

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4635155号
(P4635155)

(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.

C07F 9/6593 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

F 1

C07F 9/6593
C07B 61/00 300

請求項の数 8 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2005-258751 (P2005-258751)
 (22) 出願日 平成17年9月7日 (2005.9.7)
 (65) 公開番号 特開2006-117637 (P2006-117637A)
 (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1676番地
 (74) 代理人 10009841
 弁理士 市川 恒彦
 (72) 発明者 丸山 稔
 香川県丸亀市中津町1676番地 株式会
 社伏見製薬所内
 (72) 発明者 池田 慶明
 香川県丸亀市中津町1676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1676番地 株式会
 社伏見製薬所内

最終頁に続く

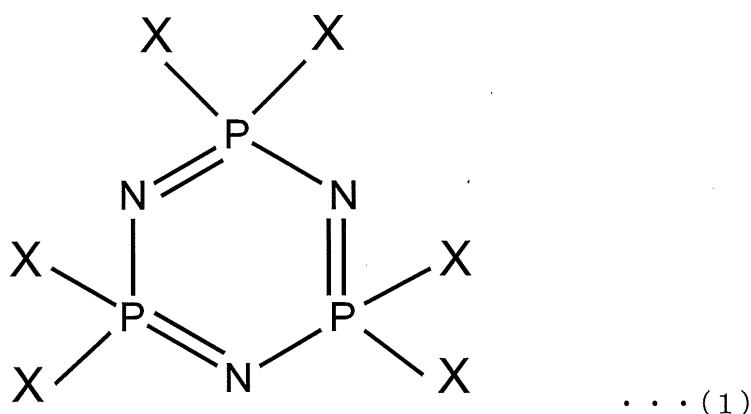
(54) 【発明の名称】シクロトリホスファゼン誘導体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

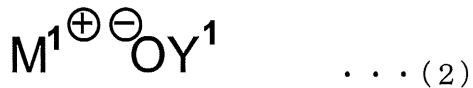
下記の一般式(1)で示されるヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンと、下記の一般式(2)で示される第一の有機塩とを第一の溶媒中において-30~80の温度範囲で反応させ、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンを得る第一反応工程と、

【化1】



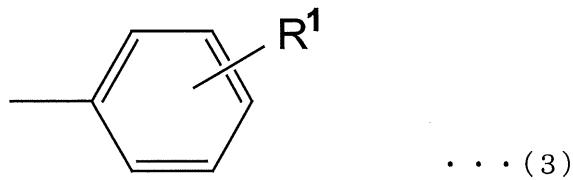
(一般式(1)において、Xはハロゲン原子を示す。)

【化2】

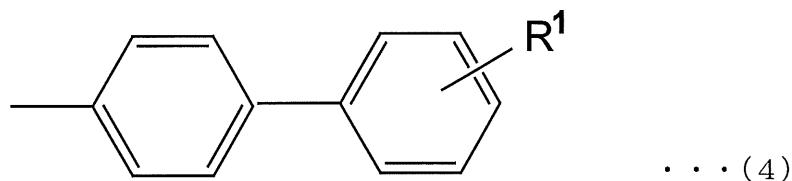


(一般式(2)において、 M^1 はアルカリ金属を示し、 Y^1 は次の一般式(3)または(4)で示される基である。)

【化3】



10



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。)

前記第一反応工程により得られた前記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(5)で示される第二の有機塩とを第二の溶媒中において20℃から前記第二の溶媒の沸点の温度範囲で反応させる第二反応工程と、

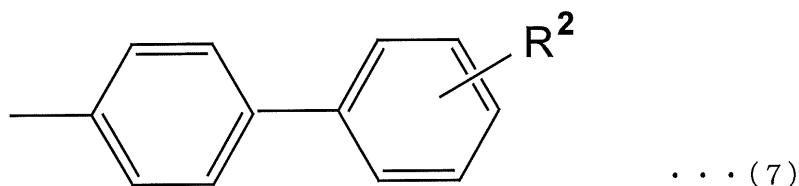
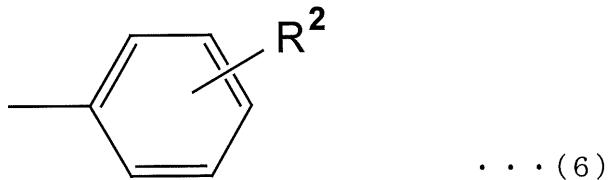
【化4】



30

(一般式(5)において、 M^2 はアルカリ金属を示し、 Y^2 は次の一般式(6)または(7)で示される基である。)

【化5】



10

一般式(6)および(7)において、R²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。)

前記第二反応工程の反応系から前記第二の溶媒を除去し、前記第二反応工程での反応生成物を溶融状態で反応させる第三反応工程と、
20
を含むシクロトリホスファゼン誘導体の製造方法。

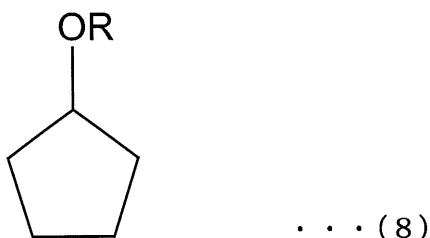
【請求項2】

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】

前記第一の溶媒および前記第二の溶媒の少なくとも一方が下記の式(8)で示されるシクロペンチルアルキルエーテルである、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。

【化6】



30

(式中、Rはアルキル基を示す。)

【請求項4】

40

前記第一の溶媒および前記第二の溶媒の少なくとも一つに対し、次の一般式(9)で示される四級アンモニウム塩および次の一般式(10)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7】



(一般式(9)および(10)において、R³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は、前記第一の溶媒に対して添加される前記四級アンモニウム塩については一般式(2)のY¹と同じであり、前記第二の溶媒に対して添加される前記四級アンモニウム塩については一般式(5)のY²と同じである。) 10

【請求項5】

前記一般式(2)のY¹と前記一般式(5)のY²とが同一である、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6】

前記一般式(5)のY²が前記一般式(2)のY¹と異なる、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】

前記一般式(2)のY¹がフェニル基であり、かつ、前記一般式(5)のY²が4-シアノフェニル基である、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。 20

【請求項8】

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モル用い、前記第二の有機塩を少なくとも3.0モル用いる、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。

【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、三つの各リン原子のそれぞれにフェノキシ基などのアリールオキシ基が二つずつ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。 30

【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アリールオキシ基が二つずつ結合した構造を有するシクロトリホスファゼン誘導体は、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。この種のシクロトリホスファゼン誘導体は、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 40 ことから、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樹脂材料用の難燃剤として特に有用である。

【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、上述のようなシクロトリホスファゼン誘導体は、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アリールオキシ基で置換することにより製造されている。

【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）をアリールオキシ基で置換し、目的のシクロトリホスファゼン誘導体を製造する方法は、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。

10

【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。

20

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ラート類を、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンと共に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。

30

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ラ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

40

【特許文献12】特開2002-256269号公報

【0008】

しかし、上記各製造方法は、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全てをアリールオキシ基で置換するのが困難であり、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（Tg）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

50

用の難燃剤としては使用しにくい。このため、上記各製造方法により得られたシクロトリホスファゼン誘導体は、未反応の活性ハロゲン原子を有する一部置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンを除去する必要があるが、そのための分離・精製工程は煩雑であり、また、そのような分離・精製工程を経ても一部置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンを完全に除去するのは極めて困難である。したがって、上記各製造方法では、分離・精製工程を経たとしても、例えば残留活性ハロゲン原子量が 50 ppm 未満のシクロトリホスファゼン誘導体を得るのは非常に困難である。

【0009】

また、上記各製造方法では、二種類のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ基とシアノフェノキシ基とが所定の比率で置換したシクロトリホスファゼン誘導体を得るのが困難である。例えば、特許文献 5 は、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンに対して 4 - シアノフェノールとフェノールとを所定の比率で含む混合物を反応させれば、当該比率に応じた比率で活性ハロゲン原子が 4 - シアノフェノールとフェノールとに置換されたシクロトリホスファゼン誘導体が得られるとしているが、本発明者等が当該方法を追試したところによると、大量のテトラヒドロフランに 4 - シアノフェノールおよびフェノールのアルカリ金属塩を溶解した均一反応系では、フェノールよりも反応性が高い 4 - シアノフェノールが主としてヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンと反応してしまうため、4 - シアノフェノールとフェノールとが所定の比率で置換したシクロトリホスファゼン誘導体を得るのは極めて困難である。また、4 - シアノフェノールおよびフェノールのアルカリ金属塩が溶解しない、トルエン等の不均一反応系では、フェノールが主としてヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンと反応してしまい、実質的には、殆どの活性ハロゲン原子がフェノキシ基により置換されるので、活性ハロゲン原子と 4 - シアノフェノキシ基との置換は非常に起こりにくい。このため、この場合は、反応を長時間継続しても、活性ハロゲン原子の全てをフェノキシ基で置換することは困難である。

【0010】

本発明の目的は、残留活性ハロゲン原子量が 50 ppm 未満のシクロトリホスファゼン誘導体を容易に製造することにある。

【0011】

本発明の他の目的は、二種類のアリールオキシ基を所定の比率で有するシクロトリホスファゼン誘導体を容易に製造することにある。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

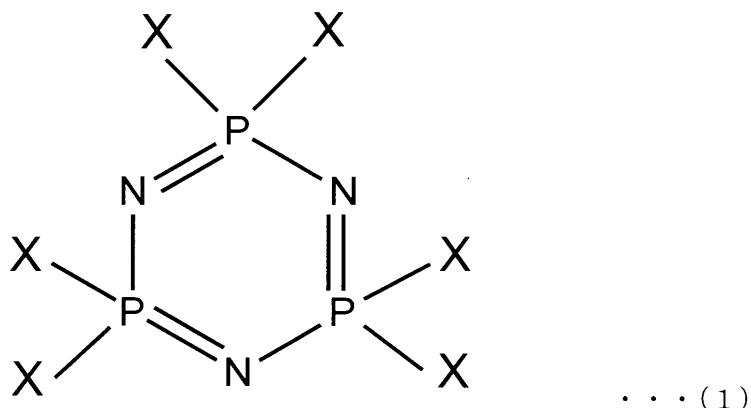
【0012】

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、次の工程を含んでいる。

下記の一般式 (1) 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) で示される第一の有機塩とを第一の溶媒中において -30 ~ 80 の温度範囲で反応させ、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンを得る第一反応工程。

【0013】

【化1】



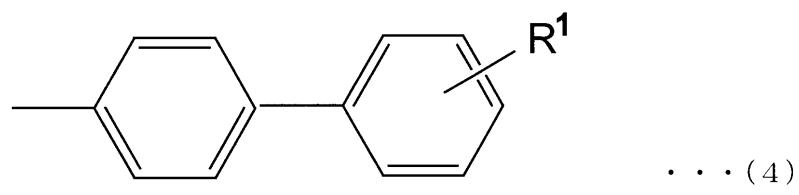
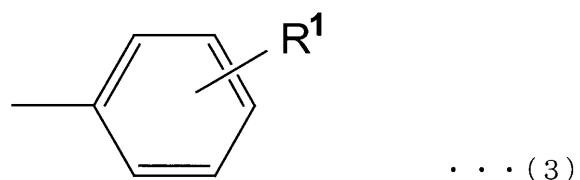
一般式(1)において、Xはハロゲン原子を示す。

【化2】



一般式(2)において、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3】



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。

【0014】

第一反応工程により得られた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(5)で示される第二の有機塩とを第二の溶媒中において20℃から第二の溶媒の沸点の温度範囲で反応させる第二反応工程。

【0015】

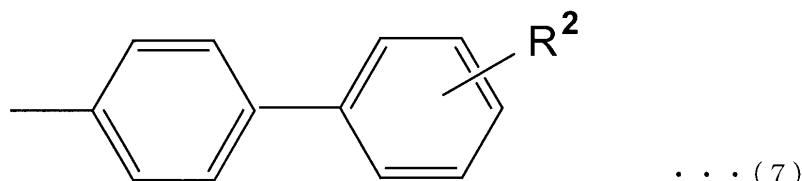
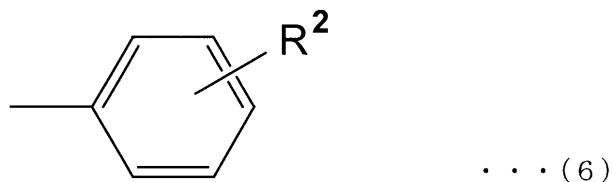
【化4】



一般式(5)において、M²はアルカリ金属を示し、Y²は次の一般式(6)または(7)で示される基である。一般式(6)および(7)において、R²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。

10

【化5】



20

【0016】

上述の製造方法は、第二反応工程の反応系から第二の溶媒を除去し、第二反応工程での反応生成物を溶融状態で反応させる第三反応工程をさらに含んでいる。

【0017】

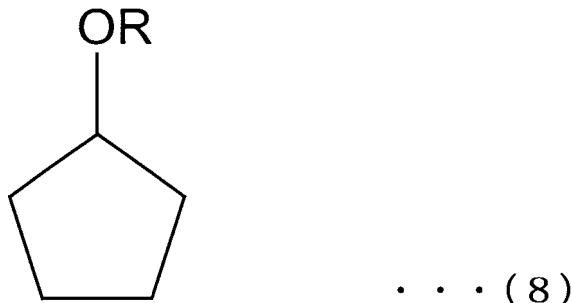
30

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、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。

【0018】

また、この製造方法において用いる第一の溶媒および第二の溶媒の少なくとも一方は、例えば、下記の式(8)で示されるシクロペンチルアルキルエーテルである。

【化6】



40

【0019】

さらに、この製造方法では、例えば、第一の溶媒および第二の溶媒の少なくとも一つに対し、次の一般式(9)で示される四級アンモニウム塩および次の一般式(10)で示さ

50

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(9)および(10)において、R³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は、第一の溶媒に対して添加される四級アンモニウム塩については一般式(2)のY¹と同じであり、第二の溶媒に対して添加される四級アンモニウム塩については、一般式(5)のY²と同じである。

【化7】



10



【0020】

この製造方法の第一の形態では、一般式(2)のY¹と一般式(5)のY²とが同一である。また、この製造方法の第二の形態では、一般式(5)のY²が一般式(2)のY¹と異なる。第二の形態の場合は、例えば、一般式(2)のY¹がフェニル基であり、かつ、一般式(5)のY²が4-シアノフェニル基である。

20

【0021】

この製造方法の上記第二の形態の場合においては、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、第一の有機塩を2.5~3.5モル用い、第二の有機塩を少なくとも3.0モル用いる。

【発明の効果】

【0023】

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、それ所定の有機塩を用いる上述の第一反応工程と第二反応工程とを含み、さらに上述の第三反応工程を含むため、残留活性ハロゲン原子量が50ppm未満のシクロトリホスファゼン誘導体を容易に製造することができる。また、この製造方法において、第二の有機塩として一般式(5)のY²が第一の有機塩を示す一般式(3)のY¹とは異なるものを用いた場合、二種類のアリールオキシ基を所定の比率で有するシクロトリホスファゼン誘導体を容易に製造することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

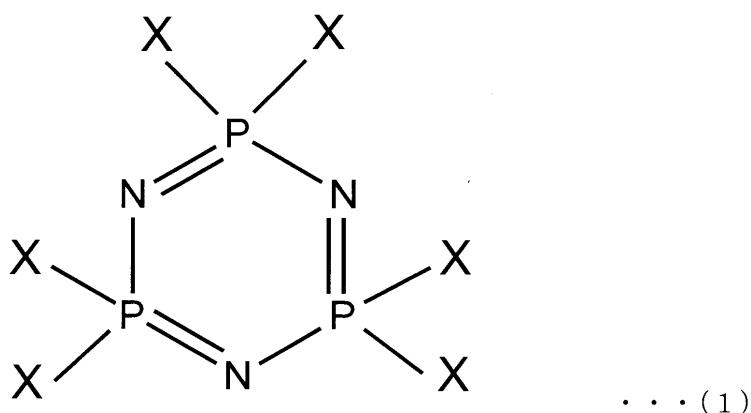
【0025】

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では、まず、出発物質となるヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンを用意する。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(1)で示されるものであり、公知の物質である。

40

【0026】

【化8】

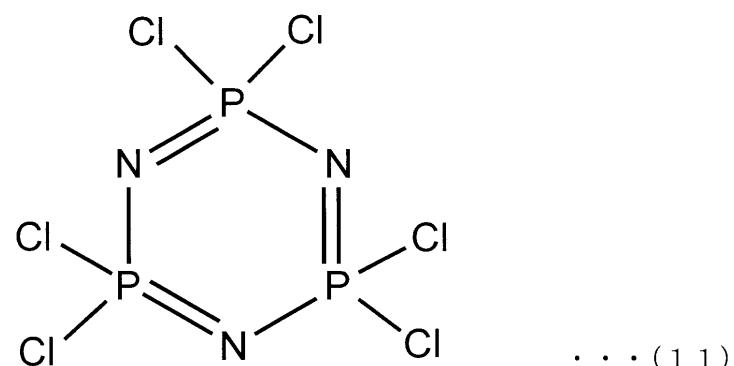


【0027】

一般式(1)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。なお、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(11)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。

【0028】

【化9】



【0029】

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56-38522号公報、特公昭58-19604号公報および特公昭63-31403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ができる。

【0030】

本発明の製造方法において、上述の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(12)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

10

20

30

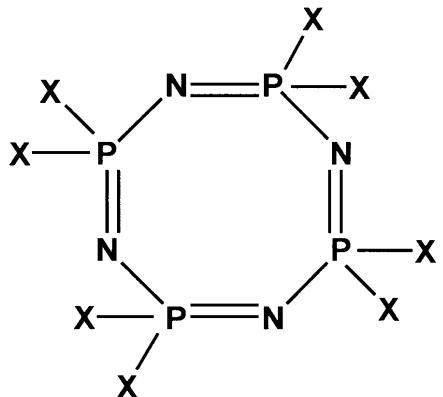
40

50

アゼンを用いる場合、それは、下記の式(13)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(12)において、Xは、一般式(1)の場合と同様である。

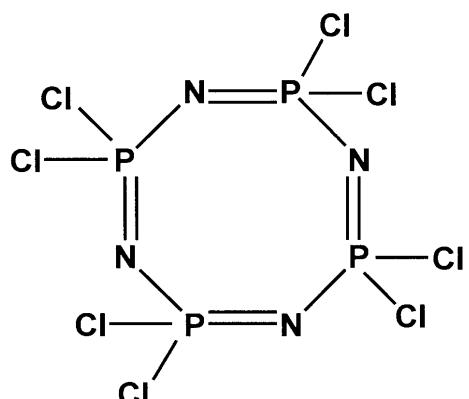
【0031】

【化10】



... (12)

10



... (13)

20

30

【0032】

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トリ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。

40

【0033】

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、上述のヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンを出発物質とする、次の二段階の反応工程を含んでいる。

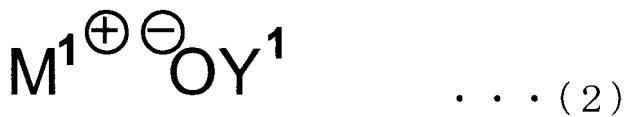
【0034】

第一反応工程

この反応工程では、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(第一の有機塩)とを溶媒(第一の溶媒)中で反応させる。ここで用いられる第一の有機塩は、下記の一般式(2)で示されるものである。

50

【0035】
【化11】



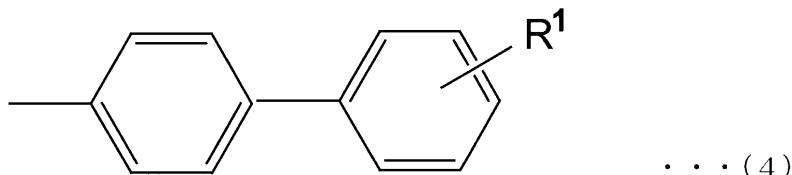
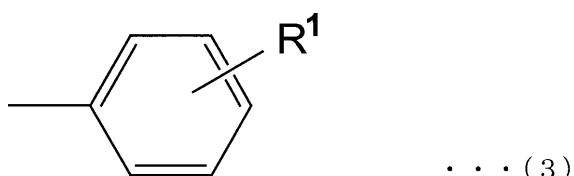
【0036】

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。 10

【0037】

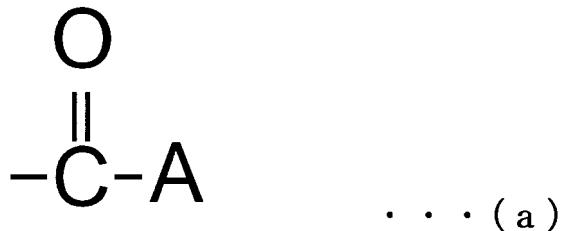
一般式(3)および(4)において、 R^1 は、水素、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アラルコキシ基またはカルボニル基含有基を示している。アルキル基は、通常、炭素数が1~4のものであり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基およびtert-ブチル基などを例示することができる。また、アルコキシ基は、通常、炭素数が1~4のアルキル基を有するものであり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基およびtert-ブトキシ基を例示することができる。アラルコキシ基としては、例えば、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(a)で示されるものである。一般式(a)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。 20

【0038】
【化12】



【0039】

【化13】



【0040】

10

このような第一の有機塩は、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。

【0041】

20

一方、この反応工程において用いられる第一の溶媒は、第一の有機塩を分散または溶解することができる非水系溶媒である。第一の溶媒として利用可能な非水系溶媒は、特に限定されるものではないが、例えば、トルエン、キシレンおよびモノクロルベンゼンなどのベンゼン系溶媒、ジクロルメタンやジクロルエタンなどの塩素系溶媒、n-ヘキサンやn-ペンタン等の石油系溶媒、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピランおよびシクロペンチルアルキルエーテルなどのエーテル系溶媒並びにアセトニトリルを挙げることができる。これらの溶媒は、二種類以上のものが併用されてもよい。

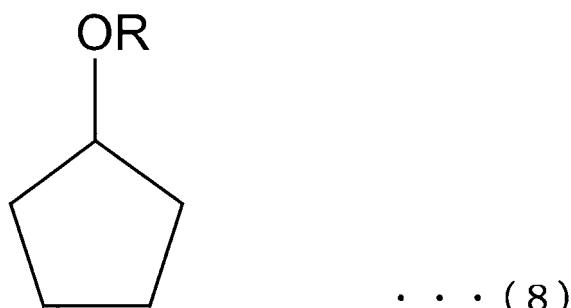
【0042】

30

このうち、第一の溶媒としては、比較的低温でかつ短時間で効率的に本工程の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(8)で示されるエーテル系溶媒であ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(8)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(8)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106、比重0.86、水との共沸温度83、水への溶解度1.1%、水の溶解度0.3% (23)、蒸発潜熱69.2 Kcal/kgの物性を有する溶媒である。シクロペンチルアルキルエーテルは、上述の他の非水系溶媒と併用して用いることもできる。

【0043】

【化14】



40

【0044】

50

ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンと第一の有機塩との反応は、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第一の溶媒に対して第一の溶媒に溶解若しくは微粒子状で分散させた第一の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ハロゲン原子の一部が第一の有機塩を示す一般式(2)に由来の-OY¹基により置換され、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。

【0045】

この際、反応温度は、-30~80の温度範囲に設定するのが好ましく、0~60の温度範囲に設定するのがより好ましい。反応温度が-30未満の場合は、第一の有機塩の種類によっては、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンとの反応が進行しにくくなる可能性がある。逆に、80を超える場合は、反応速度が速くなり過ぎるため、目的とする部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンが得られにくくなる可能性がある。

【0046】

この反応系において、反応系中の水分量は、通常、100ppm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、目的とする部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンが得られにくくなる可能性がある。

【0047】

この反応工程において用いる第一の有機塩の量は、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの等モル以上であれば特に限定されるものではないが、通常は、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼン1.0モルに対して1.0~4.0モルに設定するのが好ましく、2.0~3.5モルに設定するのがより好ましい。

【0048】

また、この反応工程における反応時間は、第一の有機塩の種類や反応温度に応じて異なるが、通常は2~10時間に設定するのが好ましい。

【0049】

なお、この反応工程では、反応時間の短縮を図るために、反応系に対し、次の一般式(9)で示される四級アンモニウム塩および次の一般式(10)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、「第一四級化合物」と云う場合がある)を添加するのが好ましい。

【0050】

【化15】



【0051】

一般式(9)において、Y¹は、第一の有機塩を示す一般式(2)のY¹と同じ意味であり、この反応工程において用いる第一の有機塩のY¹と同じ基である。一方、一般式(10)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(9)および(10)において、R³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(9)

10

20

30

40

50

) および (10) の R³ 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 (9) で示される四級アンモニウム塩は、第一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。

【0052】

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第一の有機塩を示す一般式 (2) に由来の -OY¹ 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部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼン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第一の有機塩とが反応し、一般式 (9) 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第一の有機塩を示す一般式 (2) に由来の -OY¹ 基との置換反応を促進することになるため、目的とする部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンのより速やかなな製造に寄与し得る。

【0053】

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 -OY¹ 基は、第一の有機塩に由来の -OY¹ 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。

【0054】

第一四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第一の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 PN₂ 単位を 1 ユニットとして表現したモル数を意味する。

【0055】

反応系に対して上述の第一四級化合物を添加する場合は、併せて、第一の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。

【0056】

なお、上述の第一四級化合物に代えて、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第一反応工程を同様に実施することができる。

【0057】

この工程の反応終了後は、反応液を室温、すなわち 20 ~ 35 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第一の有機塩等を濾過処理により除去く。

【0058】

第二反応工程

この反応工程では、第一反応工程により得られた部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンと有機塩 (第二の有機塩) とを溶媒 (第二の溶媒) 中で反応させる。ここで用いられる第二の有機塩は、下記の一般式 (5) で示されるものである。

【0059】

【化16】



【0060】

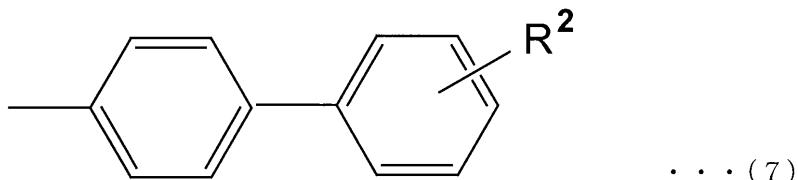
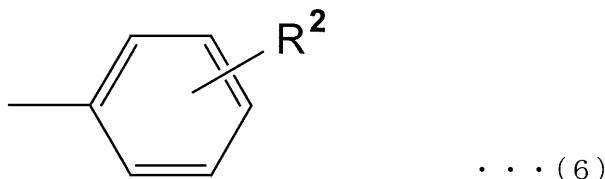
一般式(5)において、 M^2 はナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属イオンを示し、また、 Y^2 は次の一般式(6)で示されるフェニル基若しくは置換フェニル基または次の一般式(7)で示されるビフェニル基若しくは置換ビフェニル基である。また、一般式(6)および(7)において、 R^2 は、水素、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アラルコキシ基またはカルボニル基含有基を示している。ここで、アルキル基、アルコキシ基およびアラルコキシ基については、一般式(2)で示される上述の第一の有機塩における R^1 のものと同様のものを例示することができる。また、カルボニル基含有基は、一般式(2)で示される上述の第一の有機塩における R^1 のものと同じく、上述の一般式(a)で示されるものである。一般式(6)および(7)において、 R^2 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。

【0061】

【化17】

10

20



30

【0062】

このような第二の有機塩は、第一の有機塩と同様の方法により製造することができる。

【0063】

一方、この反応工程において用いられる第二の溶媒は、第二の有機塩を分散または溶解することができる非水系溶媒である。第二の溶媒として利用可能な非水系溶媒は、特に限定されるものではないが、その具体例は、第一の溶媒と同様のものである。また、第二の溶媒は、二種類以上の非水系溶媒を併用したものであってもよい。但し、第二の溶媒としては、通常、第一反応工程において用いた第一の溶媒と同じものを用いるのが好ましい。また、第二の溶媒としては、第一の溶媒の場合と同様の理由により、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を用いるのが好ましい。シクロペンチルアルキルエーテルは、第二の溶媒として利用可能な他の非水系溶媒と併用することもできる。

40

【0064】

第一反応工程により得られた部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンと第二の有機塩との反応は、通常、第二の有機塩を溶解若しくは微粒子状で分散させた第二の溶媒を調

50

製し、これに対して第一反応工程により得ら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濾過処理後の反応液を滴下して進行させる。この反応では、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンに残留しているハロゲン原子の実質的に全てが第二の有機塩を示す一般式(5)に由来の-OY²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。

【0065】

この際、反応温度は、20から第二の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、第二の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第二の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。

10

【0066】

この反応工程においても、反応系中の水分量は、通常、第一反応工程の場合と同じく、100 ppm以下に制御するのが好ましい。この反応系において存在する水分は、通常、第二の有機塩に由来するものであるが、こ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、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンに残留している活性ハロゲン原子が第二の有機塩を示す一般式(5)に由来の-OY²基により置換されにくくなり、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。

20

【0067】

この反応工程において用いる第二の有機塩の量は、第一反応工程において得られた部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンのハロゲン原子の全てを第二の有機塩に由来の-OY²基により置換可能な量であれば特に限定されるものではないが、通常は第一反応工程において用いる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、第一の有機塩の使用量に応じて少なくとも1~5モルに設定するのが好ましい。なお、大過剰量の第二の有機塩を用いることも可能であるが、当該有機塩の一部は反応に関与せず、不経済である。

30

【0068】

また、この反応工程における反応時間は、第二の有機塩の種類や反応温度に応じて異なるが、通常は4~6時間に設定するのが好ましい。

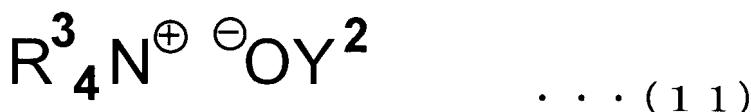
【0069】

この反応工程では、反応系に対し、次の一般式(11)で示される四級アンモニウム塩および次の一般式(12)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、「第二四級化合物」と云う場合がある)を添加するのが好ましい。

【0070】

【化18】

40



50

【0071】

一般式(11)において、Y²は、第二の有機塩を示す一般式(5)のY²と同じ意味であり、この反応工程において用いる第二の有機塩のY²と同じ基である。一方、一般式(12)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(11)および(12)において、R³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(11)および(12)のR³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(11)で示される四級アンモニウム塩は、第二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。10

【0072】

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、その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に残留している活性ハロゲン原子と第二の有機塩を示す一般式(5)に由来の-OY²基との置換反応を促進するため、より効率的に残留活性ハロゲン量が少ない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第二の有機塩とが反応し、一般式(9)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に残留している活性ハロゲン原子と第二の有機塩を示す一般式(5)に由来の-OY²基との置換反応を促進することになるため、残留活性ハロゲン原子量が少ないシクロトリホスファゼン誘導体のより効率的な製造に寄与し得る。20

【0073】

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-OY²基は、第二の有機塩に由来の-OY²基と同じく、部分置換ハロゲン化シクロトリホスファゼンに残留している活性ハロゲン原子との置換反応に関与する。30

【0074】

第二四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第二の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1/100~1/1000モルに設定するのが好ましい。

【0075】

反応系に対して上述の第二四級化合物を添加する場合は、併せて、第二の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。40

【0076】

なお、上述の第二四級化合物に代えて、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第二反応工程を同様に実施することができる。

【0077】

この工程の反応終了後は、先ず、反応で生成したアルカリ金属ハロゲン化物と未反応フェノール類のアルカリ金属塩とを濾過により分離した後、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第二の有機塩および第二四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50

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第二の溶媒を除去し、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、目的の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。

【0078】

本発明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、上述の第一反応工程および第二反応工程の二段階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は、シクロトリホスファゼン誘導体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。

10

【0079】

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後述するシクロトリホスファゼン誘導体混合物）0.5 ~ 1.0 g および容量分析用炭酸ナトリウム 1 ~ 2 g 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 10 ml を加えて徐々に加熱し、放冷した後、硝酸 3 ~ 5 ml をさらに加えてかきませ、100 ml 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 ~ 2 g を別の磁器ルツボに入れ、上記の操作と同じ操作によりプ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プ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 ~ 50 ml）計り取り、自動電位差滴定装置を用いて 0.01 mol / 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。

20

【0080】

【数1】

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

30

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 (ppm)

V : 測定用サンプルの滴定量 (ml)

B : プランク用サンプルの滴定量 (ml)

f : 0.01 mol / 硝酸銀水溶液のファクター

0.3545 : 0.01 mol / 硝酸銀水溶液 1 ml に対するハロゲンの量 (mg / ml)

)

S : 試料の採取量 (mg)

【0081】

40

本発明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、次のような第三反応工程をさらに実施することができる。この第三反応工程では、まず、第二反応工程が終了後の反応液から第二の溶媒を除去する。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。このような第三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。

【0082】

本発明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、第一反応工程および第二反応工程においてそれぞれ用いる第一の有機塩および第二の有機塩の種類により、

50

種々である。例えば、第一の有機塩を示す一般式(2)の基Y¹と第二の有機塩を示す一般式(5)の基Y²とが同一の場合、この製造方法では、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの実質的に全てのハロゲン原子が同じアリールオキシ基、すなわち-OY¹基または-OY²基で置換されたシクロトリホスファゼン誘導体が得られる。より具体的には、例えば、一般式(2)の基Y¹と一般式(5)の基Y²とが共にフェニル基の場合、こ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る。

【0083】

一方、第一の有機塩を示す一般式(2)の基Y¹と第二の有機塩を示す一般式(5)の基Y²とが異なる場合、この製造方法では、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンの一部のハロゲン原子および残りの他のハロゲン原子がそれぞれ-OY¹基および-OY²基により置換されたシクロトリホスファゼン誘導体が得られる。例えば、一般式(2)の基Y¹がフェニル基であり、一般式(5)の基Y²が4-シアノフェニル基の場合、こ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ハロゲン原子および残りの他のハロゲン原子がそれぞれフェノキシ基および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。但し、この場合において、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、-OY¹基および-OY²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る。

【0084】

本発明の製造方法により製造されたシクロトリホスファゼン誘導体は、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、本発明により得られた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、本発明により得られた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。

【0085】

因みに、シクロトリホスファゼン誘導体として特に好ましいものは、例えば、本発明の製造方法において、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、一般式(2)のY¹がフェニル基である第一の有機塩を2.5~3.5モル用い、かつ、一般式(5)のY²が4-シアノフェニル基である第二の有機塩を少なくとも3.0モル用いて得られるシクロトリホスファゼン誘導体混合物、特に、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少なくとも60%含むシクロトリホスファゼン誘導体混合物であり、さらに、残留活性ハロゲン原子量が50ppm未満のものである。ここで、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の含有量(%)は、シクロトリホスファゼン誘導体混合物を次の条件により高速液体クロマトグラフィーで分析した場合に得られるピーク面積比を意味している。

【0086】

カラム: Inertsil ODS-2

溶離液: アセトニトリル

検出器: UV 254nm

【0087】

このような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(Tg)が低下するのを抑制するか若しくはTgを高める効果を奏するため、これらの樹脂材料からな

10

20

30

40

50

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】

【0088】

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PNC1₂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。高速液体クロマトグラフィーの分析条件は、既述の通りである。

【0089】

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。

10

【0090】

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。

20

【0091】

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モル)を溶解した溶液を仕込んだ。

30

【0092】

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。

40

【0093】

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。

50

【0094】

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7.5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、4.1g（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。

10

【0095】

実験例1

(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4.9g（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2.8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4.5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。

20

【0096】

また、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80.5g（0.676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2.8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（第二溶液）を調製した。

30

【0097】

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6.5g（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（第三溶液）を調製した。

【0098】

(第一反応工程)

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三溶液を仕込み、また、滴下ロートに第一溶液を仕込んだ。そして、第三溶液を0±5に維持しながら、第三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。

40

【0099】

(第二反応工程)

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、これにテトラブチルアンモニウムプロマイド1gを添加して溶解した。また、滴下ロートに第一反応工程で得られた反応液を仕込んだ。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

50

た。反応をさらに4時間継続し、反応を終了した。

【0100】

(分離・精製工程)

第二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96.2%)。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、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、50ppm未満であった。

【0101】

実験例2

10

(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。

【0102】

また、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(第二溶液)を得た。

【0103】

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(第三溶液)を調製した。

【0104】

(第一反応工程)

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三溶液を仕込み、また、滴下ロートに第一溶液を仕込んだ。そして、第三溶液を0±5に維持しながら、第三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。

【0105】

(第二反応工程)

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二溶液を仕込んだ。また、滴下ロートに第一反応工程で得られた反応液を仕込んだ。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。

【0106】

(分離・精製工程)

第二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137.4gであった(收率95.8%)。この結晶の融点は80~120℃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、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、50ppm未満であった。

【0107】

実験例3

(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35.1g(0.373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20.1g(0.373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。

【0108】

また、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100g(0.85モル)を加え、これを1,000ml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47g(0.84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(第二溶液)を得た。

【0109】

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(第三溶液)を調製した。

【0110】

(第一反応工程)

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

10

20

30

40

50

三溶液を仕込み、また、滴下ロートに第一溶液を仕込んだ。そして、第三溶液を 0 ± 5 に維持しながら、第三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。

【0111】

(第二反応工程)

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んだ。また、滴下ロートに第一反応工程で得られた反応液を仕込んだ。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。

【0112】

(分離・精製工程)

第二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、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 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。

【0113】

実験例 4

(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メタノール 370 ml、フェノール 53.6 g (0.57 モル) および 28 重量 % CH_3ONa / メタノール溶液 110 g (CH_3ONa 換算で 0.57 モル) を加えて室温で 1 時間攪拌し、その後、四頸フラスコの内容物からメタノールを完全に留去した。これにより得られた白色結晶にテトラヒドロフラン 690 ml を加えて溶解し、溶液を 10 ~ 15 に冷却した。これにより、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。

【0114】

また、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 73.3 g (0.616 モル)、シクロペンチルメチルエーテル 400 ml および粉末 CH_3ONa 33.3 g (0.616 モル) を加え、60 ~ 70

で 1 時間攪拌した。その後、四頸フラスコの内容物から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 500 ml に調整された、スラリー状の 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(第二溶液)を得た。

【0115】

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 ユニットモル) を 150 ml のテトラヒドロフランに溶解して -5 ~ 5 に冷却し、ヘキサ

10

20

30

40

50

クロロシクロトリホスファゼンのテトラヒドロフラン溶液（第三溶液）を調製した。

【0116】

（第一反応工程）

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三溶液を仕込み、また、滴下ロートに第一溶液を仕込んだ。そして、第三溶液を0±5に維持しながら、第三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30~40に維持しながら2時間反応させた。反応終了後、反応液からテトラヒドロフランの全量を留去し、残留物に500m1のシクロペンチルメチルエーテルを加えて攪拌し、均一に溶解した。このようにして得られたシクロペンチルメチルエーテル溶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。

10

【0117】

（第二反応工程）

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一反応工程で得られたシクロペンチルメチルエーテル溶液を仕込み、また、滴下ロートに第二溶液を仕込んだ。そして、四頸フラスコの内容物の温度を20~25に維持しつつ、当該内容物に対して第二溶液の半量を加えて1時間攪拌した。その後、滴下ロート内に残留している第二溶液にトリメチルベンジルアンモニウムクロライド1gを加えて溶解し、滴下ロート内に残留している第二溶液の全量を四頸フラスコ内に滴下した。そして、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6時間反応させた。

20

【0118】

（分離・精製工程）

第二反応工程後の反応液を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135.8gであった（収率96.8%）。また、結晶の融点を測定したところ、98.9~120.3であった。さらに、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2.1%、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91.9%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4.3%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ナトリウム塩と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、50ppm未満であった。

30

【0119】

実験例5

40

（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47.2g(0.502モル)を加え、これを290m1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 20g/水20g)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250m1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。

【0120】

また、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84.3g(0.708モル)を加え、これを600m1の

50

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 3.9 g / 水 3.9 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（第二溶液）を調製した。

【0121】

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 6.5 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（第三溶液）を調製した。

10

【0122】

(第一反応工程)

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一溶液を仕込み、また、滴下ロートに第三溶液を仕込んだ。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三溶液を 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。

【0123】

(第二反応工程)

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、これにテトラブチルアンモニウムプロマイド 1 g を添加して溶解した。また、滴下ロートに第一反応工程で得られた反応液を仕込んだ。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。

【0124】

(分離・精製工程)

第二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-ペント 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、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 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。

30

【0125】

実験例 6

(反応材料の調製)

40

50

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52.7g(0.56モル)を加え、これを290ml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 22.4g/水23g)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。

【0126】

また、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100g(0.84モル)、トルエン600ml、無水炭酸カリウム68.6g(0.5モル)および水70mlを加え、これを還流下で共沸脱水した。これにより、全量が550mlに調整された、4-シアノフェノールカリウム塩のトルエン溶液(第二溶液)を調製した。

【0127】

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(第三溶液)を調製した。

【0128】

(第一反応工程)

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一溶液を仕込み、また、滴下ロートに第三溶液を仕込んだ。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三溶液を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10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。

【0129】

(第二反応工程)

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んだ。また、滴下ロートに第一反応工程で得られた反応液を仕込んだ。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、テトラブチルアンモニウムプロマイド1gを添加し、シクロペンチルメチルエーテルとトルエンとの還流下で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とトルエンと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)

第二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とトルエンとを完全に回収した。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123gであった(収率85.5%)。この結晶の融点は89~93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17.6%、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64.2%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14.0%を含むシクロトリホスファゼン誘導体混合物であり、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

10

20

30

40

50

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。

【0131】

実験例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ハイドロキノンモノメチルエーテル37.2g(0.3モル)およびシクロペンチルメチルエーテル300mlを仕込んだ。一方、滴下ロートに液状苛性カリ(KOH 16.8g/水17g)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250ml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】

また、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35.3g(0.375モル)とシクロペンチルメチルエーテル250mlとを仕込んだ。一方、滴下ロートに液状苛性カリ(KOH 21g/水21g)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200ml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(第二溶液)を調製した。

【0133】

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(第三溶液)を調製した。

【0134】

(第一反応工程)

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一溶液を仕込み、また、滴下ロートに第三溶液を仕込んだ。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三溶液を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。

【0135】

(第二反応工程)

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、滴下ロートに第一反応工程で得られた反応液を仕込んだ。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プロマイド1g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。

【0136】

(分離・精製工程)

第二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、69.2g(収率88.4%)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、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、50 ppm未満であった。

【0137】

実施例1

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ハイドロキノンモノメチルエーテル37.2g(0.3モル)およびシクロペンチルメチルエーテル300mlを仕込んだ。一方、滴下ロートに液状苛性カリ(KOH 16.8g/水17g)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250ml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。

【0138】

また、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35.3g(0.375モル)とシクロペンチルメチルエーテル250mlとを仕込んだ。一方、滴下ロートに液状苛性カリ(KOH 21g/水21g)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200ml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(第二溶液)を調製した。

20

【0139】

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(第三溶液)を調製した。

30

【0140】

(第一反応工程)

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一溶液を仕込み、また、滴下ロートに第三溶液を仕込んだ。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三溶液を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。

【0141】

(第二反応工程)

40

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、滴下ロートに第一反応工程で得られた反応液を仕込んだ。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、シクロペンチルメチルエーテルの還流下で2時間反応させた後、シクロペンチルメチルエーテルの全量を回収した。

【0142】

(第三反応工程)

第二反応工程で得られた反応液の温度を120以上に維持して溶融状態で10時間反応した。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

50

加えて反応混合物を溶解した。

【0143】

(分離・精製工程)

第三反応工程で得られた反応混合物溶液を25まで冷却した後ろ過し、反応で生成した塩化カリウムと未反応フェノールのカリウム塩とを分離した。このように処理した反応混合物溶液を希アルカリ水溶液と水とで数回洗浄し、洗浄後の反応混合物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8.9%、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75.8%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13.5%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-メトキシ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、20ppm未満であった。

【0144】

実験例8

(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28.2g(0.3モル)とシクロペンチルメチルエーテル300mlとを仕込んだ。一方、滴下ロートに液状苛性カリ(KOH 16.8g(0.3モル)/水17g)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250ml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。

【0145】

また、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62.3g(0.375モル)、アセトニトリル650mlおよび水酸化カリウム21g(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200ml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(第二溶液)を調製した。

【0146】

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(第三溶液)を調製した。

【0147】

(第一反応工程)

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一溶液を仕込み、また、滴下ロートに第三溶液を仕込んだ。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三溶液を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プロマイド0.5g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。

【0148】

(第二反応工程)

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

10

20

30

40

50

二溶液を仕込み、また、滴下ロートに第一反応工程で得られた反応液を仕込んだ。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プロマイド1g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。

【0149】

(分離・精製工程)

第二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、82.6g(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、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-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、50ppm未満であった。

【0150】

実験例9

(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52.7g(0.56モル)を加え、これを290ml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 22.4g/水23g)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。

【0151】

また、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70.1g(0.588モル)を入れ、これにトルエン600ml、無水炭酸カリウム68.6g(0.5モル)および水70gを加えた。そして、これを還流下で共沸脱水し、全量が550mlに調整された、4-シアノフェノールカリウム塩のトルエン溶液(第二溶液)を調製した。

【0152】

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のトルエンに溶解して20℃以下に冷却し、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのトルエン溶液(第三溶液)を調製した。

【0153】

(第一反応工程)

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第一溶液を仕込み、また、滴下ロートに第三溶液を仕込んだ。そして、第一溶液を10～20℃に維持しながら、第一溶液に対して第三溶液を90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プロマイド0.5gを添加して同温度で2時間反応した。反応終了後、反応液を濾過して食塩を分離し、この食塩を少量のトルエンを用いて洗

10

20

30

40

50

浄した。

【0154】

(第二反応工程)

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、これにテトラブチルアンモニウムプロマイド1gを添加して溶解した。また、滴下ロートに第一反応工程で得られた反応液を仕込んだ。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とトルエンとを内温が120になるまで回収し、反応液の温度を120～125に維持して5時間反応した。

10

【0155】

(分離・精製工程)

第二反応工程で得られた反応液にトルエン300mlを加えて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トルエンを完全に回収した。残留物にメタノールを加えて80に加熱し、1時間攪拌して20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136.2gであった(収率95%)。この結晶の融点は97～112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、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12.3%、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82.5%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5.1%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ナトリウム塩と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。

20

【0156】

実験例10

30

(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リットルの四頸フラスコにフェノール52.7g(0.56モル)、シクロペンチルメチルエーテル250mlおよび60%NaH22.4g(0.56モル)を加えて還流下に3時間反応した後、25まで冷却して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)250mlを調製した。

【0157】

また、攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた1リットルの四頸フラスコにp-クレゾール63.5g(0.59モル)、シクロペンチルメチルエーテル450mlおよび60%NaH23.6g(0.59モル)を加えて還流下に3時間反応した後、25まで冷却してp-クレゾ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(第二溶液)450mlを調製した。

40

【0158】

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(第三溶液)を調製した。

【0159】

(第一反応工程)

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

50

第三溶液を仕込み、また、滴下ロートに第一溶液を仕込んだ。そして、第三溶液を20±5に維持しながら、第三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50~60に維持しながら10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。

【0160】

(第二反応工程)

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第二溶液を仕込み、これにテトラブチルアンモニウムプロマイド1gを添加して溶解した。また、滴下ロートに第一反応工程で得られた反応液を仕込んだ。そして、四頸フラスコの内容物の温度を50~60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。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。

10

【0161】

(分離・精製工程)

第二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、未反応のフェノールナトリウム塩およびp-クレゾールナト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メチルエーテルを回収したところ、ペースト状物131g(収率95.4%)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-メチルフェノキシ-シクロトリホスファゼン8.6%、トリフェノキシ-トリ4-メチルフェノキシ-シクロトリホスファゼン88.4%およびテトラフェノキシ-ジ4-メチルフェノキシ-シクロトリホスファゼン2.0%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ナトリウム塩とp-クレゾ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-メチルフェノキシ-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、50ppm未満であった。

20

【0162】

実験例11

(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リットルの四頸フラスコにフェノール52.7g(0.56モル)、シクロペンチルメチルエーテル250mlおよび60%NaH22.4g(0.56モル)を加えて還流下に3時間反応した後、25まで冷却して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)250mlを調製した。

30

【0163】

また、攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた1リットルの四頸フラスコにp-ベンジルオキシフェノール118g(0.59モル)、シクロペンチルメチルエーテル450mlおよび60%NaH23.6g(0.59モル)を加えて還流下に3時間反応した後、25まで冷却してp-ベンジルオキシ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(第二溶液)450mlを調製した。

40

【0164】

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(第三溶液)を調製した。

【0165】

50

(第一反応工程)

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第三溶液を仕込み、また、滴下ロートに第一溶液を仕込んだ。そして、第三溶液を20±5に維持しながら、第三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50~60に維持しながら10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。

【0166】

(第二反応工程)

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第二溶液を仕込み、これにテトラブチルアンモニウムプロマイド1gを添加して溶解した。また、滴下ロートに第一反応工程で得られた反応液を仕込んだ。そして、四頸フラスコの内容物の温度を50~60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。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。

10

【0167】

(分離・精製工程)

第二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、未反応のフェノールナトリウム塩およびp-ベンジルオキシフェノールナト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メチルエーテルを回収したところ、ペースト状物183g(収率97%)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-ベンジルオキシフェノキシ-シクロトリホスファゼン9.4%、トリフェノキシ-トリ4-ベンジルオキシフェノキシ-シクロトリホスファゼン82.2%およびテトラフェノキシ-ジ4-ベンジルオキシフェノキシ-シクロトリホスファゼン6.5%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ナトリウム塩とp-ベンジルオキシ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-ベンジルオキシフェノキシ-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、50ppm未満であった。

20

【0168】

比較例1

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体水酸化ナトリウム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。

30

【0169】

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15.5g(0.133ユニットモル)をモノクロルベンゼン80ml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80ml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21.1g)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

40

50

100mlと水100ml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。

【0170】

10

評価

エポキシ樹脂（J E R 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）並びに実験例2～6および実験例9（以下、これらを「評価実験例」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-Aおよび表1-B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1～6）。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7）。さらに、比較のため、評価実験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8）。

【0171】

20

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3MPa、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0.2mm×125mm×13mmの試料を切り出し、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弹性スペクトロメーター「DMS200」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-Aおよび表1-Bに示す。

【0172】

30

【表1-A】

表1-A

		試料1	試料2	試料3	試料4
エポキシ樹脂組成物 (重量部)	エポキシ樹脂	58	58	58	58
	変性ポリフェニレンエーテル樹脂	40	40	40	40
	硬化剤	1	1	1	1
	シクロトリホスファゼン 誘導体混合物	30 (実験例2)	30 (実験例3)	30 (実験例4)	30 (実験例5)
	KD-302S	0	0	0	0
ガラス転移点 (°C)		185	202	186	197
難燃性 AV/MAX (秒)		4.9/6.7	7.5/18.0	4.0/10.0	6.6/17.6

【0173】

10

20

30

【表1-B】

表1-B

		試料5	試料6	試料7	試料8
エポキシ樹脂組成物 (重量部)	エポキシ樹脂	58	58	58	58
	変性ポリフェニレンエーテル樹脂	40	40	40	40
	硬化剤	1	1	1	1
	シクロトリホスファゼン誘導体混合物	30 (実験例6)	30 (実験例9)	0	0
	KD-302S	0	0	0	30
ガラス転移点 (°C)		182	185	202	160
難燃性 AV/MAX (秒)		2.0/5.0	4.4/11.5	焼失 (判定不能)	2.0/5.0

【0174】

30

表1-Aおよび表1-Bによると、評価実験例のシクロトリホスファゼン誘導体混合物を含む試料1～6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7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8と比較すると、試料1～6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。

【0175】

参考例1

(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59.2g(0.629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121.5g(ナトリウムメトキシド換算で0.629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、その後、メタノールの全量を留去した。これにより、88.3g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725ml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。

40

【0176】

また、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(第二液)を調製した。

【0177】

50

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(第三溶液)を調製した。

【0178】

(第一反応工程)

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三溶液を仕込み、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、第三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、126.5gの白濁ペースト状物が得られた。

【0179】

(第二反応工程)

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第一反応工程で得られた白濁ペースト状物を仕込み、これに第二液を加えた。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。

【0180】

(分離・精製工程)

第二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、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。

【0181】

参考例2

(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。

【0182】

また、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(第二液)を調製した。

【0183】

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(第三溶液)を調製した。

10

20

30

40

50

【0184】

(第一反応工程)

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三溶液を仕込み、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、第三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、白濁ペースト状物が得られた。

【0185】

(第二反応工程)

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第一反応工程で得られた白濁ペースト状物を加え、これを200mlのトリエチルアミンに溶解した。また、滴下ロートに第二液を仕込んだ。そして、四頸フラスコの内容物に対して第二液を滴下し、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。

【0186】

(分離・精製工程)

第二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、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。

10

20

30

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 1676 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2001-192392 (JP, A)
特開平11-181429 (JP, A)
特公昭47-011226 (JP, B1)
特表平02-502731 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07F 9/6581 - 9/6593