等を希アルカリ水溶液に溶解する。そして、希アルカリ水溶液を反応液から分離した後、反応液に対して希硫酸洗浄および水洗を適用し、反応液中に生成したアルカリ金属ハロゲン塩（例えば食塩）などの不純物をさらに分離する。次に、このようにして洗浄された反応液からエーテル系溶媒を除去し、例えば、その残留物に対してメタノール等のアルコール類の添加、還流、冷却および濾過の各処理をこの順に実施すると、目的とするシクロトリホスファゼン誘導体を高収率で得ることができる。

20

【0063】

この形態の製造方法により得られるシクロトリホスファゼン誘導体は、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンと有機塩との反応割合の設定により制御することができる。例えば、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼン1.0モルに対し、有機塩を6.0モル未満、好ましくは3.0モル未満の割合で用いた場合（以下、「態様A」と云う）は、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子の一部が上記-OY¹基により置換されたシクロトリホスファゼン誘導体、すなわち、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンが得られやすい。

30

【0064】

一方、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼン1.0モルに対し、有機塩を6.0モル以上、好ましくは6.2モル以上の割合で用いた場合（以下、「態様B」と云う）は、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子の実質的に全てが上記-OY¹基により置換されたシクロトリホスファゼン誘導体、すなわち、ヘキサオキシアリール-シクロトリホスファゼンが得られやすい。例えば、有機塩として一般式(2)の基Y¹がフェニル基のものをを用いた場合、態様Bの製造方法によれば、シクロトリホスファゼン誘導体として、ヘキサフェノキシ-シクロトリホスファゼンが得られやすい。

40

【0065】

態様Bの場合、有機塩としては、一般式(2)のY¹が異なる二種類以上の有機塩の混合物を用いることができる。例えば、有機塩の混合物として、一般式(2)のY¹が所定の基Yaである第一の有機塩と、一般式(2)のY¹が第一の有機塩のY¹とは異なる所定の基Ybである第二の有機塩との混合物、すなわち、二種類の有機塩の混合物を用いることができる。このようにすると、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子が-OYa基と-OYbとで置換されたヘキサオキシアリール-シクロトリホスファゼンが得られる。より具体的には、第一の有機塩として一般式(2)の基Y¹がフェ

50

ニル基のものをを用い、第二の有機塩として一般式(2)の基 Y^1 が4-シアノフェニル基のものをを用いた場合、この態様Bの製造方法によれば、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの一部の活性ハロゲン原子がフェノキシ基により置換され、また、残りの他のハロゲン原子が4-シアノフェノキシ基により置換された、数種類のシクロトリホスファゼン誘導体の混合物が得られる。

【0066】

特に、態様Bにおいて、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンに対する第一の有機塩および第二の有機塩の量を所定の比率に設定すれば、上述のシクロトリホスファゼン誘導体混合物において、実質的に第一の有機塩および第二の有機塩の量の比率で二種類のアリールオキシ基(すなわち、 $-OY^a$ 基および $-OY^b$ 基)を有するシクロトリホスファゼン誘導体が主成分として得られやすい。例えば、第一の有機塩として一般式(2)の基 Y^1 がフェニル基のものをを用い、第二の有機塩として一般式(2)の基 Y^1 が4-シアノフェニル基のものをを用いた場合、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼン1.0モルに対して第一の有機塩を2.5~3.5モル含み、かつ、第二の有機塩を少なくとも3.0モル含む有機塩の混合物を用いれば、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの六つの活性ハロゲン原子のうちの三つがフェノキシ基により置換され、残りの三つの活性ハロゲン原子が4-シアノフェノキシ基により置換された、トリフェノキシ-トリ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼンを主成分として含むシクロトリホスファゼン誘導体混合物が得られる。

【0067】

なお、有機塩の混合物を用いる態様Bにおいて、上述の四級アンモニウム塩を添加する場合、四級アンモニウム塩としては、有機塩の Y^1 と同じ Y^1 が用いられた数種類の四級アンモニウム塩を併用するのが好ましい。

【0068】

態様Bにより得られるシクロトリホスファゼン誘導体若しくはシクロトリホスファゼン誘導体混合物、すなわち、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子の実質的に全てが上記 $-OY^1$ 基により置換されたシクロトリホスファゼン誘導体若しくはシクロトリホスファゼン誘導体混合物は、活性ハロゲン原子と上記 $-OY^1$ 基との置換反応が円滑に進行しているため、通常、残留活性ハロゲン原子量が50ppm未満である。ここで、残留活性ハロゲン原子量は、シクロトリホスファゼン誘導体若しくはシクロトリホスファゼン誘導体混合物のリン原子に結合して残留している活性ハロゲン原子の量を意味し、次のようにして評価(測定)した場合の値である。

【0069】

磁器ルツボに試料(シクロトリホスファゼン誘導体若しくはシクロトリホスファゼン誘導体混合物)0.5~1.0gおよび容量分析用炭酸ナトリウム1~2gを加えて混合し、ホットプレート上で徐々に加熱した後、600~700の電気炉内で強熱融解させる。冷却後、ルツボに希硝酸10mlを加えて徐々に加熱し、放冷した後、硝酸3~5mlをさらに加えてかきまぜ、100mlメスフラスコ内に移し入れる。また、ルツボを蒸留水で洗浄し、その洗液も同じメスフラスコ内に加える。そして、当該メスフラスコの標線まで蒸留水を加え、測定用サンプルを得る。一方、容量分析用炭酸ナトリウム1~2gを別の磁器ルツボに入れ、上記の操作と同じ操作によりブランク用サンプルを得る。得られた測定用サンプルおよびブランク用サンプルをそれぞれ同量(ハロゲンイオン濃度により5~50ml)計り取り、自動電位差滴定装置を用いて0.01mol/硝酸銀水溶液で滴定する。なお、試料の全ハロゲン量が少ない場合は、測定用サンプルの全量を滴定に使用する。以上の結果から、次の計算式により、残留活性ハロゲン原子量を求める。

【0070】

【数 1】

$$C = \{(V - B) \times f \times 0.3545 / S\} \times 100 \times 10000$$

式中の記号等の意味は次の通りである。

C : 残留活性ハロゲン原子量 (p p m)

V : 測定用サンプルの滴定量 (m l)

B : ブランク用サンプルの滴定量 (m l)

f : 0 . 0 1 m o l / 硝酸銀水溶液のファクター

10

0 . 3 5 4 5 : 0 . 0 1 m o l / 硝酸銀水溶液 1 m l に対するハロゲンの量 (m g / m l)

S : 試料の採取量 (m g)

【 0 0 7 1 】

態様 B の場合において、残留活性ハロゲン原子量がより少ないシクロトリホスファゼン誘導体若しくはシクロトリホスファゼン誘導体混合物を得る場合は、必要に応じ、次のような第二反応工程をさらに実施することができる。この第二反応工程では、先ず、エーテル系溶媒を用いた上述の反応工程が終了後の反応液からエーテル系溶媒を除去する。そして、それにより得られる残留物（すなわち、反応生成物）を熔融状態でさらに反応させる。ここでの反応時間は、通常、5 ～ 10 時間に設定するのが好ましい。このような第二反応工程を実施した場合、残留活性ハロゲン原子の置換反応が促進され、残留活性ハロゲン原子量がより少ないシクロトリホスファゼン誘導体若しくはシクロトリホスファゼン誘導体混合物を得ることができる。

20

【 0 0 7 2 】

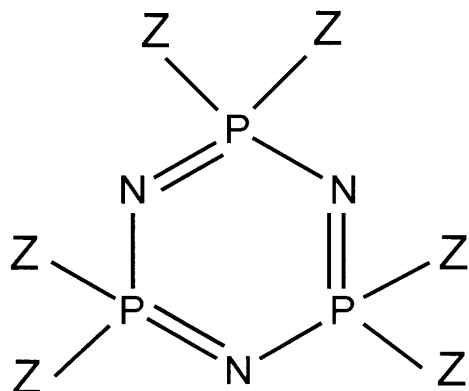
第二の形態

この形態に係るシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法では、出発物質として部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンを用いる。ここで用いられる部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンは、下記の一般式 (1 b) で示されるものである。

【 0 0 7 3 】

【化 1 6】

30



... (1 b)

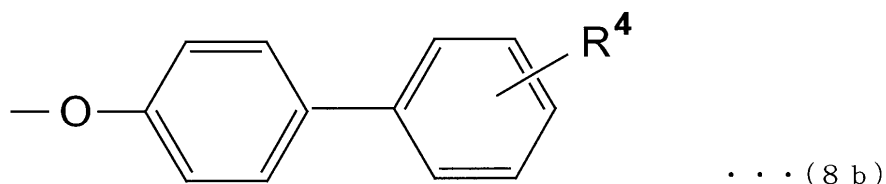
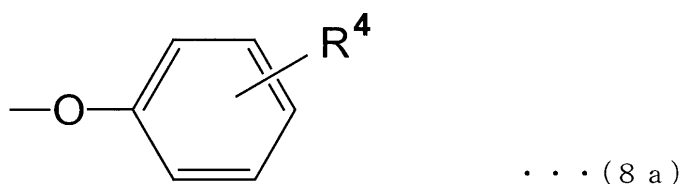
40

【 0 0 7 4 】

一般式 (1 b) 中、Z は、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子または下記の一般式 (8 a) 若しくは一般式 (8 b) で示されるオキシアリール基を示している。但し、一般式 (1 b) において、少なくとも一つの Z はハロゲン原子である。

【 0 0 7 5 】

【化 17】



【0076】

一般式(8a)および(8b)において、 R^4 は、水素、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アラルコキシ基またはカルボニル基含有基を示している。ここでのアルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基およびカルボニル基含有基の例は、それぞれ、既述の一般式(3)および(4)の R^1 に関するアルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基およびカルボニル基含有基の例と同様である。また、一般式(8a)および(8b)において、 R^4 の位置は特に限定されるものではないが、通常はパラ位が好ましい。

【0077】

このような部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンとしては、例えば、上述の第一の形態の態様Aにおいて得られる、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子の一部が上記 $-OY^1$ 基により置換されたシクロトリホスファゼン誘導体、すなわち、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンを用いることができる。

【0078】

この形態に係るシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法では、上述の部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンと有機塩とを溶媒中で反応させる。ここで用いられる有機塩は、第一の形態において用いられる、一般式(2)で示される有機塩と同様のものである。また、この有機塩において、一般式(2)における Y^1 は、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの上記オキシアリール基のアリール基と同じものであってもよいし、異なるものであってもよい。

【0079】

一方、この形態の製造方法において用いられる溶媒は、第一の形態において用いられるエーテル系溶媒と同様のもの、すなわち、沸点が100以上の非水溶性エーテル系溶媒である。また、この形態において用いられるエーテル系溶媒は、比較的低温でかつ短時間で効率的に部分置換ハロゲン化トリシクロホスファゼンのハロゲン原子と上述の有機塩を示す一般式(2)に由来の $-OY^1$ 基との置換反応を促進させることができ、しかも安価で経済的なことから、第一の形態の場合と同じく、上述の一般式(5)で示されるシクロペンチルアルキルエーテル、特に、シクロペンチルメチルエーテルが好ましい。

【0080】

部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンと有機塩との反応は、通常、有機塩を溶解若しくは微粒子状で分散させたエーテル系溶媒を調製し、これに対して部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンを滴下して進行させる。ここで滴下する部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンは、通常、エーテル系溶媒に溶解したものであるが、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンとして上述の第一の形態により得られたもの(すなわち、上述の第一の形態の態様Aで得られたもの)を用いる場合は、第一の形態における濾過処

理後の反応液であってもよい。また、この反応は、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンを溶解したエーテル系溶媒に対し、エーテル系溶媒に溶解若しくは微粒子状で分散させた有機塩を滴下しながら進行させることもできる。

【0081】

ここでの反応では、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子が有機塩を示す一般式(2)に由来の $-OY^1$ 基により置換され、目的とするシクロトリホスファゼン誘導体が得られる。

【0082】

部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンと有機塩との反応時の反応温度は、通常、20 からエーテル系溶媒の沸点の温度範囲に設定するのが好ましい。特に、反応時間の短縮を図る観点から、この温度範囲の任意の温度範囲において、昇温しながら(例えば、段階的に昇温しながら)反応させるのが好ましい。反応温度が20 未満の場合は、有機塩の種類によっては、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンと有機塩との反応が進行しにくくなる可能性がある。一方、反応温度を当初からエーテル系溶媒の沸点に設定した場合は、目的とするシクロトリホスファゼン誘導体が得られにくくなる可能性がある。

【0083】

この反応時において、反応系中の水分量は、通常、100 ppm以下に制御するのが好ましい。反応系の水分量が多い場合は、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンのリン原子と活性ハロゲン原子との結合部分が加水分解されてリン原子に対して水酸基が置換されたり、また、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの分子間で $-P-O-P-$ 結合の生成が進行したりしやすくなる結果、目的とするシクロトリホスファゼン誘導体が得られにくくなる可能性がある。

【0084】

この反応工程において用いる有機塩の量は、通常、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子の全てを有機塩を示す一般式(2)に由来の $-OY^1$ 基により置換するために必要な量である。

【0085】

また、この形態における反応時間は、有機塩の種類、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンに対する有機塩の割合および反応温度等の要因により異なるが、通常は4~6時間に設定するのが好ましい。

【0086】

この形態の製造方法では、反応時間の短縮を図るために、反応系に対し、上述の一般式(6)で示される四級アンモニウム塩および上述の一般式(7)で示される四級アンモニウムハライドのうちの少なくとも一つ(以下、「四級化合物」と云う場合がある)を添加するのが好ましい。但し、ここで用いられる四級アンモニウム塩は、通常、ここで用いる有機塩の Y^1 と同じ Y^1 を有するものが好ましい。

【0087】

上述の四級アンモニウム塩を添加した場合は、この形態の反応系において、当該四級アンモニウム塩が相間移動触媒として機能し、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子と有機塩を示す一般式(2)に由来の $-OY^1$ 基との置換反応を促進するため、より速やかに目的とするシクロトリホスファゼン誘導体を製造することができる。一方、上述の四級アンモニウムハライドを添加した場合は、この反応工程の反応系において、四級アンモニウムハライドと有機塩とが反応し、一般式(6)で示される四級アンモニウム塩が生成する。この四級アンモニウム塩は、相間移動触媒として機能し、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子と有機塩を示す一般式(2)に由来の $-OY^1$ 基との置換反応を促進することになるため、目的とするシクロトリホスファゼン誘導体のより速やかな製造に寄与し得る。

【0088】

因みに、添加した四級アンモニウム塩および反応系において生成した四級アンモニウム塩に由来の $-OY^1$ 基は、有機塩に由来の $-OY^1$ 基と同じく、部分置換ハロゲン化シク

10

20

30

40

50

ロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子との置換反応に関与する。

【 0 0 8 9 】

四級化合物の使用量は、反応促進効果、すなわち、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの活性ハロゲン原子と有機塩に由来のオキシアリール基との置換反応促進効果の点で、通常、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの 1 モルに対して $1 / 100 \sim 1 / 10000$ モルに設定するのが好ましい。

【 0 0 9 0 】

上述の四級化合物を添加する場合は、併せて、エーテル系溶媒に対して非プロトン性極性溶媒を添加するのが好ましい。非プロトン性極性溶媒を併せて添加した場合は、反応をより促進する効果を期待することができる。非プロトン性極性溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルアセトアミドおよび N - メチル - 2 - ピロリドンなどを用いることができる。

【 0 0 9 1 】

なお、上述の四級化合物に代えて、テトラ - n - ブチルホスホニウムクロライドのようなホスホニウム塩を用いた場合も本形態の製造方法を同様に実施することができる。

【 0 0 9 2 】

この形態の製造方法では、反応終了後、反応液を室温、すなわち $20 \sim 35$ 程度に戻し、反応液から副生物であるアルカリ金属ハロゲン化物や未反応の有機塩等を濾過処理により分離した後、反応液を洗浄する。反応液の洗浄では、通常、反応液に希アルカリ水溶液を添加し、反応液中に残留している過剰の有機塩および四級化合物等を希アルカリ水溶液に溶解する。そして、希アルカリ水溶液を反応液から分離した後、反応液に対して希硫酸洗浄および水洗を適用し、反応液中に生成したアルカリ金属ハロゲン塩（例えば食塩）などの不純物をさらに分離する。次に、このようにして洗浄された反応液からエーテル系溶媒を除去し、例えば、その残留物に対してメタノール等のアルコール類の添加、還流、冷却および濾過の各処理をこの順に実施すると、目的とするシクロトリホスファゼン誘導体を高収率で得ることができる。

【 0 0 9 3 】

この形態の製造方法により得られるシクロトリホスファゼン誘導体は、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの実質的に全ての活性ハロゲン原子がオキシアリール基、すなわち、有機塩に由来の $-OY^1$ 基で置換されたものである。ここで、有機塩として、一般式 (2) の OY^1 が部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンのオキシアリール基（すなわち Z）と同じものを用いた場合、同じオキシアリール基を六つ含むシクロトリホスファゼン誘導体を得ることができる。例えば、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンがトリフェノキシハロゲン化シクロトリホスファゼンの場合、有機塩として OY^1 がフェノキシ基のものを用いた場合、シクロトリホスファゼン誘導体として、主に、ヘキサフェノキシ - シクロトリホスファゼンが得られる。

【 0 0 9 4 】

一方、有機塩として、一般式 (2) の OY^1 が部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンのオキシアリール基（すなわち Z）と異なるものを用いた場合、複数種類のオキシアリール基を六つ含むシクロトリホスファゼン誘導体を得ることができる。例えば、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンがトリフェノキシハロゲン化シクロトリホスファゼンの場合、有機塩として OY^1 が 4 - シアノフェノキシ基のものを用いた場合、シクロトリホスファゼン誘導体として、主に、トリフェノキ - トリ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼンが得られる。

【 0 0 9 5 】

この形態の製造方法により得られるシクロトリホスファゼン誘導体は、上述の反応工程を経て得られるものであるため、通常、残留活性ハロゲン原子量が 50 ppm 未満である。なお、残留活性ハロゲン原子量の意味および評価（測定）方法は、第一の形態の場合と同じである。

【 0 0 9 6 】

この形態の製造方法において、残留活性ハロゲン原子量がより少ないシクロトリホスファゼン誘導体を得る場合は、必要に応じ、次のような第二反応工程をさらに実施することができる。この第二反応工程では、先ず、この形態での反応工程が終了後の反応液からエーテル系溶媒を除去する。そして、それにより得られる残留物（すなわち、反応生成物）を溶融状態でさらに反応させる。ここでの反応時間は、通常、2～10時間に設定するのが好ましい。このような第二反応工程を実施した場合、残留活性ハロゲン原子の置換反応が促進され、残留活性ハロゲン原子量がより少ないシクロトリホスファゼン誘導体を得ることができる。

【0097】

上述の第一の形態および第二の形態の製造方法によりそれぞれ製造された、三つのリン原子のそれぞれに二つのオキシアリール基が置換したシクロトリホスファゼン誘導体若しくはシクロトリホスファゼン誘導体混合物は、各種の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の改質剤として利用することができる。より具体的には、このようなシクロトリホスファゼン誘導体は、これらの樹脂に添加すると、当該樹脂からなる成形体に良好な難燃性および耐熱性を付与することができる。また、このシクロトリホスファゼン誘導体は、樹脂に添加しても、当該樹脂からなる成形体の誘電率を低く抑えることができる。このため、このようなシクロトリホスファゼン誘導体を含む樹脂材料は、回路基板や電子素子の封止材等、電気・電子技術分野における各種成形体や材料を製造するための樹脂材料として特に適している。

【0098】

このようなシクロトリホスファゼン誘導体若しくはシクロトリホスファゼン誘導体混合物は、従来から知られていた各種のホスファゼン類が達成できなかった効果、すなわち、各種樹脂、特に、エポキシ系樹脂、ポリイミド樹脂、ラジカル重合性樹脂およびこれらの変性樹脂等のガラス転移点（ T_g ）が低下するのを抑制するか若しくは T_g を高める効果を奏するため、これらの樹脂材料からなる成形体の耐熱性をより効果的に高めることができる。

【実施例】

【0099】

以下の実施例等において、「ユニットモル」は、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンの PNC1_2 単位を一ユニットとして表現したモル数を意味する。また、高速液体クロマトグラフィーの結果を示す「%」は、ピークの単純面積比によるものである。以下の各実施例等において、高速液体クロマトグラフィーの分析条件は、次の通りである。

【0100】

カラム：Inertsil ODS-2

溶離液：アセトニトリル

検出器：UV 254nm

【0101】

製造例1（ヘキサクロロシクロトリホスファゼンの製造）

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた1リットルの四頸フラスコにモノクロロベンゼン300g、塩化アンモニウム38.6g（0.72モル）および酸化亜鉛0.81g（ 9.9×10^{-3} モル）を仕込んだ。また、滴下ロートには、モノクロロベンゼン300gに五塩化リン125g（0.6モル）を溶解した溶液を仕込んだ。

【0102】

次に、四頸フラスコの内容物を攪拌しながら昇温させ、内温が132℃に到達した時点において、滴下ロートの内容物を15時間かけて滴下した。そして、滴下終了後、温度を130～132℃に維持しながら、さらに2時間反応を続けた。反応終了後、反応液を冷却し、未反応の塩化アンモニウムをろ過により分離した。反応液を高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、当該反応液は、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン78.8%、オクタクロロシクロテトラホスファゼン10.5%およびその他のホスファゼン類（大環状のクロロホスファゼンや鎖状のクロロホスファゼン等）10.7%を含んでい

た。この反応液から特開昭58-130107号公報および米国特許明細書第4,522,689号に記載された蒸留精製法によりヘキサクロロシクロトリホスファゼンを取り出したところ、純度が97.8%のヘキサクロロシクロトリホスファゼンが得られた。ヘキサクロロシクロトリホスファゼンの収率は98%であった。

【0103】

製造例2（ヘキサクロロシクロトリホスファゼンの製造）

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた1リットルの四頸フラスコにモノクロロベンゼン300g、塩化アンモニウム38.6g（0.72モル）、酸化亜鉛0.81g（ 9.9×10^{-3} モル）およびピリジン47.4g（0.6モル）を仕込んだ。また、滴下ロートには、モノクロロベンゼン300gに五塩化リン125g（0.6

10

【0104】

次に、四頸フラスコの内容物を攪拌しながら昇温させ、内温が132℃に到達した時点において、滴下ロートの内容物を5時間かけて滴下した。そして、滴下終了後、温度を130～132℃に維持しながら、さらに2時間反応を続けた。反応終了後、反応液を冷却し、未反応の塩化アンモニウムとピリジン塩酸塩とをろ過により分離した。反応液を高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、当該反応液は、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン86.4%、オクタクロロシクロテトラホスファゼン4.5%およびその他のホスファゼン類（大環状のクロロホスファゼンや鎖状のクロロホスファゼン等）9.1%を含んでいた。この反応液から特開昭58-130107号公報および米国特許明細書第4,522,689号に記載された蒸留精製法によりヘキサクロロシクロトリホスファゼンを取り出したところ、純度が99.3%のヘキサクロロシクロトリホスファゼンが得られた。ヘキサクロロシクロトリホスファゼンの収率は99%であった。

20

【0105】

製造例3（ヘキサクロロシクロトリホスファゼンの製造）

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた1リットルの四頸フラスコにモノクロロベンゼン300g、塩化アンモニウム38.6g（0.72モル）および酸化亜鉛0.81g（ 9.9×10^{-3} モル）を仕込んだ。また、滴下ロートには、モノクロロベンゼン300gに五塩化リン125g（0.6モル）を溶解した溶液を仕込んだ。

【0106】

次に、四頸フラスコの内容物を攪拌しながら昇温させ、内温が132℃に到達した時点において、滴下ロートの内容物を15時間かけて滴下した。そして、滴下終了後、温度を130～132℃に維持しながら、さらに2時間反応を続けた。反応終了後、反応液を冷却し、未反応の塩化アンモニウムをろ過により分離した。反応液（濾液）からモノクロルベンゼンを環状ジクロルホスファゼン混合物濃度が75重量%になるまで回収し、-5℃まで冷却すると、白色結晶が析出した。析出した結晶をろ過分離して乾燥すると、41g（収率59%）の白色結晶が得られた。当該結晶は、高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、オクタクロロシクロテトラホスファゼンを9.0%含むヘキサクロロシクロトリホスファゼン（ヘキサクロロシクロトリホスファゼン量91.0%）であった。

30

【0107】

実施例1-a（部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの製造）

（反応材料の調製）

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた1リットルの四頸フラスコにフェノール49g（0.52モル）を加え、これを200mlのシクロペンチルメチルエーテルに溶解した。一方、滴下ロートにナトリウムメトキシドを28重量%含むメタノール溶液100.3g（ナトリウムメトキシド換算で0.52モル）を仕込んだ。そして、滴下ロートの内容物を45分かけて四頸フラスコ内に滴下した。その後、四頸フラスコの内容物を106℃まで加熱してメタノールとシクロペンチルメチルエーテルの一部とを留去し、全量が250mlに調整された、フェノールナトリウム塩のシクロペンチルメチルエーテル溶液（第一溶液）を調製した。

40

50

【0108】

さらに、製造例1で得られたヘキサクロロシクロトリホスファゼン65g(0.56ユニットモル)を150mlのシクロペンチルメチルエーテルに溶解して0℃以下に冷却し、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのシクロペンチルメチルエーテル溶液(第二溶液)を調製した。

【0109】

(部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの製造)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた1リットルの四頸フラスコに第二溶液を仕込み、また、滴下ロートに第一溶液を仕込んだ。そして、第二溶液を0±5℃に維持しながら、第二溶液に対して第一溶液を150分かけて滴下した。滴下終了後、温度を20～30℃に維持しながら2時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過して食塩を分離し、この食塩を少量のシクロペンチルメチルエーテルを用いて洗浄した。これにより、塩素原子の一部がフェノキシ基により置換された部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンを含む反応液を得た。

【0110】

実施例1-b(ヘキサオキシアリール-シクロトリホスファゼンの製造)

(反応材料の調製)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた1リットルの四頸フラスコに4-シアノフェノール80g(0.67モル)を加え、これを400mlのシクロペンチルメチルエーテルに溶解した。一方、滴下ロートにナトリウムメトキシドを28重量%含むメタノール溶液129.2g(ナトリウムメトキシド換算で0.67モル)を仕込んだ。そして、滴下ロートの内容物を150分かけて四頸フラスコ内に滴下した。その後、四頸フラスコの内容物を106℃まで加熱してメタノールとシクロペンチルメチルエーテルの一部とを留去し、全量が450mlに調整された、4-シアノフェノールナトリウム塩のシクロペンチルメチルエーテル溶液(第三溶液)を調製した。

【0111】

(ヘキサオキシアリール-シクロトリホスファゼンの製造)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた1リットルの四頸フラスコに第三溶液を仕込み、これにテトラブチルアンモニウムブロマイド1gを添加して溶解した。また、滴下ロートに実施例1-aで得られた反応液の全量を仕込んだ。そして、四頸フラスコの内容物の温度を25～50℃に維持しつつ、当該内容物に対して反応液を150分かけて滴下した。滴下終了後、四頸フラスコを加熱し、シクロペンチルメチルエーテルの還流下で2時間反応させたところ、この反応液のピリジン/アニリン呈色反応がマイナスになった。反応をさらに4時間継続し、反応を終了した。

【0112】

(分離・精製工程)

上述の反応工程で得られた反応液を25℃まで冷却した後に濾過し、反応で生成した食塩と未反応の4-シアノフェノールナトリウム塩とを分離した。このように処理した反応液を希アルカリ水溶液と水とで数回洗浄し、洗浄後の反応液からシクロペンチルメチルエーテルを回収した。残留物に含水メタノールを加えて濾過し、得られた結晶を乾燥したところ、その重量は139gであった(収率96.9%)。この結晶の融点は103～125℃であった。また、この結晶は、高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、ジフェノキシ-テトラ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼン16.10%、トリフェノキシ-トリ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼン80.20%およびテトラフェノキシ-ジ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼン3.08%を含むシクロトリホスファゼン誘導体混合物であり、実施例1-aにおいてヘキサクロロシクロトリホスファゼンに対して使用したフェノールナトリウム塩と、本実施例において使用した4-シアノフェノールナトリウム塩との比率に対応したシクロトリホスファゼン誘導体、すなわち、トリフェノキシ-トリ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼンを主に含むことが判明した。また、このシクロトリホスファゼン誘導体混合物は、既述の方法

により残留活性ハロゲン原子量（残留活性塩素量）を測定したところ、50 ppm未満であった。

【0113】

実施例2 - a（部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの製造）

（反応材料の調製）

攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた1リットルのフラスコにフェノール52.7g（0.56モル）を加え、これを200mlのシクロペンチルメチルエーテルに溶解した。そして、攪拌下のこの溶液に対し、粉末状のナトリウムメトキシド30.2g（0.56モル）を加えた。フラスコの内容物をシクロペンチルメチルエーテルの沸点まで昇温させてメタノールを留去し、全量が250mlに調整された、フェノールナトリウム塩のシクロペンチルメチルエーテル溶液（第一溶液）を得た。

10

【0114】

さらに、製造例2で得られたヘキサクロロシクロトリホスファゼン65g（0.56ユニットモル）を150mlのシクロペンチルメチルエーテルに溶解して0℃以下に冷却し、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのシクロペンチルメチルエーテル溶液（第二溶液）を調製した。

【0115】

（部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの製造）

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた1リットルの四頸フラスコに第二溶液を仕込み、また、滴下ロートに第一溶液を仕込んだ。そして、第二溶液を0±5℃に維持しながら、第二溶液に対して第一溶液を150分かけて滴下した。滴下終了後、温度を20～30℃に維持しながら2時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過して食塩を分離し、この食塩を少量のシクロペンチルメチルエーテルを用いて洗浄した。これにより、塩素原子の一部がフェノキシ基により置換された部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンを含む反応液を得た。

20

【0116】

実施例2 - b（ヘキサオキシアリール - シクロトリホスファゼンの製造）

（反応材料の調製）

攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた1リットルのフラスコに4 - シアノフェノール80g（0.67モル）を加え、これを800mlのアセトニトリルに溶解した。この溶液に水酸化カリウム37.5g（0.67モル）を加えて70～80℃で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液にn - ヘキサン100mlを加えて加熱し、塔頂温度が55～82℃の留分を回収して溶液から水分を除去した。さらに、当該溶液からアセトニトリルの一部を留去した後、当該溶液にシクロペンチルメチルエーテル200mlを加え、全量を300mlに調整した。これにより、4 - シアノフェノールカリウム塩のシクロペンチルメチルエーテル溶液（第三溶液）を得た。

30

【0117】

（ヘキサオキシアリール - シクロトリホスファゼンの製造）

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた1リットルの四頸フラスコに第三溶液を仕込んだ。また、滴下ロートに実施例2 - aで得られた反応液の全量を仕込んだ。そして、四頸フラスコの内容物の温度を約25℃に維持しつつ、当該内容物に対して反応液を150分かけて滴下した。滴下終了後、四頸フラスコの内容物を25℃に維持しながら1時間反応させ、さらに、当該内容物を80℃まで昇温して2時間反応させたところ、この反応液のピリジン/アニリン呈色反応がマイナスになった。シクロペンチルメチルエーテルの還流下で反応をさらに4時間継続し、反応を終了した。

40

【0118】

（分離・精製工程）

上述の反応工程で得られた反応液を25℃まで冷却した後に濾過し、反応で生成した塩化カリウムと未反応の4 - シアノフェノールカリウム塩とを分離した。このように処理した反応液を希アルカリ水溶液と水とで数回洗浄し、洗浄後の反応液からシクロペンチルメ

50

チルエーテルを回収した。残留物に含水メタノールを加えて放置したところ、結晶が得られた。得られた結晶を乾燥したところ、その重量は137.4 gであった(収率95.8%)。この結晶の融点は80~120 であつた。また、この結晶は、高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、ジフェノキシ-テトラ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼン2.40%、トリフェノキシ-トリ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼン89.40%およびテトラフェノキシ-ジ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼン5.50%を含むシクロトリホスファゼン誘導体混合物であり、実施例2-aにおいてヘキサクロロシクロトリホスファゼンに対して使用したフェノールナトリウム塩と、本実施例において用いた4-シアノフェノールカリウム塩との比率に対応したシクロトリホスファゼン誘導体、すなわち、トリフェノキシ-トリ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼンを主に含むことが判明した。また、このシクロトリホスファゼン誘導体混合物は、既述の方法により残留活性ハロゲン原子量(残留活性塩素量)を測定したところ、50 ppm未満であつた。

10

【0119】

実施例3-a(部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの製造)

(反応材料の調製)

攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた1リットルのフラスコにフェノール35.1 g(0.373 mol)を加え、これを200 mlのシクロペンチルメチルエーテルに溶解した。そして、攪拌下のこの溶液に対し、粉末状のナトリウムメトキシド20.1 g(0.373 mol)を加えた。フラスコの内容物をシクロペンチルメチルエーテルの沸点まで昇温させてメタノールを留去し、全量が250 mlに調整された、フェノールナトリウム塩のシクロペンチルメチルエーテル溶液(第一溶液)を得た。

20

【0120】

さらに、製造例2で得られたヘキサクロロシクロトリホスファゼン65 g(0.56 mol)を150 mlのシクロペンチルメチルエーテルに溶解して0 以下に冷却し、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのシクロペンチルメチルエーテル溶液(第二溶液)を調製した。

【0121】

(部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの製造)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた1リットルの四頸フラスコに第二溶液を仕込み、また、滴下ロートに第一溶液を仕込んだ。そして、第二溶液を0±5 に維持しながら、第二溶液に対して第一溶液を150分かけて滴下した。滴下終了後、温度を20~30 に維持しながら2時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過して食塩を分離し、この食塩を少量のシクロペンチルメチルエーテルを用いて洗浄した。これにより、塩素原子の一部がフェノキシ基により置換された部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンを含む反応液を得た。

30

【0122】

実施例3-b(ヘキサオキシアリール-シクロトリホスファゼンの製造)

(反応材料の調製)

攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた1リットルのフラスコに4-シアノフェノール100 g(0.85 mol)を加え、これを1,000 mlのアセトニトリルに溶解した。この溶液に水酸化カリウム47 g(0.84 mol)を加えて70~80 で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液にn-ヘキサン100 mlを加えて加熱し、塔頂温度が55~82 の留分を回収して溶液から水分を除去した。さらに、当該溶液からアセトニトリルの一部を留去した後、当該溶液にシクロペンチルメチルエーテル200 mlを加え、全量を300 mlに調整した。これにより、4-シアノフェノールカリウム塩のシクロペンチルメチルエーテル溶液(第三溶液)を得た。

40

【0123】

(ヘキサオキシアリール-シクロトリホスファゼンの製造)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた1リットルの四頸フラスコに第

50

三溶液を仕込んだ。また、滴下ロートに実施例 3 - a で得られた反応液の全量を仕込んだ。そして、四頸フラスコの内容物の温度を約 25 に維持しつつ、当該内容物に対して反応液を 150 分かけて滴下した。滴下終了後、四頸フラスコの内容物を 25 に維持しながら 1 時間反応させ、さらに、当該内容物を 80 まで昇温して 2 時間反応させたところ、この反応液のピリジン / アニリン呈色反応がマイナスになった。シクロペンチルメチルエーテルの還流下で反応をさらに 4 時間継続し、反応を終了した。

【0124】

(分離・精製工程)

上述の反応工程で得られた反応液を 25 まで冷却した後に濾過し、反応で生成した塩化カリウムと未反応の 4 - シアノフェノールカリウム塩とを分離した。このように処理した反応液を希アルカリ水溶液と水とで数回洗浄し、洗浄後の反応液からシクロペンチルメチルエーテルを回収した。残留物に含水メタノールを加えて放置したところ、結晶が得られた。得られた結晶を乾燥したところ、その重量は 142 g であった (収率 95.8%)。この結晶の融点は 115 ~ 144 であった。また、この結晶は、高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、フェノキシ - ペンタ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼン 10.10%、ジフェノキシ - テトラ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼン 85.90% およびトリフェノキシ - トリ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼン 3.90% を含むシクロトリホスファゼン誘導体混合物であり、実施例 3 - a においてヘキサクロロシクロトリホスファゼンに対して使用したフェノールナトリウム塩と、本実施例において用いた 4 - シアノフェノールカリウム塩との比率に対応したシクロトリホスファゼン誘導体、すなわち、ジフェノキシ - テトラ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼンを主に含むことが判明した。また、このシクロトリホスファゼン誘導体混合物は、既述の方法により残留活性ハロゲン原子量 (残留活性塩素量) を測定したところ、50 ppm 未満であった。

【0125】

実施例 4 - a (部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの製造)

(反応材料の調製)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた 1 リットルの四頸フラスコにフェノール 47.2 g (0.502 モル) を加え、これを 290 ml のシクロペンチルメチルエーテルに溶解した。一方、滴下ロートに液状苛性ソーダ (NaOH 20 g / 水 20 g) を仕込んだ。そして、シクロペンチルメチルエーテルの還流下において、四頸フラスコ内に滴下ロートの内容物を滴下して共沸脱水し、全量が 250 ml に調整された、フェノールナトリウム塩のシクロペンチルメチルエーテル溶液 (第一溶液) を調製した。

【0126】

さらに、製造例 3 で得られた、オクタクロロシクロテトラホスファゼン 9.0% を含むヘキサクロロシクロトリホスファゼン 65 g (0.56 ユニットモル) を 150 ml のシクロペンチルメチルエーテルに溶解して 0 以下に冷却し、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのシクロペンチルメチルエーテル溶液 (第二溶液) を調製した。

【0127】

(部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの製造)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 1 リットルの四頸フラスコに第一溶液を仕込み、また、滴下ロートに第二溶液を仕込んだ。そして、第一溶液を 0 ~ 10 に維持しながら、第一溶液に対して第二溶液を 80 分かけて滴下した。滴下終了後、温度を 20 ~ 30 に維持しながら 1 時間反応させた。さらに、50 まで 1 時間かけて昇温し、同温度で 4 時間反応した。反応終了後、反応液を濾過して食塩を分離し、この食塩を少量のシクロペンチルメチルエーテルを用いて洗浄した。これにより、塩素原子の一部がフェノキシ基により置換された部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンを含む反応液を得た。

【0128】

実施例 4 - b (ヘキサオキシアリール - シクロトリホスファゼンの製造)

(反応材料の調製)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた 1 リットルの四頸フラスコに 4 - シアノフェノール 84.3 g (0.708 モル) を加え、これを 600 ml のシクロペンチルメチルエーテルに溶解した。一方、滴下ロートに液状苛性カリ (KOH 39 g / 水 39 g) を仕込んだ。そして、シクロペンチルメチルエーテルの還流下において、四頸フラスコ内に滴下ロートの内容物を滴下して共沸脱水し、全量が 550 ml に調整された、4 - シアノフェノールカリウム塩のシクロペンチルメチルエーテル溶液 (第三溶液) を調製した。

【0129】

(ヘキサオキシアリール - シクロトリホスファゼンの製造)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 1 リットルの四頸フラスコに第三溶液を仕込み、これにテトラブチルアンモニウムブロマイド 1 g を添加して溶解した。また、滴下ロートに実施例 4 - a で得られた反応液の全量を仕込んだ。そして、四頸フラスコの内容物の温度を 25 ~ 50 に維持しつつ、当該内容物に対して反応液を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、四頸フラスコを加熱し、シクロペンチルメチルエーテルの還流下で 2 時間反応したところ、この反応液のピリジン/アニリン呈色反応がマイナスになった。シクロペンチルメチルエーテルの還流下で反応をさらに 4 時間継続し、反応を終了した。

【0130】

(分離・精製工程)

上述の反応工程で得られた反応液を 25 まで冷却した後に濾過し、反応で生成した塩化カリウムと未反応の 4 - シアノフェノールカリウム塩とを分離した。このように処理した反応液を希アルカリ水溶液と水とで数回洗浄し、洗浄後の反応液からシクロペンチルメチルエーテルを完全に回収した。残留物に含水メタノールを加えて 80 に加熱し、1 時間攪拌して 25 まで冷却してから濾過したところ、結晶が得られた。得られた結晶を乾燥したところ、その重量は 122 g であった (収率 84.2%)。この結晶の融点は 107 ~ 112 であった。また、この結晶は、高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、フェノキシ - ペンタ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼン 3.2%、ジフェノキシ - テトラ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼン 42.6%、トリフェノキシ - トリ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼン 43.7% およびテトラフェノキシ - ジ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼン 5.0% を含むシクロトリホスファゼン誘導体混合物であり、実施例 4 - a においてオクタクロロシクロテトラホスファゼン 9.0% を含むヘキサクロロシクロトリホスファゼンに対して使用したフェノールナトリウム塩と、本実施例において用いた 4 - シアノフェノールカリウム塩との比率に対応したシクロトリホスファゼン誘導体、すなわち、ジフェノキシ - テトラ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼンとトリフェノキシ - トリ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼンとを主に含むことが判明した。また、このシクロトリホスファゼン誘導体混合物は、既述の方法により残留活性ハロゲン原子量 (残留活性塩素量) を測定したところ、50 ppm 未満であった。

【0131】

実施例 5 - a (部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの製造)

(反応材料の調製)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた 1 リットルの四頸フラスコにハイドロキノンモノメチルエーテル 37.2 g (0.3 モル) およびシクロペンチルメチルエーテル 300 ml を仕込んだ。一方、滴下ロートに液状苛性カリ (KOH 16.8 g / 水 17 g) を仕込んだ。そして、シクロペンチルメチルエーテルの還流下において、四頸フラスコ内に滴下ロートの内容物を滴下して共沸脱水し、全量が 250 ml に調整された、ハイドロキノンモノメチルエーテルカリウム塩のシクロペンチルメチルエーテル溶液 (第一溶液) を調製した。

【0132】

さらに、製造例 1 で得られたヘキサクロロシクロトリホスファゼン 34.8 g (0.3 ユニットモル) を 100 ml のシクロペンチルメチルエーテルに溶解して 25 以下に冷却し、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのシクロペンチルメチルエーテル溶液 (第二溶液) を調製した。

【0133】

(部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの製造)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 1 リットルの四頸フラスコに第一溶液を仕込み、また、滴下ロートに第二溶液を仕込んだ。そして、第一溶液を 20 ~ 25 に維持しながら、第一溶液に対して第二溶液を 60 分かけて滴下した。滴下終了後、温度を 20 ~ 30 に維持しながら 1 時間反応させた。さらに、60 まで 1 時間かけて昇温し、同温度で 10 時間反応した。反応終了後、反応液を濾過して塩化カリウムを分離し、この塩化カリウムを少量のシクロペンチルメチルエーテルを用いて洗浄した。これにより、塩素原子の一部が 4 - メトキシフェノキシ基により置換された部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンを含む反応液を得た。

【0134】

実施例 5 - b (ヘキサオキシアリール - シクロトリホスファゼンの製造)

(反応材料の調製)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた 1 リットルの四頸フラスコにフェノール 35.3 g (0.375 モル) とシクロペンチルメチルエーテル 250 ml とを仕込んだ。一方、滴下ロートに液状苛性カリ (KOH 21 g / 水 21 g) を仕込んだ。そして、シクロペンチルメチルエーテルの還流下において、四頸フラスコ内に滴下ロートの内容物を滴下して共沸脱水し、全量が 200 ml に調整された、フェノールカリウム塩のシクロペンチルメチルエーテル溶液 (第三溶液) を調製した。

【0135】

(ヘキサオキシアリール - シクロトリホスファゼンの製造)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 1 リットルの四頸フラスコに第三溶液を仕込み、また、滴下ロートに実施例 5 - a で得られた反応液の全量を仕込んだ。そして、四頸フラスコの内容物の温度を 30 ~ 50 に維持しつつ、当該内容物に対して反応液を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、テトラブチルアンモニウムブロマイド 1 g を添加して四頸フラスコを加熱し、シクロペンチルメチルエーテルの還流下で 3 時間反応したところ、この反応液のビリジン / アニリン呈色反応がマイナスになった。シクロペンチルメチルエーテルの還流下で反応をさらに 4 時間継続し、反応を終了した。

【0136】

(分離・精製工程)

上述の反応工程で得られた反応液を 25 まで冷却した後に濾過し、反応で生成した塩化カリウムと未反応のフェノールカリウム塩とを分離した。このように処理した反応液を希アルカリ水溶液と水とで数回洗浄し、洗浄後の反応液からシクロペンチルメチルエーテルを完全に回収したところ、69.2 g (収率 88%) のペースト状物が得られた。このペースト状物は、高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、ジフェノキシ - テトラ 4 - メトキシフェノキシ - シクロトリホスファゼン 17.8%、トリフェノキシ - トリ 4 - メトキシフェノキシ - シクロトリホスファゼン 70.8% および テトラフェノキシ - ジ 4 - メトキシフェノキシ - シクロトリホスファゼン 8.8% を含むシクロトリホスファゼン誘導体混合物であり、実施例 5 - a においてヘキサクロロシクロトリホスファゼンに対して使用したハイドロキノンモノメチルエーテルカリウム塩と、本実施例において用いたフェノールカリウム塩との比率に対応したシクロトリホスファゼン誘導体、すなわち、トリフェノキシ - トリ 4 - メトキシフェノキシ - シクロトリホスファゼンを主に含むことが判明した。また、このシクロトリホスファゼン誘導体混合物は、既述の方法により残留活性ハロゲン原子量 (残留活性塩素量) を測定したところ、50 ppm 未満であった。

【0137】

実施例 5 - c (ヘキサオキシアリール - シクロトリホスファゼンの製造)

(反応材料の調製)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた 1 リットルの四頸フラスコにフェノール 35.3 g (0.375 モル) とシクロペンチルメチルエーテル 250 ml とを仕込んだ。一方、滴下ロートに液状苛性カリ (KOH 21 g / 水 21 g) を仕込んだ。そして、シクロペンチルメチルエーテルの還流下において、四頸フラスコ内に滴下ロートの内容物を滴下して共沸脱水し、全量が 200 ml に調整された、フェノールカリウム塩のシクロペンチルメチルエーテル溶液 (第四溶液) を調製した。

【0138】

(ヘキサオキシアリール - シクロトリホスファゼンの製造)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 1 リットルの四頸フラスコに第四溶液を仕込み、また、滴下ロートに実施例 5 - a で得られた反応液の全量を仕込んだ。そして、四頸フラスコの内容物の温度を 30 ~ 50 に維持しつつ、当該内容物に対して反応液を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、四頸フラスコを加熱してシクロペンチルメチルエーテルの還流下で 1 時間反応した。その後、シクロペンチルメチルエーテルを反応液の温度が 120 ~ 125 になるまで回収し、反応液を熔融状態で 10 時間さらに反応させた。なお、熔融状態で反応中の反応液は、熔融開始から 5 時間経過時にピリジン / アニリン呈色反応がマイナスになった。

【0139】

(分離・精製工程)

上述の反応工程で得られた反応液を 100 まで冷却した後、トルエン 500 ml を加えて反応生成物を抽出した。抽出液を 25 に冷却して濾過し、反応で生成した塩化カリウムと未反応のフェノールカリウム塩とを分離した。このように処理した抽出液を希アルカリ水溶液と水とで数回洗浄し、洗浄後の抽出液からトルエンを完全に回収したところ、72.3 g (収率 92%) のペースト状物が得られた。このペースト状物は、高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、ジフェノキシ - テトラ 4 - メトキシフェノキシ - シクロトリホスファゼン 15.2%、トリフェノキシ - トリ 4 - メトキシフェノキシ - シクロトリホスファゼン 72.4% および テトラフェノキシ - ジ 4 - メトキシフェノキシ - シクロトリホスファゼン 10.5% を含むシクロトリホスファゼン誘導体混合物であり、実施例 5 - a においてヘキサクロロシクロトリホスファゼンに対して使用したハイドロキノンモノメチルエーテルカリウム塩と、本実施例において用いたフェノールカリウム塩との比率に対応したシクロトリホスファゼン誘導体、すなわち、トリフェノキシ - トリ 4 - メトキシフェノキシ - シクロトリホスファゼンを主に含むことが判明した。また、このシクロトリホスファゼン誘導体混合物は、既述の方法により残留活性ハロゲン原子量 (残留活性塩素量) を測定したところ、20 ppm 未満であった。

【0140】

実施例 6 - a (部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの製造)

(反応材料の調製)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた 1 リットルの四頸フラスコにフェノール 28.2 g (0.3 モル) とシクロペンチルメチルエーテル 300 ml とを仕込んだ。一方、滴下ロートに液状苛性カリ (KOH 16.8 g (0.3 モル) / 水 17 g) を仕込んだ。そして、シクロペンチルメチルエーテルの還流下において、四頸フラスコ内に滴下ロートの内容物を滴下して共沸脱水し、全量が 250 ml に調整された、フェノールカリウム塩のシクロペンチルメチルエーテル溶液 (第一溶液) を調製した。

【0141】

さらに、製造例 1 で得られた、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン 34.8 g (0.3 ユニットモル) を 100 ml のシクロペンチルメチルエーテルに溶解して 25 以下に冷却し、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのシクロペンチルメチルエーテル溶液 (第二溶液) を調製した。

【0142】

(部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンの製造)

10

20

30

40

50

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 1 リットルの四頸フラスコに第一溶液を仕込み、また、滴下ロートに第二溶液を仕込んだ。そして、第一溶液を 20 ~ 25 に維持しながら、第一溶液に対して第二溶液を 60 分かけて滴下した。滴下終了後、温度を 20 ~ 30 に維持しながら 1 時間反応させた。さらに、50 まで 1 時間かけて昇温し、テトラブチルアンモニウムブロマイド 0.5 g を加えて同温度で 2 時間反応した。反応終了後、反応液を濾過して塩化カリウムを分離し、この塩化カリウムを少量のシクロペンチルメチルエーテルを用いて洗浄した。これにより、塩素原子の一部がフェノキシ基により置換された部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンを含む反応液を得た。

【0143】

実施例 6 - b (ヘキサオキシアリール - シクロトリホスファゼンの製造)

10

(反応材料の調製)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた 1 リットルの四頸フラスコに 4 - ヒドロキシ安息香酸エチル 62.3 g (0.375 モル)、アセトニトリル 650 ml および水酸化カリウム 21 g (0.375 モル) を仕込んだ。そして、これを 40 ~ 50 で攪拌し、アセトニトリルの全量を回収した。その後、シクロペンチルメチルエーテルを 200 ml 加え、4 - ヒドロキシ安息香酸エチルカリウム塩のシクロペンチルメチルエーテル溶液 (第三溶液) を調製した。

【0144】

(ヘキサオキシアリール - シクロトリホスファゼンの製造)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 1 リットルの四頸フラスコに第三溶液を仕込み、また、滴下ロートに実施例 6 - a で得られた反応液の全量を仕込んだ。そして、四頸フラスコの内容物の温度を 30 ~ 50 に維持しつつ、当該内容物に対して反応液を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、テトラブチルアンモニウムブロマイド 1 g を添加し、シクロペンチルメチルエーテルの還流下で 3 時間反応したところ、この反応液のピリジン / アニリン呈色反応がマイナスになった。シクロペンチルメチルエーテルの還流下で反応をさらに 4 時間継続し、反応を終了した。

20

【0145】

(分離・精製工程)

上述の反応工程で得られた反応液を 25 まで冷却した後に濾過し、反応で生成した塩化カリウムと未反応の 4 - ヒドロキシ安息香酸エチルカリウム塩とを分離した。このように処理した反応液を希アルカリ水溶液と水とで数回洗浄し、洗浄後の反応液からシクロペンチルメチルエーテルを完全に回収したところ、82.7 g (収率 96%) の無色ペースト状物質が得られた。この無色ペースト状物質は、高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、ジフェノキシ - テトラ 4 - エトキシカルボニルフェノキシ - シクロトリホスファゼン 3.9%、トリフェノキシ - トリ 4 - エトキシカルボニルフェノキシ - シクロトリホスファゼン 89.9% および テトラフェノキシ - ジ 4 - エトキシカルボニルフェノキシ - シクロトリホスファゼン 8.8% を含むシクロトリホスファゼン誘導体混合物であり、実施例 6 - a においてヘキサクロロシクロトリホスファゼンに対して使用したフェノールカリウム塩と、本実施例において用いた 4 - ヒドロキシ安息香酸エチルカリウム塩との比率に対応したシクロトリホスファゼン誘導体、すなわち、トリフェノキシ - トリ 4 - エトキシカルボニルフェノキシ - シクロトリホスファゼンを主に含むことが判明した。また、このシクロトリホスファゼン誘導体混合物は、既述の方法により残留活性ハロゲン原子量 (残留活性塩素量) を測定したところ、50 ppm 未満であった。

30

40

【0146】

実施例 7

(反応材料の調製)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた 1 リットルの四頸フラスコに 4 - ヒドロキシノンモノメチルエーテル 38.1 g (0.3075 モル)、フェノール 28.9 g (0.3075 モル) およびシクロペンチルメチルエーテル 550 ml を仕込んだ。一方、滴下ロートに液状苛性カリ (KOH 34.4 g / 水 34 g) を仕込んだ。そして、

50

シクロペンチルメチルエーテルの還流下において、四頸フラスコ内に滴下ロートの内容物を滴下して共沸脱水し、全量が500mlに調整された、ハイドロキノンモノメチルエーテルカリウム塩とフェノールカリウム塩とのシクロペンチルメチルエーテル溶液（第一溶液）を調製した。

【0147】

さらに、製造例1で得られたヘキサクロロシクロトリホスファゼン34.8g（0.3ユニットモル）を100mlのシクロペンチルメチルエーテルに溶解して25℃以下に冷却し、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのシクロペンチルメチルエーテル溶液（第二溶液）を調製した。

【0148】

（ヘキサオキシアリール - シクロトリホスファゼンの製造）

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた1リットルの四頸フラスコに第一溶液を仕込み、また、滴下ロートに第二溶液を仕込んだ。そして、第一溶液を20～25℃に維持しながら、第一溶液に対して第二溶液を120分かけて滴下した。滴下終了後、温度を20～30℃に維持しながら1時間反応させた。さらに、60℃まで1時間かけて昇温し、テトラブチルアンモニウムブロマイド1gを加えた。その後、シクロペンチルメチルエーテルの還流下において2時間反応させたところ、この反応液のピリジン/アニリン呈色反応がマイナスになった。

【0149】

次に、反応液からシクロペンチルメチルエーテルの全量を回収し、内温120℃以上の熔融状態で5時間さらに反応させた。反応終了後、100℃まで冷却し、シクロペンチルメチルエーテル450mlを加えて反応生成物を溶解した。

【0150】

（分離・精製工程）

得られた反応生成物のシクロペンチルメチルエーテル溶液を25℃まで冷却した後に濾過し、反応で生成した塩化カリウムと未反応のハイドロキノンモノメチルエーテルカリウム塩およびフェノールカリウム塩を分離した。このように処理したシクロペンチルメチルエーテル溶液を希アルカリ水溶液と水とで数回洗浄し、洗浄後のシクロペンチルメチルエーテル溶液からシクロペンチルメチルエーテルを完全に回収したところ、74.4g（収率95%）のペースト状物質が得られた。このペースト状物質は、高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、ヘキサ4 - メトキシフェノキシ - シクロトリホスファゼン0.9%、フェノキシ - ペンタ4 - メトキシフェノキシ - シクロトリホスファゼン4.4%、ジフェノキシ - テトラ4 - メトキシフェノキシ - シクロトリホスファゼン13.6%、トリフェノキシ - トリ4 - メトキシフェノキシ - シクロトリホスファゼン49.7%、テトラフェノキシ - ジ4 - メトキシフェノキシ - シクロトリホスファゼン20.7%、ペンタフェノキシ - 4 - メトキシフェノキシ - シクロトリホスファゼン6.3%およびヘキサフェノキシ - シクロトリホスファゼン1.1%を含むシクロトリホスファゼン誘導体混合物であり、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンに対して使用したフェノールカリウム塩とハイドロキノンモノメチルエーテルカリウム塩との比率に対応したシクロトリホスファゼン誘導体、すなわち、トリフェノキシ - トリ4 - メトキシフェノキシ - シクロトリホスファゼンを主に含むことが判明した。また、このシクロトリホスファゼン誘導体混合物は、既述の方法により残留活性ハロゲン原子量（残留活性塩素量）を測定したところ、20ppm未満であった。

【0151】

実施例8（ヘキサオキシアリール - シクロトリホスファゼンの製造）

（反応材料の調製）

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた1リットルの四頸フラスコにフェノール28.9g（0.3075モル）、4 - シアノフェノール36.6g（0.3075モル）、シクロペンチルメチルエーテル550mlおよびn - ヘキサン100mlを仕込んだ。一方、滴下ロートに液状苛性カリ（KOH34.4g/水34g）を仕込んだ。

10

20

30

40

50

だ。そして、シクロペンチルメチルエーテルとn-ヘキサンとの還流下において、四頸フラスコ内に滴下ロートの内容物を滴下して共沸脱水し、全量が500mlに調整された、フェノールカリウム塩および4-シアノフェノールカリウム塩のシクロペンチルメチルエーテル溶液（第一溶液）を調製した。

【0152】

また、製造例1で得られたヘキサクロロシクロトリホスファゼン34.8g（0.3ユニットモル）を100mlのシクロペンチルメチルエーテルに溶解して25℃以下に冷却し、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのシクロペンチルメチルエーテル溶液（第二溶液）を調製した。

【0153】

（ヘキサオキシアリール-シクロトリホスファゼンの製造）

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた1リットルの四頸フラスコに第一溶液を仕込み、また、滴下ロートに第二溶液を仕込んだ。そして、第一溶液を20～25℃に維持しつつ、第一溶液に対して第二溶液を120分かけて滴下した。滴下終了後、温度を20～30℃に維持しながら1時間反応した。続けて、シクロペンチルメチルエーテルの還流下においてさらに20時間反応させたところ、この反応液のピリジン/アニリン呈色反応がマイナスになった。次に、反応液を加熱し、反応液の温度が120～125℃になるまでシクロペンチルメチルエーテルを回収した。そして、反応液を溶融状態でさらに5時間反応させた。

【0154】

（分離・精製工程）

上述の反応工程で得られた反応液を100℃まで冷却した後、シクロペンチルメチルエーテル500mlを加えて反応生成物を抽出した。抽出液を25℃に冷却して濾過し、反応で生成した塩化カリウム、未反応のフェノールカリウム塩および4-シアノフェノールカリウム塩を分離した。このように処理した抽出液を希アルカリ水溶液と水とで数回洗浄し、洗浄後の抽出液からシクロペンチルメチルエーテルを完全に回収した。この残留物に含水メタノールを加えて80℃に加熱し、1時間攪拌して25℃まで冷却したところ、結晶が得られた。得られた結晶をろ過して乾燥したところ、その重量は72.0g（収率93.0%）であった。この結晶の融点は77.4～99.8℃であった。また、この結晶は、高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、ヘキサフェノキシ-シクロトリホスファゼン3.1%、ペンタフェノキシ-4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼン7.6%、テトラフェノキシ-ジ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼン5.3%、トリフェノキシ-トリ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼン48.9%、ジフェノキシ-テトラ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼン18.5%およびフェノキシ-ペンタ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼン6.3%を含むシクロトリホスファゼン誘導体混合物であり、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンに対して使用したフェノールカリウム塩と4-シアノフェノールカリウム塩との比率に対応したシクロトリホスファゼン誘導体、すなわち、トリフェノキシ-トリ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼンを主に含むことが判明した。また、このシクロトリホスファゼン誘導体混合物は、既述の方法により残留活性ハロゲン原子量（残留活性塩素量）を測定したところ、20ppm未満であった。

【0155】

実施例9（ヘキサオキシアリール-シクロトリホスファゼンの製造）

（反応材料の調製）

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた1リットルの四頸フラスコにフェノール28.9g（0.3075モル）、4-シアノフェノール36.6g（0.3075モル）、アセトニトリル550ml、n-ヘキサン100mlおよび水酸化カリウム34.4gを仕込んだ。そして、アセトニトリルおよびn-ヘキサンの還流下に共沸脱水し、シクロペンチルエチルエーテル500mlを加えてシクロペンチルエチルエーテルの沸点までアセトニトリルおよびn-ヘキサンを回収した。これにより、全量が500ml

10

20

30

40

50

1 に調整された、フェノールカリウム塩および 4 - シアノフェノールカリウム塩のシクロペンチルエチルエーテル溶液（第一溶液）を調製した。

【 0 1 5 6 】

また、製造例 1 で得られたヘキサクロロシクロトリホスファゼン 3 4 . 8 g (0 . 3 ユニットモル) を 1 0 0 m l のシクロペンチルエチルエーテルに溶解して 2 5 以下に冷却し、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのシクロペンチルエチルエーテル溶液（第二溶液）を調製した。

【 0 1 5 7 】

（ヘキサオキシアリール - シクロトリホスファゼンの製造）

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた 1 リットルの四頸フラスコに第一溶液を仕込み、また、滴下ロートに第二溶液を仕込んだ。そして、第一溶液を 2 0 ~ 2 5 に維持しつつ、第一溶液に対して第二溶液を 1 2 0 分かけて滴下した。滴下終了後、温度を 2 0 ~ 3 0 に維持しながら 1 時間反応した。続けて、シクロペンチルエチルエーテルの還流下においてさらに 8 時間反応させたところ、この反応液のピリジン / アニリン呈色反応がマイナスになった。シクロペンチルエチルエーテルの還流下で反応をさらに 4 時間継続し、反応を終了した。

【 0 1 5 8 】

（分離・精製工程）

上述の反応工程で得られた反応液を 2 5 まで冷却して濾過し、反応で生成した塩化カリウム、未反応のフェノールカリウム塩および 4 - シアノフェノールカリウム塩を分離した。このように処理した反応液を希アルカリ水溶液と水とで数回洗浄し、洗浄後の反応液からシクロペンチルエチルエーテルを完全に回収した。この残留物に含水メタノールを加えて 8 0 に加熱し、1 時間攪拌して 2 5 まで冷却したところ、結晶が得られた。得られた結晶をろ過して乾燥したところ、その重量は 7 1 . 3 g (収率 9 2 . 7 %) であった。この結晶の融点は 8 0 . 5 ~ 1 0 0 . 2 であった。また、この結晶は、高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、ヘキサフェノキシ - シクロトリホスファゼン 1 . 4 %、ペンタフェノキシ - 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼン 7 . 4 %、テトラフェノキシ - ジ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼン 2 4 . 2 %、トリフェノキシ - トリ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼン 4 9 . 7 %、ジフェノキシ - テトラ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼン 1 2 . 5 % および フェノキシ - ペンタ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼン 2 . 8 % を含むシクロトリホスファゼン誘導体混合物であり、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンに対して使用したフェノールカリウム塩と 4 - シアノフェノールカリウム塩との比率に対応したシクロトリホスファゼン誘導体、すなわち、トリフェノキシ - トリ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼンを主に含むことが判明した。また、このシクロトリホスファゼン誘導体混合物は、既述の方法により残留活性ハロゲン原子量（残留活性塩素量）を測定したところ、5 0 p p m 未満であった。

【 0 1 5 9 】

比較例 1 - a

（反応材料の調製）

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 1 リットルの四頸フラスコにフェノール 5 9 . 2 g (0 . 6 2 9 モル) を加え、これを 3 9 0 m l のメタノールに溶解した。一方、滴下ロートにナトリウムメトキシドを 2 8 重量 % 含むメタノール溶液 1 2 1 . 5 g (ナトリウムメトキシド換算で 0 . 6 2 9 モル) を仕込んだ。そして、滴下ロートの内容物を 4 5 分かけて四頸フラスコ内に滴下した。四頸フラスコの内容物を 3 0 で 1 時間攪拌し、その後、メタノールの全量を留去した。これにより、7 3 . 3 g のフェノールナトリウム塩を得た。得られたフェノールナトリウム塩をテトラヒドロフラン 7 2 5 m l に溶解し、フェノールナトリウム塩のテトラヒドロフラン溶液（第一溶液）を得た。

【 0 1 6 0 】

さらに、製造例 1 で得られたヘキサクロロシクロトリホスファゼン 6 5 g (0 . 5 6 ユ

10

20

30

40

50

ニットモル)を150mlのテトラヒドロフランに溶解して0℃以下に冷却し、ヘキサクロシクロトリホスファゼンのテトラヒドロフラン溶液(第二溶液)を調製した。

【0161】

(反応工程)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた1リットルの四頸フラスコに第二溶液を仕込み、また、滴下ロートに第一溶液を仕込んだ。そして、第一溶液を-5~0℃に維持しながら、第二溶液に対して第一溶液を150分かけて滴下した。滴下終了後、温度を0~5℃に維持しながら2時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、少量のテトラヒドロフランを用いて洗浄した。反応液からテトラヒドロフランの全量除去したところ、塩素原子の一部がフェノキシ基により置換された部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンを含む、126.5gの白濁ペースト状物が得られた。

10

【0162】

比較例1-b

(反応材料の調製)

4-シアノフェノール59.6g(0.5モル)をトリエチルアミン500mlに溶解し、4-シアノフェノールのトリエチルアミン溶液(第三液)を調製した。

(反応工程)

攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた1リットルのフラスコに比較例1-aで得られた白濁ペースト状物の全量を仕込み、これに第三液を加えた。そして、フラスコの内容物を還流下において10時間反応させたところ、反応液のピリジン/アニリン呈色反応がマイナスになった。

20

【0163】

(分離・精製工程)

上述の反応工程の反応終了後、反応液を1,500mlの冷水中に投入し、固液分離した。そして、分離された固相を希アルカリ水溶液と水とで数回洗浄し、さらにメタノール400mlで2回洗浄して乾燥したところ、65.5gの白色結晶が得られた(収率47.2%)。この結晶の融点は60~102℃であった。また、得られた結晶を高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、この結晶は、ジフェノキシ-テトラ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼン1.69%、トリフェノキシ-トリ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼン76.08%およびテトラフェノキシ-ジ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼン18.72%を含むシクロトリホスファゼン誘導体混合物であり、比較例1-aにおいてヘキサクロシクロトリホスファゼンに対して使用したフェノールナトリウム塩と、本比較例において用いた4-シアノフェノールとの比率に近いシクロトリホスファゼン誘導体、すなわち、トリフェノキシ-トリ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼンを主に含むことが判明した。但し、このシクロトリホスファゼン誘導体混合物は、既述の方法により残留活性ハロゲン原子量(残留活性塩素量)を測定したところ、2,400ppmであり、樹脂材料の改質剤としての利用は困難であった。

30

【0164】

比較例2-a

(反応材料の調製)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた1リットルの四頸フラスコにフェノール52.7g(0.56モル)を加え、これを390mlのメタノールに溶解した。一方、滴下ロートにナトリウムメトキシドを28重量%含むメタノール溶液108g(ナトリウムメトキシド換算で0.56モル)を仕込んだ。そして、滴下ロートの内容物を45分かけて四頸フラスコ内に滴下した。四頸フラスコの内容物を30℃で1時間攪拌した後、メタノールの全量を留去し、残留物を725mlのテトラヒドロフランに溶解してフェノールナトリウム塩のテトラヒドロフラン溶液(第一溶液)を調製した。

40

【0165】

さらに、製造例1で得られたヘキサクロシクロトリホスファゼン65g(0.56モル)

50

ニットモル)を150mlのテトラヒドロフランに溶解して0℃以下に冷却し、ヘキサクロシクロトリホスファゼンのテトラヒドロフラン溶液(第二溶液)を調製した。

【0166】

(反応工程)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた1リットルの四頸フラスコに第二溶液を仕込み、また、滴下ロートに第一溶液を仕込んだ。そして、第一溶液を-5~0℃に維持しながら、第二溶液に対して第一溶液を150分かけて滴下した。滴下終了後、温度を0~5℃に維持しながら2時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、少量のテトラヒドロフランを用いて洗浄した。反応液からテトラヒドロフランの全量を除去したところ、塩素原子の一部がフェノキシ基により置換された部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンを含む白濁ペースト状物が得られた。

10

【0167】

比較例2-b

(反応材料の調製)

4-シアノフェノール80g(0.67モル)をトリエチルアミン800mlに溶解し、4-シアノフェノールのトリエチルアミン溶液(第三液)を調製した。

【0168】

(反応工程)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた1リットルの四頸フラスコに比較例2-aで得られた白濁ペースト状物の全量を加え、これを200mlのトリエチルアミンに溶解した。また、滴下ロートに第三液を仕込んだ。そして、四頸フラスコの内容物に対して第三液を滴下し、さらに、1gの4-ジメチルアミノピリジンを加えて還流下で25時間反応させたところ、ピリジン/アニリン呈色反応がマイナスになった。

20

【0169】

(分離・精製工程)

上述の反応工程の反応終了後、反応液を2,000mlの冷水中に投入し、固液分離した。そして、分離された固相をトルエンに溶解し、この溶液を希アルカリ水溶液と希硫酸とで数回洗浄し、さらに水洗した。洗浄後の溶液からトルエンを除去し、残留物に対してメタノールによる精製を数回繰り返して乾燥したところ、58.2gの結晶が得られた(収率40.6%)。この結晶の融点は100~121.8℃であった。また、得られた結晶を高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、この結晶は、ジフェノキシ-テトラ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼン1.90%、トリフェノキシ-トリ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼン93.10%およびテトラフェノキシ-ジ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼン4.90%を含むシクロトリホスファゼン誘導体混合物であり、比較例2-aにおいてヘキサクロシクロトリホスファゼンに対して使用したフェノールナトリウム塩と、本比較例において使用した4-シアノフェノールとの比率に対応したシクロトリホスファゼン誘導体、すなわち、トリフェノキシ-トリ4-シアノフェノキシ-シクロトリホスファゼンを主に含むことが判明した。但し、このシクロトリホスファゼン誘導体混合物は、既述の方法により残留活性ハロゲン原子量(残留活性塩素量)を測定したところ、800ppmであり、樹脂材料の改質剤としての利用は困難であった。

30

40

【0170】

比較例3

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた1リットルの四頸フラスコに4-シアノフェノール20.9g(0.175モル)、フェノール16.5g(0.175モル)およびトルエン135mlを仕込んだ。そして、四頸フラスコの内容物を攪拌しながら固形水酸化ナトリウム14g(0.35モル)を添加して還流下において反応させ、6時間かけて、生成した水を共沸脱水により除去した。その後、反応液を20℃まで冷却した。

【0171】

50

次に、製造例 2 で得られたヘキサクロロシクロトリホスファゼン 15.5 g (0.133 ユニットモル) をモノクロルベンゼン 80 ml に溶解し、溶液を調製した。この溶液を滴下ロートに仕込み、常温の上述の反応液に対して 40 分かけて、内温 30 以下で滴下した。滴下終了後、1 時間常温で反応させ、この反応液を 12 時間還流しながらさらに反応させた。反応終了後、ピリジン/アニリン発色テストを実施したが、赤色を呈した。反応液を冷却した後、水 80 ml を加えて全量を濾過し、固体分を分離して乾燥した。これにより、未反応の 4 - シアノフェノールナトリウム塩およびフェノールナトリウム塩 (合計で 21.1 g) が鱗片状の白色固体状態で回収された。一方、濾液を希アルカリ水溶液 100 ml と水 100 ml とで洗浄し、その有機層から減圧下で溶剤を除去してペースト状物を得た。このペースト状物は、高速液体クロマトグラフィーによる分析結果から、ヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン 65.3%、ペンタフェノキシ - モノ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼン 25.1%、トリフェノキシ - トリ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼン 4.7%、ジフェノキシ - テトラ 4 - シアノフェノキシ - シクロトリホスファゼン 2.7% および未反応塩素分を含有するフェノキシシクロトリホスファゼン類の混合物と考えられる。したがって、この反応では、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンに対して使用したフェノールと 4 - シアノフェノールとの比率に対応したシクロトリホスファゼン誘導体は実質的に得られなかった。また、ここで得られたフェノキシシクロトリホスファゼン類の混合物は、既述の方法により残留活性ハロゲン原子量 (残留活性塩素量) を測定したところ、4,500 ppm であり、樹脂材料の改質剤としての利用は困難であった。

【0172】

評価

エポキシ樹脂 (JER 株式会社の商品名 “エピコート 828”)、変性ポリフェニレンエーテル樹脂 (日本 G. E. プラスチックス株式会社の商品名 “ノリル 640 - 111”)、硬化剤 (ジアミノジフェニルメタン) 並びに実施例 1 - b、実施例 2 - b、実施例 3 - b および実施例 4 - b (以下、これらの実施例を「評価実施例」と云う) のいずれかにおいて得られたシクロトリホスファゼン誘導体混合物を表 1 に示す割合で混合し、エポキシ樹脂組成物を調製した (試料 1 ~ 4)。また、比較のため、シクロトリホスファゼン誘導体混合物を添加せずに、同様のエポキシ樹脂組成物を調製した (試料 5)。さらに、比較のため、評価実施例で得られたシクロトリホスファゼン誘導体混合物に代えてケミプロ化成株式会社の商品名 “KD - 302S” (ホスファゼン系難燃剤) を用いて同様のエポキシ樹脂組成物を調製した (試料 6)。

【0173】

上述のようにして得られた各エポキシ樹脂組成物を温度 200、圧力 3 MPa、時間 120 分の硬化条件で板状に成形した。そして、得られた板状の成形物から 0.2 mm x 12.5 mm x 13 mm の試料を切出し、その難燃性とガラス転移点とを調べた。難燃性は、Underwriters Laboratories の “Test for Flammability of Plastics Materials - UL94” に従って平均値 (AV) および最大値 (MAX) を測定した。難燃性は、平均値 (AV) が 5 秒以下であれば特に良好である。また、ガラス転移点は、セイコーインスツルメンツ株式会社製の粘弾性スペクトロメーター “DMS 200” を用いて測定した。ガラス転移点は、180 以上であれば良好であり、190 以上であれば特に良好である。結果を表 1 に示す。

【0174】

【表 1】

表 1

	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	試料 6
エポキシ樹脂	58	58	58	58	58	58
変性ポリフェニレンエーテル樹脂	40	40	40	40	40	40
硬化剤	1	1	1	1	1	1
シクロトリホスファゼン誘導体混合物	30 (実施例 1 - b)	30 (実施例 2 - b)	30 (実施例 3 - b)	30 (実施例 4 - b)	0	0
KD-302S	0	0	0	0	0	30
ガラス転移点 (°C)	186	185	202	197	202	160
難燃性 AV/MAX (秒)	4.0/6.0	4.9/6.7	7.5/18.0	6.6/17.6	焼失 (判定不能)	2.0/5.0

表 1 によると、評価実施例のシクロトリホスファゼン誘導体混合物を含む試料 1 ~ 4 のエポキシ樹脂組成物からなる成形体は、シクロトリホスファゼン誘導体混合物を含まない試料 5 のエポキシ樹脂組成物からなる成形体に比べて難燃性が顕著に優れている。また、他のホスファゼン系難燃剤を用いた試料 6 と比較すると、試料 1 ~ 4 の成形体は、ガラス転移点が大幅に低下していないことがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 宮武 博昭
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 神野 将志

(56)参考文献 特開2 0 0 1 - 1 9 2 3 9 2 (J P , A)
特開平1 1 - 1 8 1 4 2 9 (J P , A)
特開2 0 0 2 - 3 6 3 1 9 3 (J P , A)
特表平0 2 - 5 0 2 7 3 1 (J P , A)
特開2 0 0 0 - 1 9 8 7 9 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 F 9 / 6 5 8 1 - 9 / 6 5 9 3