

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年1月27日(27.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/019021 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 21/12 (2006.01) C08G 79/025 (2016.01)
C08K 5/5399 (2006.01) C07F 9/6581 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) C07F 9/6593 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/023280

(22) 国際出願日: 2021年6月19日(19.06.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2020-125556 2020年7月22日(22.07.2020) JP

(71) 出願人: 株式会社伏見製薬所(FUSHIMI PHARMACEUTICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7638605 香川県丸亀市中津町 1 6 7 6 番地 Kagawa (JP).

(72) 発明者: 多田 祐二(TADA, Yuji); 〒7638605 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 Kagawa (JP). 砂田 淳志(SUNADA, Atsushi); 〒7638605 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 Kagawa (JP). 内海 圭一郎(UTSUMI, Keiichiro); 〒7638605

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 Kagawa (JP).

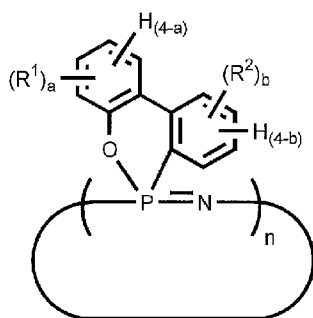
(74) 代理人: 市川 恒彦(ICHIKAWA, Tsunehiko); 〒5830864 大阪府羽曳野市羽曳が丘 5 丁目 1 7 番地 1 号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: CYCLIC PHOSPHAZENE COMPOUND HAVING OXAPHOSPHORIN RING-CONTAINING STRUCTURE

(54) 発明の名称: オキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物



(1)

(57) Abstract: In the present invention, a novel phosphazene compound represented by formula (1), which is useful as a flame retardant for resin materials, can achieve favorable dielectric properties in addition to being able to increase flame retardancy and suppress deterioration of physical properties in resin materials. In formula (1), n is an integer between 3 and 8. R¹ and R² are: (i) each independently an alkyl group or alkoxy group having 1-8 carbon atoms, which may be substituted with a nitro group, an alkyl group having 1-6 carbon atoms or an aryl group, or an aryl group or aryloxy group having 6-20 carbon atoms, which may be substituted with an alkyl group having 1-6 carbon atoms or an aryl group; or (ii) form a saturated or unsaturated cyclic structure that may be substituted with an alkyl group having 1-6 carbon atoms or a carbonyl group. a and b are each independently an integer between 0 and 4. The type of each repeating oxaphosphorin ring-containing structure is independent.

[続葉有]

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：式（１）で表される、樹脂材料の難燃剤として有用で新規な環状ホスファゼン化合物は、樹脂材料について物性劣化を抑えながら難燃性を高めることができるとともに良好な誘電特性を達成可能である。式（１）中、 n は３から８の整数である。 R^1 および R^2 は、（i）それぞれ独立して、ニトロ基、炭素数１～６のアルキル基やアリール基が置換されていてもよい、炭素数が１～８のアルキル基若しくはアルコキシ基、若しくは、炭素数１～６のアルキル基やアリール基が置換されていてもよい、炭素数６～２０のアリール基若しくはアリールオキシ基、または、（ii）炭素数が１～６のアルキル基若しくはカルボニル基により置換されていてもよい飽和の若しくは不飽和の環状構造を相互間で形成している。 a および b は、それぞれ独立して０～４の整数である。各繰り返し単位のオキサホスホリン環含有構造の種類は独立している。

明 細 書

発明の名称：

オキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物

技術分野

[0001] 本発明は、オキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物、特に、特定のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物に関する。

背景技術

[0002] 第五世代高速移動通信システム（5 G）やその次世代の高速移動通信システムを担う大容量・高速通信機器において用いられる材料は、誘電特性として、信号の伝播の遅延を低減可能な低い誘電率（ D_k ）と信号の減衰を低減可能な低い誘電正接（ D_f ）とを同時に充足すること（いわゆる、 $Low\ D_k/D_f$ であること。）が求められる。 $Low\ D_k/D_f$ を達成可能な材料として種々の樹脂材料が提案されているが、樹脂材料は一般に燃え易いことから、通常、難燃剤の添加による難燃化が求められる。

[0003] しかし、難燃剤は、樹脂材料の難燃性を高めることができる一方で、樹脂材料の物性を変化させ、機械的特性、電気特性または誘電特性を劣化させる可能性がある。例えば、特許文献1～3には、樹脂に非相溶な難燃剤としてホスフィンオキシドが記載されており、このホスフィンオキシドは樹脂材料の $Low\ D_k/D_f$ を達成可能なものと解釈される。しかし、ホスフィンオキシドは、樹脂材料の難燃化機構に関わるリン原子の含有率が低いことから、必要な難燃性を達成するために樹脂材料に対する添加量を増やす必要がある。また、その製法上、微量の塩化物イオンの混入が避けられないことから、樹脂材料への添加量を増やしたときにこの塩化物イオンによって樹脂材料の電気物性を劣化させる可能性がある。

[0004] また、特許文献4～7には、難燃剤としてトリオキシビフェニルシクロトリホスファゼン類が記載されており、このホスファゼン化合物は高融点であ

ってLow Dk/Dfを達成可能なものと解釈される。しかし、このホスファゼン化合物は、クロロシクロトリホスファゼンを出発原料として合成されるものであることから、ホスファゼン環に未置換の塩素が残留する可能性がある。トリオキシビフェニルシクロトリホスファゼンは、ホスファゼン環に残留した塩素が加水分解によりP-OH基に変換されることから、樹脂材料中での経時安定性が低下し、樹脂材料の電気物性を劣化させる可能性がある。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：台湾特許出願公開第2015/42575号
特許文献2：特開2019-023263号公報
特許文献3：特開2019-044031号公報
特許文献4：国際公開第2019/198766号
特許文献5：米国特許出願公開第2019/0367727号
特許文献6：中国特許出願公開第110204862号
特許文献7：米国特許出願公開第2020/0071477号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

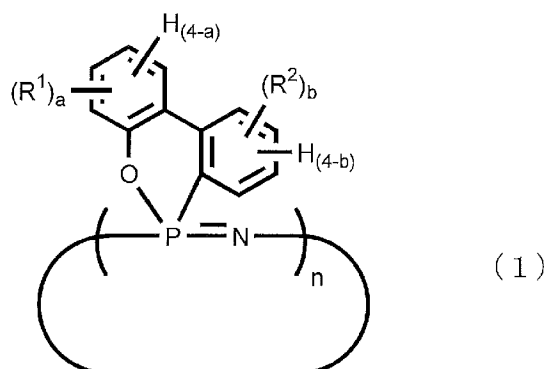
- [0006] 本発明は、樹脂材料の難燃剤として有用で新規な環状ホスファゼン化合物、特に、樹脂材料の物性劣化を抑えながら難燃性を高めることができるとともにLow Dk/Dfを達成可能で新規な環状ホスファゼン化合物を実現しようとするものである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の環状ホスファゼン化合物は、オキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物であり、下記の式（1）で表される。

[0008]

[化1]



[0009] 式(1)中、 n は3から8の整数である。 R^1 および R^2 は、(i)それぞれ独立して、ニトロ基、炭素数1～6のアルキル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていてもよい、炭素数が1～8のアルキル基若しくはアルコキシ基、および、炭素数1～6のアルキル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていてもよい、炭素数6～20のアリール基若しくはアリールオキシ基のうちのいずれか、または、(ii)炭素数が1～6のアルキル基若しくはカルボニル基により置換されていてもよい飽和の若しくは不飽和の環状構造を相互間で形成している。 a および b は、それぞれ独立して0～4の整数である。なお、各繰返し単位のオキサホスホリン環含有構造の種類は独立している。

[0010] 本発明の環状ホスファゼン化合物の一形態は、式(1)の n が3または4のものである。

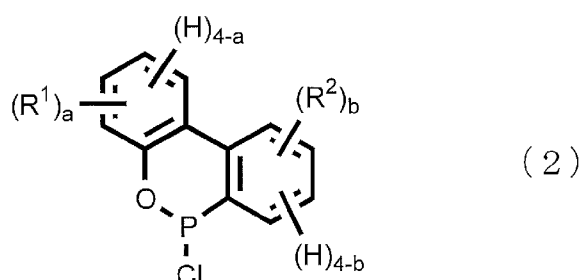
[0011] 本発明の環状ホスファゼン化合物の他の一形態は、式(1)において、 n が3であり、かつ、 a および b が0のものである。この形態に係る本発明の環状ホスファゼン化合物の一例は、ジアステレオマーの混合物である。また、この形態に係る本発明の環状ホスファゼン化合物の他の例は、隣接し合うオキサホスホリン環含有構造の立体配置が*cis-cis-cis*型である。この形態に係る本発明の環状ホスファゼン化合物のさらに他の例は、隣接し合うオキサホスホリン環含有構造の立体配置が*trans-cis-trans*型である。

[0012] 他の観点に係る本発明は、オキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物混合物に関するものであり、この混合物は、本発明に係るオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物を二種類以上含む。

[0013] 本発明に係るオキサホスホリン環含有構造を有する新規な環状ホスファゼン化合物および当該環状ホスファゼン化合物の混合物は、樹脂材料の難燃剤として有用である。

[0014] さらに他の観点に係る本発明は、本発明に係るオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物の製造方法に関するものである。この製造方法は、アジド化剤を用いて下記の式（２）で表されるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物をアジド化中間体に誘導する工程１と、先の工程で得られたアジド化中間体を環化反応させる工程２とを含む。

[0015] [化２]



[0016] 式（２）中、 R^1 および R^2 は、（i）それぞれ独立して、ニトロ基、炭素数１～６のアルキル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていてもよい、炭素数が１～８のアルキル基若しくはアルコキシ基、および、炭素数１～６のアルキル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていてもよい、炭素数６～２０のアリール基若しくはアリールオキシ基のうちのいずれか、または、（ii）炭素数が１～６のアルキル基若しくはカルボニル基により置換されていてもよい飽和の若しくは不飽和の環状構造を相互間で形成している。また、 a および b は、それぞれ独立して０～４の整数である。

- [0017] この製造方法の一形態では、工程 2 において用いる上記アジド化中間体が二種類以上の上記アジド化中間体の混合物である。この形態において、上記アジド化中間体の上記混合物が工程 1 において二種類以上の上記クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物を用いることで得られたものである。
- [0018] 本発明に係る製造方法によれば、本発明に係るオキサホスホリン環含有構造を有する新規な環状ホスファゼン化合物を製造することができる。
- [0019] さらに他の観点に係る本発明は樹脂組成物に関するものであり、この樹脂組成物は、樹脂成分と、本発明に係るオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物の一種類または二種類以上とを含む。
- [0020] 本発明に係る樹脂組成物において、樹脂成分は、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、マレイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、脂肪族ポリアミド樹脂、半芳香族ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアリレート樹脂およびこれらの変性樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一つである。
- [0021] 本発明に係る樹脂組成物は、本発明に係る新規な環状ホスファゼン化合物の一種類または二種類以上を含むものであることから、樹脂材料の物性劣化を抑えながら難燃性を高めることができるとともに $Low\ Dk/Df$ を達成可能である。
- [0022] さらに他の観点に係る本発明は、樹脂成形体に関するものであり、この樹脂成形体は、本発明の樹脂組成物からなる。
- [0023] 本発明に係る樹脂成形体は、本発明の樹脂組成物からなるため、樹脂材料の物性劣化を抑えながら難燃性が高められるとともに $Low\ Dk/Df$ を達成可能である。
- [0024] さらに他の観点に係る本発明は、電気・電子部品に関するものであり、この電気・電子部品は、本発明の樹脂成形体を含む。
- [0025] 本発明に係る電気・電子部品は、本発明の樹脂成形体を含むものであるこ

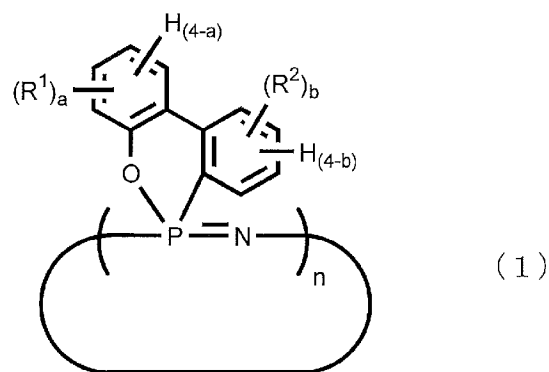
とから、樹脂材料の物性劣化を抑えながら難燃性が高められるとともに Low Dk / Df を達成可能である。

発明を実施するための形態

[0026] <オキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物>

本発明の環状ホスファゼン化合物は、オキサホスホリン環含有構造を有するものであり、下記の式（１）で表される。

[0027] [化3]



[0028] 式（１）において、 n は、３から８の整数を示す。したがって、式（１）で表されるオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物は、 n が３であるオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物（３量体）、 n が４であるオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物（４量体）、 n が５であるオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物（５量体）、 n が６であるオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物（６量体）、 n が７であるオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物（７量体）または n が８であるオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物（８量体）である。

[0029] 本発明の環状ホスファゼン化合物は、例えば電気・電子部品用の樹脂成形体を製造するための樹脂組成物の成分として用いられた場合、 n が小さいものの方が誘電特性に優れた樹脂成形体を実現しやすい。したがって、本発明

の環状ホスファゼン化合物は、電気・電子部品用の樹脂成形体の製造用材料として用いる場合、式（１）の n が３から４の整数のものが好ましく、 n が３のものが特に好ましい。また、本発明の環状ホスファゼン化合物は、 n が異なる二種以上のものの混合物である場合、 n が小さいものの含有量が多いものほど誘電特性に優れた樹脂成形体を実現しやすい。したがって、本発明の環状ホスファゼン化合物は、 n が異なるものの混合物であって電気・電子部品用の樹脂成形体の製造用材料として用いる場合、 n が３から４のものを質量比率で９５％以上含む混合物が好ましく、 n が３のものを質量比率で９５％以上含む混合物が特に好ましい。

[0030] 式（１）中の R^1 および R^2 は、それぞれ独立しており、ニトロ基、下記の $R-1$ 若しくは下記の $R-2$ 、または、下記の $R-3$ を示している。また、式（１）において、置換基 R^1 および R^2 の数を示す a および b は、それぞれ独立しており、０～４の整数である。

[0031] $R-1$:

炭素数１～６のアルキル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていても良い、炭素数が１～８のアルキル基若しくはアルコキシ基。

[0032] 該当するアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、２-エチルヘキシル基、ベンジル基および２-フェニルエチル基を挙げることができる。また、該当するアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、 n -ペントキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、 n -ヘプチルオキシ基、 n -オクチルオキシ基、 n -ノニルオキシ基、２-エチルヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基および２-フェニルエチルオキシ基を挙げることができる。

[0033] 本発明の環状ホスファゼン化合物を電気・電子部品用の樹脂成形体の製造用材料として用いる場合、R-1は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、ベンジル基またはメトキシ基が好ましく、メチル基またはエチル基が特に好ましい。

[0034] R-2 :

炭素数1~6のアルキル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていても良い、炭素数6~20のアリール基若しくはアリールオキシ基。

[0035] 該当するアリール基の例としては、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、エチルメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、イソプロピルメチルフェニル基、イソプロピルエチルフェニル基、ジイソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、sec-ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、n-ペンチルフェニル基、n-ヘキシルフェニル基、フェニルフェニル基、ナフチル基、アントリル基およびフェナントリル基を挙げることができる。また、該当するアリールオキシ基の例としては、フェニルオキシ基、メチルフェニルオキシ基、ジメチルフェニルオキシ基、エチルフェニルオキシ基、エチルメチルフェニルオキシ基、ジエチルフェニルオキシ基、n-プロピルフェニルオキシ基、イソプロピルフェニルオキシ基、イソプロピルメチルフェニルオキシ基、イソプロピルエチルフェニルオキシ基、ジイソプロピルフェニルオキシ基、n-ブチルフェニルオキシ基、sec-ブチルフェニルオキシ基、tert-ブチルフェニルオキシ基、n-ペンチルフェニルオキシ基、n-ヘキシルフェニルオキシ基、フェニルフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基およびフェナントリルオキシ基を挙げることができる。

[0036] 本発明の環状ホスファゼン化合物を電気・電子部品用の樹脂成形体の製造用材料として用いる場合、R-2は、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、フェニルフェニル基、ナフチル基ま

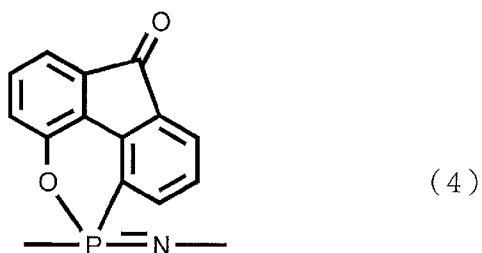
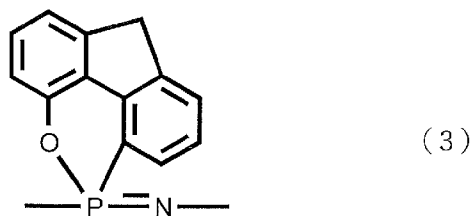
たはフェニルオキシ基が好ましく、フェニル基またはメチルフェニル基が特に好ましい。

[0037] R-3 :

R¹とR²との相互間で形成された飽和の若しくは不飽和の環状構造であり、この環状構造は炭素数が1～6のアルキル基またはカルボニル基により置換されていても良い。

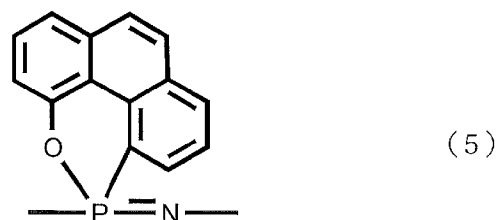
[0038] 該当する飽和の環状構造を有するオキサホスホリン環含有構造を備えた式(1)の繰り返し単位の例として、次の式(3)および(4)で表されるものを挙げることができる。

[0039] [化4]



[0040] また、該当する不飽和の環状構造を有するオキサホスホリン環含有構造を備えた式(1)の繰り返し単位の例として、次の式(5)で表されるものを挙げることができる。

[0041] [化5]



[0042] 本発明の環状ホスファゼン化合物は、各繰り返し単位のおキサホスホリン環含有構造の種類が独立している。したがって、本発明の環状ホスファゼン化合物は、全てのオキサホスホリン環含有構造が同じものであってもよいし、二種類以上のオキサホスホリン環含有構造を有するものであってもよい。

[0043] 式（１）で表される本発明の環状ホスファゼン化合物の具体例としては、式（１）の n が３であるオキサホスホリン環含有構造を有するシクロトリホスファゼン化合物、式（１）の n が４であるオキサホスホリン環含有構造を有するシクロテトラホスファゼン化合物、式（１）の n が５であるオキサホスホリン環含有構造を有するシクロペンタホスファゼン化合物、式（１）の n が６であるオキサホスホリン環含有構造を有するシクロヘキサホスファゼン化合物、式（１）の n が７であるオキサホスホリン環含有構造を有するシクロヘプタホスファゼン化合物または式（１）の n が８であるオキサホスホリン環含有構造を有するシクロオクタホスファゼン化合物のいずれかであって、 a 、 b 、 R^1 および R^2 が下記の表１の組合せのものが挙げられる。

[0044]

[表1]

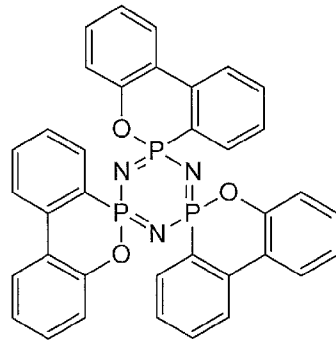
表 1

組合せ例	a	b	R ¹	R ²
1	0	0	—	—
2	1	0	メチル基	—
3	0	1	—	メチル基
4	2	0	メチル基	—
5	0	2	—	メチル基
6	1	1	メチル基	メチル基
7	1	0	エチル基	—
8	0	1	—	エチル基
9	1	0	tert-ブチル基	—
10	2	0	メチル基および tert-ブチル基	—
11	1	0	ベンジル基	—
12	0	1	—	メトキシ基
13	0	2	—	メチル基およびメトキシ基
14	1	0	フェニル基	—
15	1	0	ニトロ基	—
16	0	0	相互間で式（3）に示す飽和の環状構造を形成	
17	0	0	相互間で式（4）に示す飽和の環状構造を形成	
18	0	0	相互間で式（5）に示す不飽和の環状構造を形成	

[0045] 本発明の環状ホスファゼン化合物を電気・電子部品用の樹脂成形体の製造用材料として用いる場合、上記例のうち、式（1）のnが3であるシクロトリホスファゼン化合物または式（1）のnが4であるシクロテトラホスファゼン化合物であって、組合せ例1、2または3のものが好ましく、式（1）のnが3であるシクロトリホスファゼン化合物であって組合せ例1または2のものが特に好ましい。

[0046] 上記例のうち、式（１）の n が３であるシクロトリホスファゼン化合物であって組合せ例１のものは、下記の式（６）で表される構造となる。

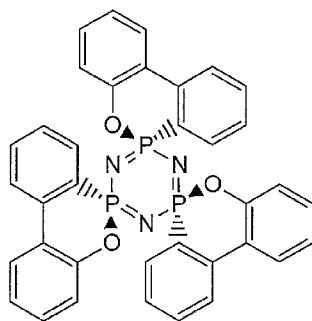
[0047] [化6]



(6)

[0048] 式（６）で表されるオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物は、通常、後記する製造方法により製造するとジアステレオマーの混合物として得られる。すなわち、隣接し合う前記オキサホスホリン環含有構造の立体配置において、下記の式（７）で表される $cis-cis-cis$ 型のもの（以下、「 cis 型」と称する。）と下記の式（８）で表される $trans-cis-trans$ 型のもの（以下、「 $trans$ 型」と称する。）との混合物として得られる。

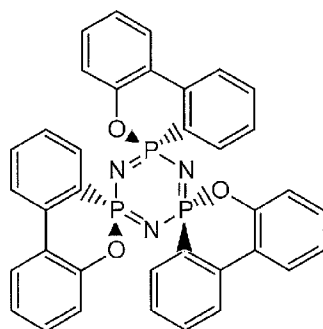
[0049] [化7]



(7)

[0050]

[化8]



(8)

[0051] このようなジアステレオマーの混合物は、そのまま混合物として用いることができるが、*c i s* 型のものと *t r a n s* 型のものとをそれぞれ単離し、それぞれの型のものの単一物として用いることもできる。単離方法としては、例えば、トルエン等の溶媒への溶解度を利用した分離と濾過との組合せによる方法、溶媒抽出、再結晶またはカラムクロマトグラフィーによる分離等を採用することができる。

[0052] <オキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物混合物>

本発明の環状ホスファゼン化合物混合物は、本発明に係るオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物を二種類以上含むものである。この混合物の例としては、本発明に係るオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物の具体例として挙げたものの任意の混合物が挙げられる。本発明の環状ホスファゼン化合物を電気・電子部品用の樹脂成形体の製造用材料として用いる場合、式（１）の n が 3 であるシクロトリホスファゼン化合物および式（２）の n が 4 であるシクロテトラホスファゼン化合物であって、組合せ例 1、2 および 3 の群から選択した任意の組合せの混合物が好ましい。

[0053] なお、本発明に係る環状ホスファゼン化合物混合物は、上述のシクロトリホスファゼン化合物についてのジアステレオマーの混合物のような異性体の混合物であってもよい。式（１）の n が 4 以上の本発明に係る環状ホスファゼン化合物は、通常、後記する製造方法により製造すると、多くのジアステ

レオマーおよびエナンチオマーを有する立体構造異性体の混合物として得られる。

[0054] <オキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物の製造方法>

本発明に係るオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物は、例えば、クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物を出発原料とし、当該出発原料から誘導される中間体を分子間で環化する次の製造方法 1～4 のいずれかにより製造することができる。

[0055] 製造方法 1

この製造方法では、例えば、下記の非特許文献 1 または 2 に記載されているような環状ホスファゼン化合物の製造方法、すなわち、クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物をアジド化する工程 1 と、工程 1 で得られたアジド化中間体を環化する工程 2 とを含む製造方法に従って製造する。

[0056] [非特許文献 1]

G. Tesi, C. P. Haber, C. M. Douglas, Proc. Chem. Soc., London, 1960, p. 219.

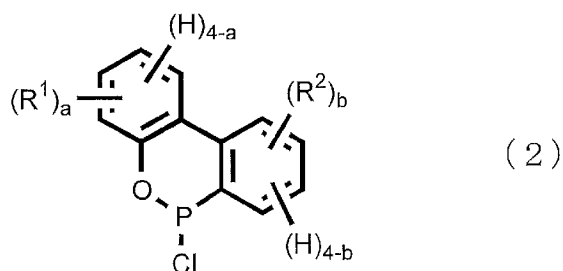
[非特許文献 2]

R. H. Kratzer, K. L. Paciorek, Inorg. Chem., 1965, Vol. 4, p. 1767.

[0057] クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物：

この製造方法においては、先ず、原料として使用する、下記の式 (2) で表されるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物を用意する。

[0058] [化9]



[0059] 式(2)中の R^1 および R^2 は、それぞれ独立しており、ニトロ基、または、下記のR-1、R-2若しくはR-3を示している。また、式(2)において、置換基 R^1 および R^2 の数を示すaおよびbは、それぞれ独立しており、0～4の整数である。

[0060] R-1 :

式(1)のR-1と同様である。

[0061] R-2 :

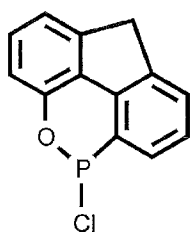
式(1)のR-2と同様である。

[0062] R-3 :

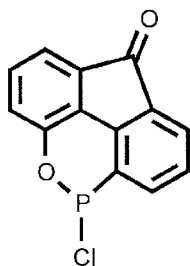
R^1 と R^2 との相互間で形成された飽和の若しくは不飽和の環状構造であり、この環状構造は炭素数が1～6のアルキル基またはカルボニル基により置換されていても良い。

[0063] 該当する飽和の環状構造を有するオキサホスホリン環含有構造を備えた式(2)で表されるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物の例として、次の式(9)および(10)で表されるものを挙げることができる。

[0064] [化10]



(9)

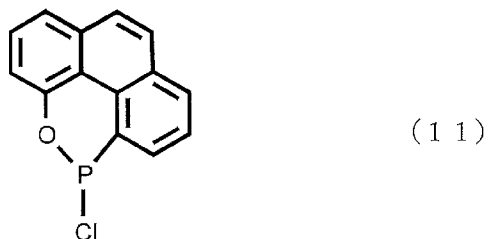


(10)

[0065] また、該当する不飽和の環状構造を有するオキサホスホリン環含有構造を備えた式(2)で表されるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物の例と

して、次の式（１１）で表されるものを挙げることができる。

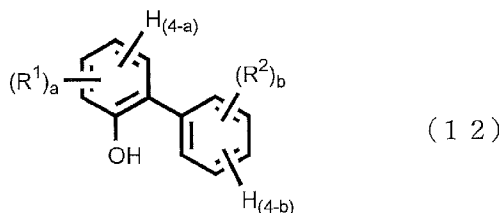
[0066] [化11]



[0067] 本発明に係るオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物として既述の具体例に係るものを製造する場合、原料となるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物として式（２）の a、b、 R^1 および R^2 が先の表 1 の組合せに対応するものを選択する。

[0068] 式（２）で表されるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物は、下記の式（１２）で表されるフェノール類と三塩化リンを反応させた後、塩化亜鉛等の触媒を添加して環化反応させることで製造することができる。

[0069] [化12]



[0070] 式（１２）中の R^1 および R^2 並びに a および b は、式（２）と同様である。

[0071] このようなクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物の製造方法は、下記の特許文献 8、9 や非特許文献 3、4 をはじめとする文献に記載されている。

[0072] [特許文献 8]

米国特許第 3 7 0 2 8 7 8 号

[特許文献 9]

米国特許第5391798号

[非特許文献3]

Stephen D. Pastor, John D. Spivack, Leander P. Steinhuebel, Phosphorus and Sulfur, 1987, Vol. 31, p. 71.

[非特許文献4]

Asfia Qureshi, Allan S. Hay, J. Chem. Res (M), 1998, p. 1601.

[0073] 式(12)で表されるフェノール類としては、目的のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物の R^1 および R^2 並びにaおよびbに対応する R^1 および R^2 並びにaおよびbを有するものが用いられる。該当するフェノール類としては、例えば、2-フェニルフェノール、2-メチル-6-フェニルフェノール、3-メチル-6-フェニルフェノール、3-メチル-2-フェニルフェノール、4-メチル-2-フェニルフェノール、2-(2-メチルフェニル)フェノール、2-(3-メチルフェニル)フェノール、2-(4-メチルフェニル)フェノール、2,3-ジメチル-6-フェニルフェノール、2,5-ジメチル-6-フェニルフェノール、3,5-ジメチル-2-フェニルフェノール、4,5-ジメチル-2-フェニルフェノール、2-(2,3-ジメチルフェニル)フェノール、2-(2,4-ジメチルフェニル)フェノール、2-(2,5-ジメチルフェニル)フェノール、2-(3,5-ジメチルフェニル)フェノール、2'-ヒドロキシ-2,3'-ジメチル-ビフェニル、2'-ヒドロキシ-2,5'-ジメチル-ビフェニル、2'-ヒドロキシ-3,5'-ジメチル-ビフェニル、2'-ヒドロキシ-4,5'-ジメチル-ビフェニル、2'-ヒドロキシ-3,3'-ジメチル-ビフェニル、2-エチル-6-フェニルフェノール、4-エチル-2-フェニルフェノール、2-(2-エチルフェニル)フェノール、2-(4-エチルフェニル)フェノール、2-tert-ブチル-6-フェニルフェノール、4-tert-ブチル-2-フェニルフェノール、2-t

e r t - ブチル - 4 - メチル - 6 - フェニルフェノール、5 - ベンジル - 2 - フェニルフェノール、2 - (2 - メトキシフェニル) フェノール、2 - (3 - メトキシフェニル) フェノール、2 - (4 - メトキシフェニル) フェノール、2 - (2 - メトキシ - 5 - メチルフェニル) フェノール、2 - (4 - メトキシ - 2 - メチルフェニル) フェノール、2 - (4 - メトキシ - 3 - メチルフェニル) フェノール、2 - (4 - エトキシ - 2 - メチルフェニル) フェノール、2, 3 - ジフェニルフェノール、2, 6 - ジフェニルフェノール、4 - ニトロ - 2 - フェニルフェノール、4 - ヒドロキシフルオレン、4 - ヒドロキシフルオレノンおよび4 - フェナントロール等が挙げられる。

[0074] 目的のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物が一種類のオキサホスホリン環含有構造を有する場合、上述のフェノール類として目的のオキサホスホリン環含有構造に対応する一種類のものをを用いればよいが、目的のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物が二種類以上のオキサホスホリン環含有構造を有する場合、上述のフェノール類として目的のオキサホスホリン環含有構造に対応する二種類以上のものを混合して用いることができる。

[0075] 式(2)で表されるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物は、上述のフェノール類を用いる方法の他に、非特許文献5に記載されているように、三塩化リンでジベンゾオキサホスホリンオキシドを塩素化することで製造することもできる。

[0076] [非特許文献5]

P. A b r a n y i - B a l o g h a, G. K e g l e v i c h, S y n t h e t i c C o m m u n i c a t i o n s, 2 0 1 1, v o l. 4 1, p. 1 4 2 1.

[0077] 工程1:

本工程においてアジド化の対象となる式(2)で表されるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物は、目的の環状ホスファゼン化合物が有するオキサホスホリン環含有構造の種類により、一種類のものまたは二種類以上のもの

の混合物が用いられる。二種類以上のものの混合物は、個別に用意された式(2)で表される二種類以上のクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物を混合することで調製された混合物であってもよいし、式(2)で表されるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物の調製時において二種類以上のフェノール類を混合使用することで得られる混合物であってもよい。

[0078] クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物のアジド化においては、公知の様々なアジド化剤を使用することができる。使用可能なアジ化剤の例としては、アジ化リチウム、アジ化ナトリウムおよびアジ化カリウムのような金属アジ化物、トリメチルシリルアジド、p-トルエンスルホニルアジドおよびトシルアジド(TsN₃)のような有機アジ化合物、並びに、アジ化ジフェニルホスホリル(DPPA)のようなアジ化ホスホリル化合物を挙げることができる。このようなアジ化剤のうち、汎用性の点においてアジ化ナトリウム、トリメチルシリルアジドまたはDPPAを用いるのが好ましく、アジ化ナトリウムを用いるのが特に好ましい。アジド化剤は2種類以上のものを混合等することで併用することもできる。

[0079] アジド化剤の使用量は、アジド化反応を十分に進行させる観点から、式(2)で表されるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物に対して1~2当量程度に設定するのが好ましく、1.1~1.3当量程度に設定するのがより好ましい。

[0080] 本工程では、通常、式(2)で表されるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物とアジ化剤とを溶媒中に添加し、アジド化反応を進行させる。この際、40~250℃程度に加熱してもよい。ここで使用する溶媒は、特に種類が限定されるものではないが、非プロトン性極性溶媒が好ましい。非プロトン性極性溶媒の例としては、アセトン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミドおよびジメチルスルホキシドのような有機溶媒を挙げることができる。このような非プロトン性極性溶媒のうち、特に比誘電率が高く、安価に入手可能なN,N-ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドを用いるのが好ましい。溶媒は、2種類以上のものが混合等することで併

用されてもよい。

[0081] 本工程のアジド化反応により、式（２）で表されるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物は、アジド化中間体に誘導される。

[0082] 本工程において式（２）で表されるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物の混合物を用いた場合、本工程では式（２）で表されるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物の混合物に対応したアジド化中間体の混合物が得られる。

[0083] 工程２：

工程１において得られたアジド化中間体を環化反応させ、目的のオキサホスホリン環を有する環状ホスファゼン化合物に誘導する。本工程において環化反応の対象となるアジド化中間体は、目的の環状ホスファゼン化合物が有するオキサホスホリン環含有構造の種類により、一種類のものまたは二種類以上のものの混合物が用いられる。二種類以上のものの混合物は、工程１において個別に調製された二種類以上のアジド化中間体を混合することで調製された混合物であってもよいし、工程１において式（２）で表されるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物の二種類以上のものの混合物を用いることで得られる混合物であってもよい。

[0084] 本工程では、基本的には工程１において得られた反応液を攪拌または静置することで環化反応を進行させることができる。この際、反応系を加熱してもよい。反応系の加熱温度は、通常、４０～１００℃に設定するのが好ましい。環化反応の進行、すなわち、アジド化中間体の三量体化、四量体化等、 n 量体化の程度は、本工程で利用可能な後記の溶媒の種類の選択や反応温度の調整によりある程度の範囲で制御することができる。

[0085] 環化反応は、無溶媒下で進行させてもよいし、溶媒中において進行させてもよい。使用可能な溶媒の種類は、環化反応に悪影響を及ぼさないものであれば特に限定されるものではないが、通常は非プロトン性極性溶媒が好ましい。好ましい非プロトン性極性溶媒の例としては、アセトン、アセトニトリル、 N,N -ジメチルホルムアミドおよびジメチルスルホキシドのような有

機溶媒が挙げられるが、特に比誘電率が高く、安価に入手可能なN，N－ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドが好ましい。溶媒は、2種類以上のものを混合等することで併用してもよい。溶媒を用いる場合、環化反応のための加熱温度は溶媒の沸点を超えない範囲に制御する。

[0086] 本工程において得られる目的のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物は、通常、式（1）の繰り返し単位数が異なる複数の種類のものの混合物として得られる。また、本工程において一種類のアジド化中間体を用いた場合は目的の環状ホスファゼン化合物において式（1）の各繰り返し単位のオキサホスホリン環含有構造が同じものとなり、また、本工程において二種類以上のアジド化中間体を用いた場合は目的の環状ホスファゼン化合物において式（1）の各繰り返し単位のオキサホスホリン環含有構造が二種類以上のものとなる。

[0087] 本工程において得られる目的のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物は、通常、濾過、溶媒抽出、カラムクロマトグラフィーによる分離または再結晶等の通常の方法により、反応系から単離精製することができる。

[0088] 製造方法2

この製造方法では、クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物を塩素化し、トリクロロジベンゾオキシホスホラン（Trichloro-dibenzoxypyphosphorane）系化合物に誘導する工程1と、工程1で得られたトリクロロジベンゾオキシホスホラン系化合物を環化する工程2とを含む工程に従って目的のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物を製造する。

[0089] 工程1：

本工程において用いるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物は、製造方法1において用いる式（2）で表されるものであり、目的の環状ホスファゼン化合物が有するオキサホスホリン環含有構造の種類により、一種類のものまたは二種類以上のものの混合物が用いられる。二種類以上のものの混合

物は、個別に用意された二種類以上のクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物を混合することで調製した混合物であってもよいし、クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物の調製時において二種類以上のフェノール類を混合使用することで得られる混合物であってもよい。

[0090] 本工程では、例えば下記の非特許文献6の記載に照らしてクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物を塩素化剤と反応させて塩素化し、トリクロロジベンゾオキシホスホラン (Trichloro-dibenzoxyp hosphorane) 系化合物に誘導する。

[0091] [非特許文献6]

J. Gloede, U. Piepera, B. Costisella, R-P. Kruger, Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, Vol. 629, p. 998.

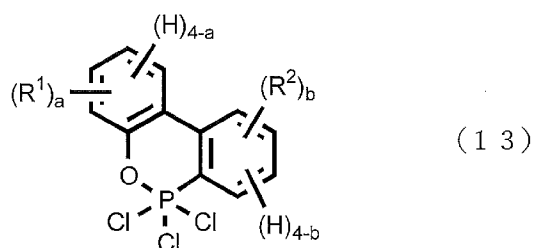
[0092] 本工程における塩素化では、公知の様々な塩素化剤を使用することができる。好ましい塩素化剤の例は塩素ガスである。塩素化剤の使用量は、塩素化反応を十分に進行させることができる一方で塩素化の過剰な進行を抑える観点から、クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物に対して1～1.1当量に設定するのが好ましく、1.01～1.05当量に設定するのがより好ましい。

[0093] 本工程では、通常、無溶媒下または溶媒中においてクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物に対して塩素化剤を添加し、塩素化反応を進行させる。この際、40～150℃程度に加熱してもよい。溶媒を用いる場合、使用可能な溶媒は特に種類が限定されるものではないが、非プロトン性溶媒が好ましい。非プロトン性溶媒の例としては、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレンなどの有機溶媒を挙げることができる。このような非プロトン性溶媒のうち、溶媒自身が塩素化されにくいことからクロルベンゼンまたはジクロルベンゼンを用いるのが好ましい。溶媒は、二種類以上のものが混合等により併用されてもよい。

[0094] 本工程においてクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物を塩素化するこ

とで誘導されるトリクロロジベンゾオキシホスホラン系化合物は、下記の式(13)で表される。式(13)中の R^1 および R^2 並びに a および b は、式(2)と同様である。

[0095] [化13]



[0096] 本工程においてクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物の混合物を用いた場合、本工程ではクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物の混合物に対応した式(13)で表されるトリクロロジベンゾオキシホスホラン系化合物の混合物が得られる。

[0097] 工程2：

本工程では、工程1において得られたトリクロロジベンゾオキシホスホラン系化合物を環化反応させ、目的のオキサホスホリン環を有する環状ホスファゼン化合物に誘導する。本工程において用いられるトリクロロジベンゾオキシホスホラン系化合物は、目的の環状ホスファゼン化合物が有するオキサホスホリン環含有構造の種類により、一種類のものまたは二種類以上のものの混合物が用いられる。二種類以上のものの混合物は、工程1において個別に調製された二種類以上のトリクロロジベンゾオキシホスホラン系化合物を混合することで調製した混合物であってもよいし、工程1において二種類以上のクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物の混合物を用いることで得られる混合物であってもよい。

[0098] 工程1において得られたトリクロロジベンゾオキシホスホラン系化合物は、例えば下記の特許文献10または非特許文献7若しくは8の記載に照らしてアンモニア若しくは塩化アンモニウムと反応させて環化する。

[0099] [特許文献10]

米国特許第2853517号

[非特許文献7]

C. P. Haber, D. L. Herring, E. A. Lawton, J. Am. Chem. Sci., 1958, Vol. 80, p. 2116.

[非特許文献8]

M. Taillefer, F. Plenat, C. Chamalet-Combes, V. Vicente, H. J. Cristau, Phosphorus Res. Bull., 1999, Vol. 10, p. 696.

[0100] アンモニア若しくは塩化アンモニウムを用いたトリクロロジベンゾオキシホスホラン系化合物の環化反応は、無溶媒下で進行させてもよいし、溶媒中において進行させてもよい。溶媒を使用する場合、使用可能な溶媒の種類は、環化反応に悪影響を及ぼさないものであれば特に限定されるものではないが、通常は非プロトン性溶媒が好ましい。好ましい非プロトン性溶媒の例としては、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレンのような有機溶媒を挙げることができるが、安価に入手可能なクロルベンゼンまたはトルエンが好ましい。溶媒は、二種類以上のものを混合等することで併用してもよい。

[0101] また、環化反応においては、反応系を加熱してもよい。反応系の加熱温度は、通常、40～170℃に設定するのが好ましいが、溶媒を用いる場合は溶媒の沸点を超えない範囲に加熱温度を制御する。

[0102] 環化反応の進行、すなわち、トリクロロジベンゾオキシホスホラン系化合物の三量体化、四量体化等、 n 量体化の程度は、本工程で利用する溶媒の種類を選択や反応温度の調整によりある程度の範囲で制御することができる。

[0103] 本工程において得られる目的のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物は、通常、式(1)の繰り返し単位数が異なる複数の種類のものの混合物として得られる。また、本工程において一種類のトリクロロジベンゾオキシホスホラン系化合物を用いた場合は目的の環状ホスファ

ゼン化合物において式（１）の各繰り返し単位のオキサホスホリン環含有構造が同じものとなり、また、本工程において二種類以上のトリクロロジベンゾオキシホスホラン系化合物を用いた場合は目的の環状ホスファゼン化合物において式（１）の各繰り返し単位のオキサホスホリン環含有構造が二種類以上のものとなる。

[0104] 製造方法３

この製造方法では、下記の非特許文献９の記載に照らしてクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物にクロロアミンを反応させ、その中間生成物を環化することで目的のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物を製造する。

[0105] [非特許文献９]

I. T. Gilson, H. H. Sisler, Inorg. Chem., 1965, Vol. 4, p. 273.

[0106] この製造方法において用いるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物は、製造方法１において用いる式（２）で表されるものであり、目的の環状ホスファゼン化合物が有するオキサホスホリン環含有構造の種類により、一種類のものまたは二種類以上のものの混合物が用いられる。二種類以上のものの混合物は、個別に用意された二種類以上のクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物を混合することで調製した混合物であってもよいし、クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物の調製時において二種類以上のフェノール類を混合使用することで得られる混合物であってもよい。

[0107] クロロアミンの使用量は、クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物のクロロアミノ化反応を十分に進行させることができる一方でクロロアミノ化反応の過剰な進行を抑える観点から、クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物に対して１～１．１当量程度に設定するのが好ましく、１．０１～１．０５当量程度に設定するのがより好ましい。

[0108] クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物とクロロアミンとの反応は、無溶媒下で進行させてもよいし、溶媒中において進行させてもよい。溶媒を使

用する場合、使用可能な溶媒の種類は環化反応に悪影響を及ぼさないものであれば特に限定されるものではないが、非プロトン性溶媒が好ましい。好ましい非プロトン性溶媒の例としては、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレンのような有機溶媒を挙げることができるが、安価に入手可能なクロルベンゼンまたはトルエンが好ましい。溶媒は、二種類以上のものを混合等することで併用してもよい。

[0109] クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物とクロロアミンとの反応では、反応系を加熱してもよい。反応系の加熱温度は、通常、40～170℃に設定するのが好ましいが、溶媒を用いる場合は溶媒の沸点を超えない範囲に加熱温度を制御する。

[0110] クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物とクロロアミンとの反応では、クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物に対してクロロアミンが付加する。そして、この付加生成物（すなわち、中間生成物）が脱塩酸過程により縮合することで環化反応が進行し、目的のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物が得られる。

[0111] 環化反応の進行、すなわち、クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物の三量体化、四量体化等、 n 量体化の程度は、利用する溶媒の種類や反応温度の調整によりある程度の範囲で制御することができる。

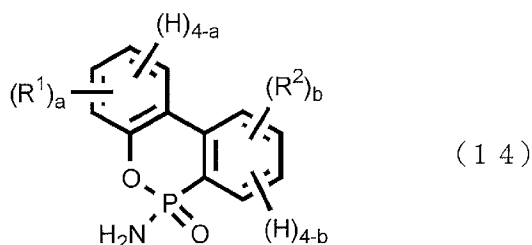
[0112] この製造方法において得られる目的のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物は、通常、式（1）の繰り返し単位数が異なる複数の種類のものの混合物として得られる。また、一種類のクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物を用いた場合は目的の環状ホスファゼン化合物において式（1）の各繰り返し単位のオキサホスホリン環含有構造が同じものとなり、二種類以上のクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物を用いた場合は目的の環状ホスファゼン化合物において式（1）の各繰り返し単位のオキサホスホリン環含有構造が二種類以上のものとなる。

[0113] 製造方法4

この製造方法では、クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物から下記の

式（１４）で表されるホスホンアミデート（Phosphonamidate）系化合物を調製する工程１と、工程１で得られたホスホンアミデート系化合物を環状ホスファゼン化合物に誘導する工程２とを含む工程に従って目的のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物を製造する。

[0114] [化14]



[0115] 式（１４）中の R^1 および R^2 並びに a および b は、式（２）と同様である。

[0116] 工程１：

本工程は、クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物を後記の式（１５）で表されるジベンゾオキサホスファン－オキシド系化合物に誘導する工程１Ａと、工程１Ａにおいて得られたジベンゾオキサホスファン－オキシド系化合物を後記の式（１６）で表されるクロロジベンゾオキサホスファン－オキシド系化合物に誘導する工程１Ｂと、工程１Ｂにおいて得られたクロロジベンゾオキサホスファン－オキシド系化合物を目的のホスホンアミデート系化合物に誘導する工程１Ｃとを含む。

[0117] 工程１Ａ

本工程において用いるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物は、製造方法１において用いる式（２）で表されるものであり、目的の環状ホスファゼン化合物が有するオキサホスホリン環含有構造の種類により、一種類のものまたは二種類以上のものの混合物が用いられる。二種類以上のものの混合物は、個別に用意された二種類以上のクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物を混合することで調製された混合物であってもよいし、クロロジベンゾ

オキサホスホリン系化合物の調製時において二種類以上のフェノール類を混合使用することで得られる混合物であってもよい。

[0118] 本工程では、例えば下記の特許文献 11 または 12 の記載に照らしてクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物を加水分解し、下記の式 (15) で表されるジベンゾオキサホスファン-オキソ系化合物に誘導する。

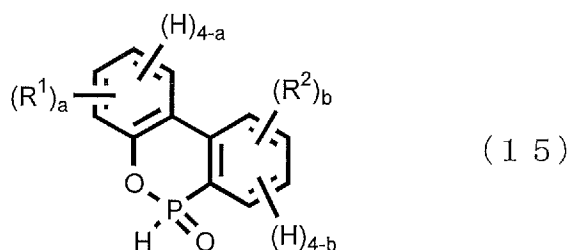
[0119] [特許文献 11]

米国特許第 5 4 8 1 0 1 7 号

[特許文献 12]

米国特許第 5 8 2 1 3 7 6 号

[0120] [化15]



[0121] 式 (15) の R^1 および R^2 並びに a および b は、式 (2) と同様である。

[0122] クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物の加水分解においては、公知の様々な加水分解剤を使用することができる。使用可能な加水分解剤の例としては、水、氷および水蒸気を挙げることができる。

[0123] 加水分解剤の使用量は、加水分解反応を十分に進行させることができる一方で加水分解の過剰な進行を抑える観点から、クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物に対して 1 ～ 100 当量に設定するのが好ましく、10 ～ 50 当量に設定するのがより好ましい。

[0124] 本工程では、通常、無溶媒下または溶媒中においてクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物に対して加水分解剤を添加し、加水分解反応を進行させる。この際、反応系を 40 ～ 150℃ 程度に加熱してもよい。溶媒を用いる場合、使用可能な溶媒は加水分解反応を阻害しにくいものであれば特に限定

されるものではないが、非プロトン性溶媒が好ましい。非プロトン性溶媒の例としては、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、アセトン、テトラヒドロフランおよびアセトニトリルのような有機溶媒を挙げることができる。このような非プロトン性溶媒のうち、加水分解剤と分離しやすいことからクロルベンゼンまたはトルエンを用いるのが好ましい。溶媒は、二種類以上のものが混合等により併用されてもよい。

[0125] 本工程においてクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物の混合物を用いた場合、本工程ではクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物の混合物に対応した式(15)で表されるジベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物の混合物が得られる。

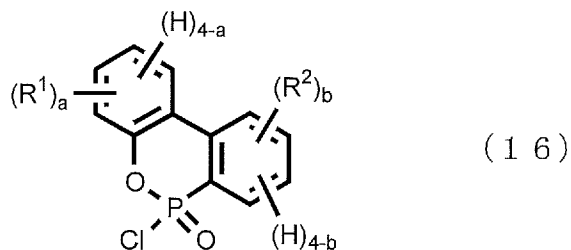
[0126] 工程 1 B

本工程では、例えば下記の非特許文献 10 の記載に照らして工程 1 A において得られたジベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物を塩素化し、下記の式(16)で表されるクロロジベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物に誘導する。

[0127] [非特許文献 10]

A. Salmeia, G. Baumgartner, M. Jovic, A. Gossi, W. Riedl, T. Zich, S. Gann, Org. Process Res. Dev., 2018, Vol. 22, p. 1570-1577.

[0128] [化16]



[0129] 式(16)のR¹およびR²並びにaおよびbは、式(2)と同様である。

- [0130] 本工程では、目的とするクロロジベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物の種類により、工程 1 A において得られたジベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物の一種類のものまたは二種類以上のものの混合物が用いられる。二種類以上のものの混合物は、工程 1 A において個別に調製された二種類以上のジベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物を混合することで調製された混合物であってもよいし、工程 1 A において二種類以上のクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物の混合物を用いることで得られる混合物であってもよい。
- [0131] 本工程では、基本的には工程 1 A において得られたジベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物を塩素化剤と反応させることで塩素化する。塩素化剤としては公知の様々なものを用いることができる。例えば、非特許文献 10 に記載された四塩化炭素、塩素ガス、塩化スルホニル、トリクロロイソシアヌル酸 (TCCA) または N-クロロスクシンイミド (NCS) を用いることができる。
- [0132] 塩素化反応は、無溶媒下で進行させてもよいし、溶媒中において進行させてもよい。溶媒を用いる場合、使用可能な溶媒は塩素化反応を阻害しにくいものであれば特に限定されるものではないが、非プロトン性溶媒が好ましい。非プロトン性溶媒の例としては、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレンのような有機溶媒を挙げることができる。このような非プロトン性溶媒のうち、安価に入手可能なクロルベンゼンまたはトルエンが好ましい。溶媒は、二種類以上のものが混合等により併用されてもよい。
- [0133] 塩素化反応では反応系を加熱してもよい。この場合、加熱温度は、通常、40～100℃に設定するのが好ましいが、溶媒を用いる場合の加熱温度は溶媒の沸点を超えない範囲に制御する。塩素化反応の進行、すなわち、ジベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物の塩素化の程度は、溶媒の種類の選択や反応温度の調整によりある程度の範囲で制御することができる。
- [0134] 本工程においてジベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物の混合物を

用いた場合、本工程ではジベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物の混合物に対応した式(16)で表されるクロロジベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物の混合物が得られる。

[0135] 工程1C

本工程では、例えば下記の非特許文献11の記載に照らして工程1Bにおいて得られたクロロジベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物をアミノ化剤と反応させ、目的のホスホンアミデート系化合物に誘導する。

[0136] [非特許文献11]

N. Kreutzkamp, H. Schindler, Arch. Pharm. (Weheim), 1960, Vol. 293, p. 296-305.

[0137] 本工程では、目的とするホスホンアミデート系化合物の種類により、工程1Bにおいて得られたクロロジベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物の一種類のものまたは二種類以上のものの混合物が用いられる。二種類以上のものの混合物は、工程1Bにおいて個別に調製された二種類以上のクロロジベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物を混合することで調製された混合物であってもよいし、工程1Bにおいて二種類以上のジベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物の混合物を用いることで得られる混合物であってもよい。

[0138] 本工程では、基本的には工程1Bにおいて得られたクロロジベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物をアミノ化剤と反応させてアミノ化する。アミノ化剤として公知の様々なものを用いることができる。例えば、非特許文献11に記載されたアンモニア水またはアンモニアガスを使用することができる。

[0139] アミノ化反応は、無溶媒下で進行させてもよいし、溶媒中において進行させてもよい。溶媒を用いる場合、使用可能な溶媒はアミノ化反応を阻害しにくいものであれば特に限定されるものではないが、非プロトン性溶媒が好ましい。非プロトン性溶媒の例としては、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン

、トルエン、キシレンおよびメシチレンのような有機溶媒を挙げることができる。このような非プロトン性溶媒のうち、安価に入手可能なクロルベンゼンまたはトルエンが好ましい。溶媒は、二種類以上のものが混合等により併用されてもよい。

[0140] アミノ化反応では反応系を加熱してもよい。この場合、加熱温度は、通常、40～100℃に設定するのが好ましいが、溶媒を用いる場合の加熱温度は溶媒の沸点を超えない範囲に制御する。アミノ化反応の進行、すなわち、クロロージベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物のアミノ化の程度は、溶媒の種類の選択や反応温度の調整によりある程度の範囲で制御することができる。

[0141] 本工程においてクロロージベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物の混合物を用いた場合、本工程ではクロロージベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物の混合物に対応した式(14)で表されるホスホンアミデート系化合物の混合物が得られる。

[0142] 工程2：

本工程では、例えば非特許文献12の記載に照らして工程1で得られたホスホンアミデート系化合物をAppel反応により環化させ、目的のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物に誘導する。

[0143] [非特許文献12]

Rolf Appel, Heinz Einig, Chem. Ber. 1975, Vol. 108, p. 914.

[0144] 本工程では、目的とする環状ホスファゼン化合物が有するオキサホスホリン環含有構造の種類により、工程1において得られたホスホンアミデート系化合物の一種類のものまたは二種類以上のものの混合物が用いられる。二種類以上のものの混合物は、工程1において個別に調製された二種類以上のホスホンアミデート系化合物を混合することで調製された混合物であってもよいし、工程1の工程1Cにおいてクロロージベンゾオキサホスファン-オキシド系化合物の二種類以上のものの混合物を用いることで得られる混合物で

あってもよい。

[0145] 本工程では、基本的には工程 1 において得られたホスホンアミデート系化合物をトリアリールホスフィン若しくはトリアルキルホスフィンのようなホスフィン、四塩化炭素およびトリエチルアミン若しくはジイソプロピルエチルアミンのような第三級アミンと A p p e l 反応させることにより環化させる。

[0146] 本工程での環化反応は、無溶媒下で進行させてもよいし、溶媒中において進行させてもよい。溶媒を用いる場合、使用可能な溶媒は環化反応を阻害しにくいものであれば特に限定されるものではないが、非プロトン性溶媒が好ましい。非プロトン性溶媒の例としては、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレンのような有機溶媒を挙げることができる。このような非プロトン性溶媒のうち、安価に入手可能なクロルベンゼンまたはトルエンが好ましい。溶媒は、二種類以上のものが混合等により併用されてもよい。

[0147] 環化反応では反応系を加熱してもよい。この場合、加熱温度は、通常、40～170℃に設定するのが好ましいが、溶媒を用いる場合の加熱温度は溶媒の沸点を超えない範囲に制御する。環化反応の進行、すなわち、ホスホンアミデート系化合物の三量体化、四量体化等、n 量体化の程度は、溶媒の種類の選択や反応温度の調整によりある程度の範囲で制御することができる。

[0148] 本工程において得られる目的のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物は、通常、式 (1) の繰り返し単位数が異なる複数の種類のものの混合物として得られる。また、本工程において一種類のホスホンアミデート系化合物を用いた場合は目的の環状ホスファゼン化合物において式 (1) の各繰り返し単位のオキサホスホリン環含有構造が同じものとなり、また、本工程において二種類以上のホスホンアミデート系化合物を用いた場合は目的の環状ホスファゼン化合物において式 (1) の各繰り返し単位のオキサホスホリン環含有構造が二種類以上のものとなる。

[0149] 本工程において得られる目的のオキサホスホリン環含有構造を有する環状

ホスファゼン化合物は、通常、濾過、溶媒抽出、カラムクロマトグラフィーによる分離または再結晶等の通常の方法により、反応系から単離精製することができる。

[0150] <樹脂組成物>

本発明の樹脂組成物は、本発明に係るオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物と樹脂成分とを含むものである。本発明のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物は、二種類以上のものが併用されてもよい。

[0151] 樹脂成分は、特に限定されるものではなく、各種の熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を用いることができる。熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂とは併用されてもよい。また、樹脂成分は、天然のものであっても良いし、合成のものであっても良い。なお、樹脂成分の範疇にはゴムおよびエラストマーも含まれるものとする。

[0152] 利用可能な熱硬化性樹脂の例としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、マレイミド樹脂、マレイミドーシアン酸エステル樹脂、シアン酸エステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、天然ゴム、イソプレングム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、スチレンイソプレンブタジエンゴムおよびクロロプレングムが挙げられる。熱硬化性樹脂は、二種類以上のものが併用されてもよい。また、上記の例示のうち、ポリイミド樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、マレイミド樹脂またはマレイミドーシアン酸エステル樹脂等のポリイミド系樹脂は、その取り扱い加工性および接着性の向上の観点から、熱可塑性や溶媒可溶性を有するそれぞれの樹脂との併用も可能である。

[0153] 熱硬化性樹脂の例に挙げたエポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上の

エポキシ基を有する化合物であれば、種々のものを用いることができる。具体例としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールーAノボラック型エポキシ樹脂およびナフトールノボラック型エポキシ樹脂等のフェノール類とアルデヒド類との反応により得られるノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールーA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールーA型エポキシ樹脂、ビスフェノールーF型エポキシ樹脂、ビスフェノールーAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールーS型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、シクロペンタジェン型エポキシ樹脂、アルキル置換ビフェノール型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン等のフェノール類とエピクロルヒドリンとの反応により得られるフェノール型エポキシ樹脂、トリメチロールプロパン、オリゴプロピレングリコールおよび水添ビスフェノールーA等のアルコール類とエピクロルヒドリンとの反応により得られる脂肪族エポキシ樹脂、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸若しくはフタル酸とエピクロルヒドリン若しくは2-メチルエピクロルヒドリンとの反応により得られるグリシジルエステル系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンやアミノフェノール等のアミンとエピクロルヒドリンとの反応により得られるグリシジルアミン系エポキシ樹脂、イソシアヌル酸等のポリアミンとエピクロルヒドリンとの反応により得られる複素環式エポキシ樹脂、グリシジル基を有するホスファゼン化合物、エポキシ変性ホスファゼン樹脂、イソシアネート変性エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂並びにウレタン変性エポキシ樹脂等が挙げられる。本発明の樹脂組成物を電気・電子部品の製造材料とする場合、上記したエポキシ樹脂の中でも、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールーA型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂またはトリス（ヒド

ロキシフェニル)メタンとエピクロルヒドリンとの反応により得られるフェノール型エポキシ樹脂を用いるのが特に好ましい。エポキシ樹脂は、二種類以上のものが併用されてもよい。

[0154] 利用可能な熱可塑性樹脂の例としては、ポリオレフィン樹脂（例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリイソブレン樹脂、ポリブチレン樹脂、環状ポリオレフィン（COP）樹脂および環状オレフィン・コポリマー（COC）樹脂等。）、塩素化ポリオレフィン樹脂（例えば、ポリ塩化ビニル樹脂およびポリ塩化ビニリデン樹脂等。）、スチレン系樹脂（例えば、ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）樹脂、シンジオタクチックポリスチレン（SPS）樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS樹脂）、メチルメタクリレートブタジエンスチレン共重合体（MBS樹脂）、メチルメタクリレートアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（MABS樹脂）およびアクリロニトリルアクリルゴムスチレン共重合体（AAS樹脂）等。）、ポリメチルアクリレート（PMA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリビニルアルコール、ポリエステル樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリメチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキシレン・ジメチレン・テレフタレート樹脂およびポリ乳酸樹脂等。）、脂肪族ポリアミド樹脂（例えば、ポリアミド6樹脂、ポリアミド66樹脂、ポリアミド11樹脂、ポリアミド12樹脂、ポリアミド46樹脂、ポリアミド6樹脂とポリアミド66樹脂との共重合体（ポリアミド6/66樹脂）およびポリアミド6樹脂とポリアミド12樹脂との共重合体（ポリアミド6/12樹脂）等。）、半芳香族ポリアミド樹脂（例えば、ポリアミドMXD6樹脂、ポリアミド6T樹脂、ポリアミド9T樹脂およびポリアミド10T樹脂等の芳香環を有する構造単位と芳香環を有さない構造単位とからなる樹脂等。）、ポリアセタール（POM）樹脂、ポリカーボネー

ト樹脂、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルニトリル樹脂、ポリチオエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテル芳香族ケトン樹脂（例えば、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルケトンケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトンケトン樹脂およびポリエーテルエーテルケトン樹脂等。）、熱可塑性ポリイミド（ＴＰＩ）樹脂、液晶ポリマー（ＬＣＰ）樹脂（液晶ポリエステル樹脂等）、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマーおよびポリベンズイミダゾール樹脂等が挙げられる。熱可塑性樹脂は、二種類以上のものが併用されてもよい。

[0155] 熱可塑性樹脂の例に挙げたポリフェニレンエーテル系樹脂としては、変性ポリフェニレンエーテル系樹脂を用いることもできる。変性ポリフェニレンエーテル系樹脂は、例えば、ポリフェニレンエーテル系樹脂の一部または全部に、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、スチリル基、ビニル基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、水酸基および無水ジカルボキシル基などの反応性官能基の一種類または複数種類をグラフト反応、共重合またはその他の方法により導入したものであるが、炭素－炭素不飽和二重結合を有する置換基によって末端変性されたものであってもよい。末端変性のための炭素－炭素不飽和二重結合を有する置換基としては、ビニルフェニル基、ビニルベンジル基、アクリロイル基およびメタアクリロイル基から選ばれる少なくとも１種の置換基が挙げられる。炭素－炭素不飽和二重結合を有する置換基によって末端変性された変性ポリフェニレンエーテル系樹脂は、炭素－炭素不飽和二重結合を分子中に有する他の化合物を添加して使用することもできる。

[0156] 本発明の樹脂組成物を電気・電子部品の製造材料、特に、各種ＩＣ素子の封止材、配線板の基板材料、層間絶縁材料や絶縁性接着材料等の絶縁材料、Ｓｉ基板やＳｉＣ基板の絶縁材料、導電材料若しくは表面保護材料またはＯＡ機器、ＡＶ機器、通信機器若しくは家電製品の筐体や部品の用途に用いる

場合、それらに利用可能な熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、マレイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、脂肪族ポリアミド樹脂、半芳香族ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアリレート樹脂またはこれらの変性樹脂を用いるのが好ましい。これらの樹脂成分は、必要により二種類以上のものが併用されてもよい。

[0157] 本発明の樹脂組成物において、オキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物の使用量は、樹脂成分の種類や樹脂組成物の用途等の各種条件に照らして適宜設定することができるが、通常、固形分換算での樹脂成分100質量部に対して0.1～200質量部に設定するのが好ましく、0.5～100質量部に設定するのがより好ましく、1～50質量部に設定するのが特に好ましい。オキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物の使用量が0.1質量部未満の場合は、当該樹脂組成物からなる樹脂成形体が十分な難燃性を示さない可能性がある。逆に、200質量部を超えると、樹脂成分本来の特性を損ない、当該特性を期待した樹脂成形体が得られなくなる可能性がある。

[0158] また、本発明の樹脂組成物は、樹脂成分の種類や樹脂組成物の用途等に応じ、その目的とする物性を損なわない範囲で各種の添加剤を配合することができる。利用可能な添加剤の例としては、天然シリカ、焼成シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、ホワイトカーボン、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛、天然マイカ、合成マイカ、アエロジル、カオリン、クレイ、タルク、焼成カオリン、焼成クレイ、焼成タルク、ウオラストナイト、ガラス短繊維、ガラス微粉末、中空ガラスおよびチタン酸カリウム繊維等の無機充填剤、シランカップリング剤などの充填材用の表面処理剤、ワックス類、脂肪酸およびそ

の金属塩、酸アミド類およびパラフィン等の離型剤、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、リン酸アミド、リン酸アミドエステル、ホスフィンオキサイド、ビス（ジフェニルホスフィン）オキサイド、ホスファゼン、ホスフィネート、ホスフィネート塩、リン酸アンモニウムおよび赤リン等のリン系難燃剤、メラミン、メラミンシアヌレート、メラム、メレム、メロンおよびサクシノグアナミン等の窒素系難燃剤、塩素化パラフィン、シリコーン系難燃剤および臭素系難燃剤等の難燃剤、三酸化アンチモン等の難燃助剤、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のドリッピング防止剤、ベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収剤、ヒンダートフェノールおよびスチレン化フェノールなどの酸化防止剤、チオキサントン系などの光重合開始剤、スチルベン誘導体などの蛍光増白剤、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硬化剤、染料、顔料、着色剤、光安定剤、光増感剤、増粘剤、滑剤、消泡剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤、チクソ性付与剤可塑剤並びに帯電防止剤を挙げることができる。添加剤は、必要により二種類以上のものが併用されてもよい。

[0159] 本発明の樹脂組成物は、樹脂成分として熱硬化性樹脂を用いる場合、硬化剤や硬化促進剤を併用するのが一般的である。使用可能な硬化剤や硬化促進剤は、熱硬化性樹脂に対して一般に使用されるものであれば種類が特に限定されるものではなく、代表的な例として、芳香族ポリアミン、ポリアミドポリアミンおよび脂肪族ポリアミン等のポリアミン化合物、フェノールノボラックおよびクレゾールノボラック等のフェノール化合物、無水ヘキサヒドロフタル酸および無水メチルテトラヒドロフタル酸等の酸無水物、水酸基を有するホスファゼン化合物、三フッ化ホウ素等のルイス酸およびそれらの塩類、イミダゾール類、ジシアンジアミド類および有機金属塩が挙げられる。これらは2種類以上を適宜混合して使用することも可能である。

[0160] 本発明の樹脂組成物を電気・電子部品の製造材料として用いる場合、エポキシ樹脂が典型的な樹脂成分として用いられる。エポキシ樹脂を樹脂成分として含む樹脂組成物（以下、「エポキシ樹脂組成物」という。）に含まれる硬化剤の量は、通常、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.5～1

、 5 当量になるよう設定するのが好ましく、 0.6 ~ 1.2 当量になるよう設定するのがより好ましい。

[0161] エポキシ樹脂組成物は、通常、既述の硬化剤や添加剤に加えて硬化促進剤を含むものが好ましい。硬化促進剤としては、公知の種々のものを利用することができ、特に限定されるものではないが、例えば、2-メチルイミダゾール若しくは2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール等の第3アミン系化合物またはトリフェニルホスフィン化合物を用いることができる。硬化促進剤の使用量は、通常、エポキシ樹脂100質量部に対して0.01~15質量部に設定するのが好ましく、0.1~10質量部に設定するのがより好ましい。

[0162] エポキシ樹脂組成物は、必要に応じて公知の反応性希釈剤が配合されていてもよい。反応性希釈剤としては、公知の種々のものを利用することができ、特に限定されるものではないが、例として、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルおよびアリルグリシジルエーテル等の脂肪族アルキルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレートおよび3級カルボン酸グリシジルエステル等のアルキルグリシジルエステル、スチレンオキサイドおよびフェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテルおよびノニルフェニルグリシジルエーテル等の芳香族アルキルグリシジルエーテル等を挙げることができる。これらの反応性希釈剤は、二種類以上が併用されてもよい。

[0163] エポキシ樹脂組成物等の本発明の樹脂組成物は、各成分を均一に混合することで調製される。熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物は、樹脂成分に応じて100~250℃程度の温度範囲で1~36時間放置すると、十分な硬化反応が進行し、硬化物を形成する。例えば、エポキシ樹脂組成物は、通常、150~250℃の温度で2~15時間放置すると、十分な硬化反応が進行し、硬化物を形成する。本発明のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物は、融点が高く、溶解性が低いことから、樹脂組成物による硬化物の機械的特性（特に、ガラス転移温度）を損なわずに難燃性を高める

ことができ、良好な誘電特性、特に、Low Dk/Dfを達成可能である。このため、本発明の樹脂組成物は、各種の樹脂成形体の製造用、塗料用、接着剤用およびその他の用途用の材料として、広く用いることができる。特に、本発明の樹脂組成物は、電気・電子部品の製造用材料、例えば、半導体封止用や回路基板（特に、金属張り積層板、プリント配線板用基板、プリント配線板用接着剤、プリント配線板用接着剤シート、プリント配線板用絶縁性回路保護膜、プリント配線板用導電ペースト、多層プリント配線板用封止剤、回路保護剤、カバーレイフィルムおよびカバーインク。）形成用の材料として好適である。

実施例

[0164] 以下に実施例や比較例等を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。また、以下において、特に断りがない限り、「%」および「部」とあるのは、それぞれ「質量%」および「質量部」を意味する。

[0165] 実施例や合成例等で得られたホスファゼン化合物は、 ^1H -NMRスペクトルおよび ^{31}P -NMRスペクトルの測定、CHN元素分析、アルカリ溶融後の硝酸銀を用いた電位差滴定法による塩素元素（残留塩素）の分析、マイクロウェーブ湿式分解後のICP発光分光分析法（ICP-AES）によるリン元素の分析並びにエレクトロスプレーイオン化（ESI）による高分解能質量分析計（HRMS）を用いた分析等の結果に基づいて同定した。

[0166] また、実施例および比較例において用いたリン系難燃剤は次のとおりである。

リン系難燃剤Y：リン酸エステル（大八化学工業株式会社の商品名「CR-741」）

リン系難燃剤Z：ホスフィンオキシド（台湾晋一化工社製の商品名「PQ-60」）

[0167] [合成例1（6-クロロ-6H-ジベンゾ[c,e][1,2]オキサホスホリンの合成）]

Stephen D. Pastor, John D. Spivack, Leander P. Steinhuebel, Phosphorus and Sulfur, 1987, Vol. 31, p. 71. (先に掲げた非特許文献3)に記載されている方法に従い、6-クロロ-6H-ジベンゾ [c, e] [1, 2] オキサホスホリンの合成を試みた。得られた化合物は、融点が81-83℃であること、並びに、¹H-NMRスペクトルおよび³¹P-NMRスペクトルの測定結果から、目的の6-クロロ-6H-ジベンゾ [c, e] [1, 2] オキサホスホリンであることを確認した (収率: 85%)。

- [0168] [合成例2 (6-クロロ-4-フェニル-6H-ジベンゾ [c, e] [1, 2] オキサホスホリンの合成)]

Asfia Qureshi, Allan S. Hay, J. Chem. Res (M), 1998, p. 1601. (先に掲げた非特許文献4)に記載されている方法に従い、6-クロロ-4-フェニル-6H-ジベンゾ [c, e] [1, 2] オキサホスホリンの合成を試みた。得られた化合物は、融点が101-103℃であること、並びに、¹H-NMRスペクトルおよび³¹P-NMRスペクトルの測定結果から、目的の6-クロロ-4-フェニル-6H-ジベンゾ [c, e] [1, 2] オキサホスホリンであることを確認した (収率: 81%)。

- [0169] [実施例1 (製造方法1によるオキサホスホリン環含有構造を有する環状スファゼン化合物の製造)]

温度計、攪拌機および冷却管を備え付けた5,000mLの四つ口フラスコに、窒素気流下で合成例1で合成した6-クロロ-6H-ジベンゾ [c, e] [1, 2] オキサホスホリン234.6g (1.0mol)、トリメチルシリルアジド115.2g (1.0mol) およびトルエン2,000mLを仕込み、50℃で24時間攪拌した。この反応混合物を室温に冷却後、1,000mLのイオン交換水を加え、室温で1時間攪拌した。これにより得られたスラリー液を濾過して得られた濾物をトルエンおよびイオン交換水

で洗浄し、得られた湿結晶を乾燥することで177.8gの白色粉末を得た
(収率: 83.4%)。この白色粉末の分析結果は以下の通りであった。

[0170] ^1H -NMRスペクトル (重クロロホルム中、 δ , ppm) :

6.0~8.3 (m)

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

-10~0 (m), 1.8~3.5 (m), 15.8 (d), 17.5 (s), 17.9 (dd)

CHNP元素分析:

理論値 C: 67.61%, H: 3.78%, N: 6.57%, P: 14.53%

実測値 C: 67.49%, H: 3.79%, N: 6.55%, P: 14.49%

残留塩素分析:

<0.01%

HRMS (ESI, m/z) :

理論値 三量体: $[\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_3 + \text{H}]^+$: 640.1109, 四量体: $[\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4 + \text{H}]^+$: 853.1452, 五量体: $[\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{N}_5\text{O}_5\text{P}_5 + \text{H}]^+$: 1066.1796

実測値 640.1097, 853.1444, 1066.1797

[0171] 以上の分析結果から、得られた白色粉末は、 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{N}_4\text{P}_4(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4)_4$ および $\text{N}_5\text{P}_5(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4)_5$ の混合物であり、その平均組成が $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4)]_{3.6}$ のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

[0172] [実施例2 (実施例1で得られた環状ホスファゼン化合物から三量体-cis型異性体の単離)]

温度計、攪拌機および冷却管を備え付けた2,000mLの四つ口フラスコに、実施例1で得られた白色粉末150.0gとトルエン1,500mL

とを仕込み、3時間還流撹拌した後に室温に冷却し、さらに2時間撹拌した。これにより得られたスラリー液を濾過することで得られた濾物をトルエンで洗浄し、得られた結晶を乾燥することで36.6gの無色結晶を得た。この無色結晶の分析結果は以下の通りであった。

[0173] ^1H -NMRスペクトル（重クロロホルム中、 δ 、ppm）：

7.17 (3H, td), 7.35 (3H, td), 7.40 (3H, dd), 7.47 (3H, t), 7.61 (3H, td), 7.85 (3H, dd), 7.89 (3H, m)

^{31}P -NMRスペクトル（重クロロホルム中、 δ 、ppm）：

17.5 (s)

CHNP元素分析：

理論値 C : 67.61%, H : 3.78%, N : 6.57%, P : 14.53%

実測値 C : 67.59%, H : 3.80%, N : 6.61%, P : 14.55%

残留塩素分析：

<0.01%

HRMS (ESI, m/z)：

理論値 三量体： $[\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_3 + \text{H}]^+$: 640.1109

実測値 640.1097

[0174] 以上の分析結果から、得られた無色結晶は、cis型 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

[0175] [実施例3（実施例1で得られた環状ホスファゼン化合物から三量体-trans型異性体および四量体の単離）]

実施例2においてスラリーを濾過することで得られた濾過母液をエバポレーターで濃縮し、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：トルエン／酢酸エチル＝9／1）で分離精製し、実施例1で得られ

た環状ホスファゼン化合物に含まれる三量体-*t r a n s*型異性体および四量体のそれぞれのフラクションを得た。それぞれのフラクションを減圧濃縮後にメタノールを加えて濾過し、濾物をメタノールで洗浄することで得られた結晶を乾燥した。これにより、三量体-*t r a n s*型異性体の無色結晶を86.7g、四量体の白色粉末を15.9gそれぞれ得た。これらの分析結果は以下の通りであった。

[0176] 三量体-*t r a n s*型異性体の無色結晶：

^1H -NMRスペクトル（重クロロホルム中、 δ 、ppm）：

7.18 (3H, m), 7.33 (3H, m), 7.52 (2H, m),
7.63 (4H, m), 7.88 (6H, m), 8.03 (2H, m), 8.
.25 (1H, d d d)

^{31}P -NMRスペクトル（重クロロホルム中、 δ 、ppm）：

15.8 (d), 17.9 (d d)

CHNP元素分析：

理論値 C : 67.61%, H : 3.78%, N : 6.57%, P : 14.
.53%

実測値 C : 67.51%, H : 3.81%, N : 6.54%, P : 14.
.48%

残留塩素分析：

<0.01%

HRMS (ESI, m/z)：

理論値 三量体： $[\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_3 + \text{H}]^+$: 640.1109

実測値 640.1097

[0177] 以上の分析結果から、得られた無色結晶は、*t r a n s*型 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

[0178] 四量体の白色粉末

^1H -NMRスペクトル（重クロロホルム中、 δ 、ppm）：

6.5 ~ 7.8 (m)

^{31}P -NMRスペクトル（重クロロホルム中、 δ 、ppm）：

1.8 ~ 3.5 (m)

CHNP元素分析：

理論値 C : 67.61%, H : 3.78%, N : 6.57%, P : 14.53%

実測値 C : 67.52%, H : 3.83%, N : 6.52%, P : 14.51%

残留塩素分析：

< 0.01%

HRMS (ESI, m/z)：

理論値 四量体： $[\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4 + \text{H}]^+ : 853.1452$

実測値 853.1444

[0179] 以上の分析結果から、得られた白色粉末は、 $\text{N}_4\text{P}_4(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4)_4$ のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物の *cis* 型、 α -*trans* 型、 β -*trans* 型および γ -*trans* 型並びにエナンチオマーを含む五種類の異性体の混合物であることを確認した。なお、四量体の立体構造異性体の名称は、下記の非特許文献6における命名法を参考にした。

[0180] [非特許文献13]

Bernard Grushkin, Alvin J. Berlin, James L. McClanahan, Rip G. Rice, *Inorg. Chem.*, 1966, Vol. 5, p. 172.

[0181] [実施例4（製造方法1によるオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物の製造）]

合成例1で合成した6-クロロ-6H-ジベンゾ[c,e][1,2]オキサホスホリンに代えて合成例2で合成した6-クロロ-4-フェニル-6H-ジベンゾ[c,e][1,2]オキサホスホリン310.7g (1.0

m o l) を用いた点以外は実施例 1 と同様に操作し、274.2 g の白色粉末を得た (収率: 94.8%)。この白色粉末の分析結果は以下の通りであった。

[0182] ^1H -NMR スペクトル (重クロロホルム中、 δ , ppm) :

6.0 ~ 8.3 (m)

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

-10 ~ 0 (m), 1.5 ~ 3.2 (m), 15.5 (d), 17.1 (s), 17.8 (dd)

CHNP 元素分析:

理論値 C: 74.74%, H: 4.18%, N: 4.84%, P: 10.71%

実測値 C: 74.70%, H: 4.19%, N: 4.72%, P: 10.66%

残留塩素分析:

<0.01%

HRMS (ESI, m/z) :

理論値 三量体: $[\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_3 + \text{H}]^+ : 868.2048$, 四量体: $[\text{C}_{72}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4 + \text{H}]^+ : 1157.2704$, 五量体: $[\text{C}_{90}\text{H}_{60}\text{N}_5\text{O}_5\text{P}_5 + \text{H}]^+ : 1446.3361$

実測値 868.2039, 1157.2712, 1446.3372

[0183] 以上の分析結果から、得られた白色粉末は、 $\text{N}_3\text{P}_3[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}_6\text{H}_4]_3$ 、 $\text{N}_4\text{P}_4[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}_6\text{H}_4]_4$ および $\text{N}_5\text{P}_5[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}_6\text{H}_4]_5$ の混合物であり、その平均組成が $\{\text{NP}[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}_6\text{H}_4]\}_{3.5}$ のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

[0184] [実施例 5 ~ 10 および比較例 1 ~ 2 (樹脂成形体の製造)]

末端がビニル基で変性されたポリフェニレンエーテルオリゴマー (SAB I C 社の商品名「SA-9000」)、スチレン-ブタジエン共重合体 (C

RAY VALLEY社の商品名「R I C O N 1 8 4」)、実施例1~4で製造したホスファゼン化合物、リン系難燃剤Y若しくはZ、重合開始剤(東京化成株式会社の試薬「t - B u t y l P e r o x i d e」)およびメチルエチルケトン(M E K)を表1に示す割合で配合して攪拌し、ワニスを調製した。このワニスをポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム上に塗布して室温で1時間放置した後、90℃で30分さらに乾燥処理した。乾燥後の塗膜を剥離してポリテトラフルオロエチレン樹脂製のスペーサー内に入れ、真空下、120℃で30分、150℃で30分および180℃で100分の順に段階的に加熱、加圧して硬化させることで後記の評価に適した大きさの成形体を得た。

[0185] [実施例11~15および比較例3~4(樹脂成形体の製造)]

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパン・エポキシ・レジン社の商品名「エピコート1001」/エポキシ当量456g/e q.、樹脂固形分70%)651部、クレゾールノボラックエポキシ樹脂(東都化成株式会社の商品名「Y D C N - 7 0 4 P」/エポキシ当量210g/e q.、樹脂固形分70%)300部、ノボラック型フェノール樹脂(昭和高分子株式会社の商品名「B R G - 5 5 8」/水酸基当量106g/e q.、樹脂固形分70%)303部、水酸化アルミニウム361部および2-エチル-4-メチルイミダゾール0.9部の混合物に対し、実施例1~4で製造したホスファゼン化合物およびリン系難燃剤Y若しくはZを表3に示す割合で添加し、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル(P G M)をさらに加えて樹脂固形分65%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

[0186] 次に、調製したエポキシ樹脂ワニスを180μmガラス織布に塗布して含浸させ、160℃の温度で乾燥してプリプレグを製造した。このプリプレグを8枚積層し、この積層体を温度170℃、圧力4MPaで100分間加熱・加圧し、後記の評価に適した大きさの樹脂成形体を得た。

[0187] [実施例16~21および比較例5~6(樹脂成形体の製造)]

予め100℃で8時間乾燥処理した熱可塑性樹脂(ポリフタルアミド:S

OLVAY社の商品名「アモデルAE-1133」)と実施例1～4で製造したホスファゼン化合物およびリン系難燃剤Y若しくはZを表4に示す割合で二軸混練押出装置(東洋精機株式会社製)に対して供給し、310℃で混練して樹脂ペレットを得た。射出成形機(デジタルファクトリー株式会社製)を用い、得られた樹脂ペレットを樹脂温度300℃、金型温度120℃の条件で成形し、後記の評価に適した大きさの樹脂成形体を得た。

[0188] [評価]

実施例5～21および比較例1～6で得られた樹脂成形体について、難燃性、誘電特性および耐熱性を評価した。評価方法は次のとおりである。結果を表2～4に示す。

[0189] <燃焼性>

長さ125mm、幅12.5mmおよび厚み1.5mmの樹脂成形体を試験片とし、この試験片の燃焼性を評価した。ここでは、アンダーライターズラボラトリーズ(Underwriter's Laboratories Inc.)のUL-94規格垂直燃焼試験に基づき、10回接炎時の合計燃焼時間と燃焼時の滴下物による綿着火の有無により、V-0、V-1、V-2および規格外の四段階で燃焼性を判定した。各段階の評価は以下のとおりである。難燃性のレベルはV-0が最も高く、V-1、V-2、規格外の順に低下する。

[0190] V-0: 下記の条件を全て満たす。

(A) 試験片5本を1本につき二回ずつ、合計10回の接炎後からの消炎時間の合計が50秒以内。

(B) 試験片5本を1本につき二回ずつ接炎を行い、それぞれの接炎後からの消炎時間が5秒以内。

(C) すべての試験片で滴下物による、300mm下の脱脂綿への着火がない。

(D) すべての試験片で、二回目の接炎後のグローイングは30秒以内。

(E) すべての試験片で、クランプまでフレーミングしない。

[0191] V-1：下記の条件を全て満たす。

(A) 試験片5本を1本につき二回ずつ、合計10回の接炎後からの消炎時間の合計が250秒以内。

(B) 試験片5本を1本につき二回ずつ接炎を行い、それぞれの接炎後からの消炎時間が30秒以内。

(C) すべての試験片で滴下物による、300mm下の脱脂綿への着火がない。

(D) すべての試験片で、二回目の接炎後のグローイングは60秒以内。

(E) すべての試験片で、クランプまでフレーミングしない。

[0192] V-2：下記の条件を全て満たす。

(A) 試験片5本を1本につき二回ずつ、合計10回の接炎後からの消炎時間の合計が250秒以内。

(B) 試験片5本を1本につき二回ずつ接炎を行い、それぞれの接炎後からの消炎時間が30秒以内。

(C) 試験片5本のうち、少なくとも1本は、滴下物による、300mm下の脱脂綿への着火がある。

(D) すべての試験片で、二回目の接炎後のグローイングは60秒以内。

(E) すべての試験片で、クランプまでフレーミングしない。

[0193] <誘電特性：比誘電率および誘電正接>

長さ80mm、幅3mmおよび厚さ1.0mmの樹脂成形体を試験片とし、この試験片の比誘電率(Dk)および誘電正接(Df)をJIS R1641「ファインセラミックス基板のマイクロ波誘電特性の測定方法」に従って温度25℃、周波数10GHzの条件で測定した。

[0194] <ガラス転移温度(Tg)>

樹脂成形体の動的粘弾性(DMA)を測定し、 $\tan \delta$ (損失弾性率/貯蔵弾性率)の最大値をガラス転移温度(Tg)とした。ここでは、動的粘弾性測定装置(パーキンエルマージャパン社の商品名「DMA8000」)を用い、引張モジュールで5℃/分の昇温条件で測定した。

[0195] <耐熱性>

試験条件 1 :

樹脂成形体を 160℃で 100 時間加熱し、樹脂成形体表面でのブリードアウト状態（樹脂成形体内部からのブリードアウト状態）を目視により観察して評価した。評価の基準は次の通りである。ブリードアウトが見られにくいほど樹脂成形体の耐熱性が高いことを示している。

AA : ブリードアウトが全く見られない。

A : ブリードアウトがほとんど見られない。

B : 若干のブリードアウトが見られる。

C : 著しいブリードアウトが見られる。

[0196] 試験条件 2 :

樹脂成形体を 290℃で 20 分間処理した後、ブリードアウトによる外観変化の有無を観察した。外観変化が無い場合は耐熱性があるものと評価し、外観変化がある場合は耐熱性がないものと評価した。

[0197]

[表2]

表 2

		実施例								比較例	
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
組 成	SA-9000/部	73	77	73	73	73	73	73	73	73	73
	RICON184/部	17	13	17	17	17	17	17	17	17	17
	ホスファゼン化合物 種類 部	実施例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3*1	実施例 3*2	実施例 4				
		10	5	10	10	10	10			0	0
	リン系難燃剤 種類 部	0	0	0	0	0	0			Y	Z
評 価	重合開始剤/部	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	MEK/部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1
	比誘電率 (Dk)	3.2	3.1	3.1	3.1	3.2	3.3	3.3	3.3	4.6	3.7
	誘電正接 (Df)	0.0021	0.0019	0.0017	0.0017	0.0020	0.0022	0.0022	0.0022	0.0100	0.0029
耐熱性 (試験条件 1)		AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	C	A

*1: 実施例 1 で得られた環状ホスファゼン化合物から単離した三量体-trans 型異性体

*2: 実施例 1 で得られた環状ホスファゼン化合物から単離した四量体

[0198] 表 2 によると、実施例 5 ～ 10 の樹脂成形体は、比較例 1、2 の樹脂成形体に比べ、難燃性が高く、比誘電率 Dk および誘電正接 Df が低いことから

Low D_k/D_f であって誘電特性に優れており、しかも、耐熱性に関して評価した環状ホスファゼン化合物のブリードアウトが実質的に見られないことから高温下での信頼性が高い。

[0199]

[表3]

表 3

		実施例					比較例	
		1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	3	4
ホスファゼン化合物	種類	実施例 1	実施例 1	実施例 1	実施例 3*1	実施例 3*2	0	0
	部	8 0	4 0	6 0	8 0	8 0		
リン系難燃剤	種類	0	0	0	0	0	Y	Z
	部						8 0	8 0
難燃性		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1
Tg (°C)		180	185	182	180	183	139	153
耐熱性 (試験条件 2)		有	有	有	有	有	無	無

*1：実施例 1 で得られた環状ホスファゼン化合物から単離した三量体-trans 型異性体

*2：実施例 1 で得られた環状ホスファゼン化合物から単離した四量体

[0200] 表 3 によると、実施例 1 1 ～ 1 5 の樹脂成形体は、比較例 3、4 の樹脂成形体に比べ、難燃性が高く、ガラス転移温度が高いことから機械特性も良好

であり、さらに、耐熱性に関して評価した環状ホスファゼン化合物のブリー
ドアウトが実質的に見られないことから高温下での信頼性が高い。

[0201] [表4]

表 4

		実施例						比較例	
		16	17	18	19	20	21	5	6
組 成	アモデルA E-1133/部	95	95	90	90	85	85	85	85
	種類	実施例 1	実施例 2	実施例 1	実施例 3*	実施例 1	実施例 4	0	0
	部	5	5	10	10	15	15		
	種類	0	0	0	0	0	0	Y	Z
	部							15	15
評 価	難燃性	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	規格外	V-2
	比誘電率 (Dk)	3.63	3.61	3.57	3.55	3.50	3.49	3.73	3.69
	誘電正接 (Df)	0.0102	0.0102	0.0097	0.0096	0.0093	0.0094	0.0110	0.0105
	耐熱性 (試験条件 1)	AA	AA	AA	AA	AA	AA	C	A

*: 実施例 1 で得られた環状ホスファゼン化合物から単離した四量体

[0202] 表4によると、実施例16～21の樹脂成形体は、比較例5、6の樹脂成形体に比べ、難燃性が高く、比誘電率Dkおよび誘電正接Dfが低いことからLow Dk/Dfであって誘電特性に優れており、しかも、耐熱性に関して評価した環状ホスファゼン化合物のブリードアウトが実質的に見られないことから高温下での信頼性が高い。

[0203] [実施例22（製造方法2によるオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物の製造）]

合成例1において得られた6-クロロ-6H-ジベンゾ[c,e][1,2]オキサホスホリンのトルエン溶液を調製し、これに塩素ガスを導入して反応させることで6,6,6-トリクロロ-6H-ジベンゾ[c,e][1,2]オキサホスホランを合成した。ここでは、合成時の反応液についての³¹P-NMRスペクトルの下記の測定結果から、6-クロロ-6H-ジベンゾ[c,e][1,2]オキサホスホリンが目的の6,6,6-トリクロロ-6H-ジベンゾ[c,e][1,2]オキサホスホランに誘導されていることを確認した。この反応液をそのまま次の反応に用いた。硝酸銀滴定法により求めた塩化物イオン含有量から、この反応液における6,6,6-トリクロロ-6H-ジベンゾ[c,e][1,2]オキサホスホラン含有量は、硝酸銀滴定法により求めた塩化物イオン含有量に基づき、38.2%であることを確認した。

[0204] ³¹P-NMRスペクトル（重クロロホルム中、 δ , ppm）：

-25.3 (s)

[0205] 温度計、攪拌機および冷却管を備え付けた3,000mLの四つ口フラスコに、窒素気流下において塩化アンモニウム58.8g（1.1mol）およびトルエン1,500mLを仕込むことでスラリー溶液を調製し、このスラリー溶液を加熱した。そして、スラリー溶液が還流しているところに上記工程において得られた反応液、すなわち、6,6,6-トリクロロ-6H-ジベンゾ[c,e][1,2]オキサホスホランのトルエン溶液799.8g（1.0mol）を18時間かけて滴下した。その後、トルエンを留去し

て最終的に反応液の温度が160℃になるまで濃縮し、同温度で15時間攪拌した。続いて、この反応液に500mLのイオン交換水を加え、室温で1時間攪拌した。これにより得られたスラリー液を濾過することで分離した結晶をイオン交換水で洗浄後に乾燥し、184.0gの白色粉末を得た（収率：86.3%）。この白色粉末は、下記の分析結果を示すことから、式（1）で表されるジベンゾオキサホスホリン環含有環状ホスファゼン化合物（但し、aおよびbが0であり、かつ、nが3から8の整数であるものの混合物。）であることを確認した。

[0206] ^1H -NMRスペクトル（重クロロホルム中、 δ 、ppm）：

6.0～8.3（m）

^{31}P -NMRスペクトル（重クロロホルム中、 δ 、ppm）：

-10～0（m），1.8～3.5（m），15.8（d），17.5（s），17.9（dd）

CHNP元素分析：

理論値 C：67.61%，H：3.78%，N：6.57%，P：14.53%

実測値 C：67.55%，H：3.81%，N：6.53%，P：14.48%

残存塩素分析：

<0.01%

HRMSスペクトル（ESI，m/z）：

理論値 三量体： $[\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_3+\text{H}]^+$ ：640.1109，四量体： $[\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4+\text{H}]^+$ ：853.1452，五量体： $[\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{N}_5\text{O}_5\text{P}_5+\text{H}]^+$ ：1066.1796

実測値 640.1097，853.1444，1066.1797

[0207] [実施例23（製造方法3によるオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物の製造）]

温度計、攪拌機および冷却管を備え付けた3,000mLの四つ口フラス

コに、窒素気流下において合成例 1 で得られた 6-クロロ-6H-ジベンゾ [c, e] [1, 2] オキサホスホリン 234, 6 g (1.0 mol) とジエチルエーテル 1,500 mL とを仕込んだ。これに対し、予め調製しておいたクロロアミンの 6M ジエチルエーテル溶液 183 mL (クロロアミン量 : 1.1 mol) を反応液の温度が 0°C を超えないように冷却しながら滴下した。そして、この反応液を加熱することでジエチルエーテルを留去するとともに反応液の温度が最終的に 160°C になるまで濃縮し、同温度で 19 時間攪拌した。この反応液に 500 mL のイオン交換水を加えて室温で 1 時間攪拌し、これにより得られたスラリー液を濾過することで結晶を分離した。そして、分離した結晶をイオン交換水で洗浄後に乾燥し、158.8 g の淡褐色粉末を得た (収率 : 74.5%)。この淡褐色粉末は、¹H-NMR、³¹P-NMR および HRMS の各スペクトルの分析結果が実施例 22 で得られた白色粉末の分析結果と一致したことから、式 (1) で表されるジベンゾオキサホスホリン環含有環状ホスファゼン化合物 (但し、a および b が 0 であり、かつ、n が 3 から 8 の整数であるものの混合物。) であることを確認した。

[0208] [実施例 24 (製造方法 4 によるオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物の製造)]

合成例 1 で得られた 6-クロロ-6H-ジベンゾ [c, e] [1, 2] オキサホスホリンを特許文献 11 および 12 の記載を参照して加水分解し、6H-ジベンゾ [c, e] [1, 2] オキサホスホラン-6-オキシドを調製した。そして、得られた 6H-ジベンゾ [c, e] [1, 2] オキサホスホラン-6-オキシドを非特許文献 10 の記載に従って塩素化した。これにより得られた生成物は、¹H-NMR スペクトルおよび ³¹P-NMR スペクトルの測定結果から、6-クロロ-6H-ジベンゾ [c, e] [1, 2] オキサホスホラン-2-オキシドであることを確認した (収率 94%)。

[0209] 次に、非特許文献 11 に記載された方法に従い、得られた 6-クロロ-6H-ジベンゾ [c, e] [1, 2] オキサホスホラン-2-オキシドをアン

モニア水を用いてアミノ化した。これにより得られた生成物は、 ^1H -NMR スペクトルおよび ^{31}P -NMR スペクトルの測定結果から、ホスホンアミデート系化合物である6-アミノ-6H-ジベンゾ[c, e][1, 2]オキサホスホラン-2-オキシドであることを確認した（収率89％）。

[0210] 温度計、攪拌機および冷却管を備え付けた10,000mLの四つ口フラスコを用意し、これに得られた6-アミノ-6H-ジベンゾ[c, e][1, 2]オキサホスホラン-2-オキシド231.2g（1.0mol）、トリフェニルホスフィン629.5g（2.4mol）、N, N-ジイソプロピルエチルアミン129.2（1.0mol）およびキシレン4,500mLを窒素気流下において仕込んで加熱した。フラスコ内の溶液が還流しているところに四塩化炭素153.8g（1.0mol）を2時間かけて滴下し、続けて4時間攪拌した。この反応液から減圧下で溶媒を留去し、その残渣にメタノール9,000mLを添加して攪拌することで得られたスラリー液を濾過することで結晶を分離した。そして、分離した結晶をメタノールで洗浄した後に乾燥し、115.1gの白色粉末を得た（収率：54.0％）。この白色粉末は、 ^1H -NMRおよび ^{31}P -NMRの各スペクトルの分析結果から、式（1）で表されるジベンゾオキサホスホリン環含有環状ホスファゼン化合物（但し、aおよびbが0であり、かつ、nが3から8の整数であるものの混合物。）であることを確認した。

[0211] [実施例25（製造方法4によるオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物の製造）]

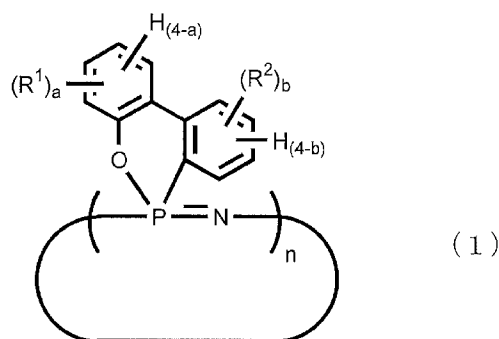
実施例24において用意した四つ口フラスコにテトラブチルアンモニウムヨード73.9g（0.2mol）を添加した点、および、四塩化炭素の代わりに1,2-ジクロロエタン99.0g（1.0mol）を用いた点以外は実施例24と同様に操作し、128.3gの白色粉末を得た（収率：60.2％）。この白色粉末は、 ^1H -NMRおよび ^{31}P -NMRの各スペクトルの分析結果から、式（1）で表されるジベンゾオキサホスホリン環含有環状ホスファゼン化合物（但し、aおよびbが0であり、かつ、nが3から8

の整数であるものの混合物。)であることを確認した。

請求の範囲

【請求項1】 下記の式（１）で表される、オキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物。

【化1】



（式（１）中、

n は 3 から 8 の整数であり、

R^1 および R^2 は、（i）それぞれ独立して、ニトロ基、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていてもよい、炭素数が 1 ～ 8 のアルキル基若しくはアルコキシ基、および、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていてもよい、炭素数 6 ～ 20 のアリール基若しくはアリールオキシ基のうちのいずれか、または、（ii）炭素数が 1 ～ 6 のアルキル基若しくはカルボニル基により置換されていてもよい飽和の若しくは不飽和の環状構造を相互間で形成しており、

a および b は、それぞれ独立して 0 ～ 4 の整数であり、

各繰り返し単位のオキサホスホリン環含有構造の種類は独立している。）

【請求項2】 式（１）の n が 3 または 4 である、請求項 1 に記載のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物。

【請求項3】 式（１）において、 n が 3 であり、かつ、 a および b が 0 である、請求項 1 に記載のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファ

ゼン化合物。

[請求項4] ジアステレオマーの混合物である請求項3に記載のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物。

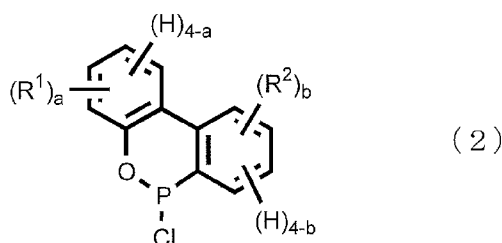
[請求項5] 隣接し合う前記オキサホスホリン環含有構造の立体配置が *c i s - c i s* 型である、請求項3に記載のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物。

[請求項6] 隣接し合う前記オキサホスホリン環含有構造の立体配置が *t r a n s - c i s - t r a n s* 型である、請求項3に記載のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物。

[請求項7] 請求項1から6のいずれかに記載のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物を二種類以上含む、オキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物混合物。

[請求項8] アジド化剤を用いて下記の式(2)で表されるクロロジベンゾオキサホスホリン系化合物をアジド化中間体に誘導する工程1と、
前記アジド化中間体を環化反応させる工程2と、
を含むオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物の製造方法。

[化2]



(式(2)中、

R^1 および R^2 は、(i) それぞれ独立して、ニトロ基、炭素数1～6のアルキル基およびアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていてもよい、炭素数が1～8のアルキル基若しくはアルコキシ基、および、炭素数1～6のアルキル基およびアリール基から選

ばれる少なくとも一種の基が置換されていてもよい、炭素数 6 ～ 20 のアリール基若しくはアリールオキシ基のうちのいずれか、または、
(i i) 炭素数が 1 ～ 6 のアルキル基若しくはカルボニル基により置換されていてもよい飽和の若しくは不飽和の環状構造を相互間で形成しており、

a および b は、それぞれ独立して 0 ～ 4 の整数である。)

[請求項9] 工程 2 において用いる前記アジド化中間体が二種類以上の前記アジド化中間体の混合物である、請求項 8 に記載のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物の製造方法。

[請求項10] 前記アジド化中間体の前記混合物が工程 1 において二種類以上の前記クロロジベンゾオキサホスホリン系化合物を用いることで得られたものである、請求項 9 に記載のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物の製造方法。

[請求項11] 樹脂成分と、
請求項 1 から 6 のいずれかに記載のオキサホスホリン環含有構造を有する環状ホスファゼン化合物の一種類または二種類以上と、
を含む樹脂組成物。

[請求項12] 前記樹脂成分が、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、マレイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、脂肪族ポリアミド樹脂、半芳香族ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアリレート樹脂およびこれらの変性樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一つである、請求項 11 に記載の樹脂組成物。

[請求項13] 請求項 11 に記載の樹脂組成物からなる樹脂成形体。

[請求項14] 請求項 13 に記載の樹脂成形体を含む電気・電子部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/023280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C09K21/12 (2006.01) i, C08K5/5399 (2006.01) i, C08L101/00 (2006.01) i, C08G79/025 (2016.01) i, C07F9/6581 (2006.01) i, C07F9/6593 (2006.01) i
FI: C07F9/6581 CSP, C09K21/12, C08L101/00, C08K5/5399, C08G79/025, C07F9/6593

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C09K21/12, C08K5/5399, C08L101/00, C08C79/025, C07F9/6581, C07F9/6593

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

CAPLUS/REGISTRY (STN); CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 3865783 A (AKZONA INCORPORATED) 11 February 1975 (1975-02-11), claims	1-6, 11-14 7-10
A	JP 8-225714 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.) 03 September 1996 (1996-09-03), claims, examples	1-14
A	JP 2012-116842 A (FUSHIMI PHARM CO., LTD.) 21 June 2012 (2012-06-21), claims, examples	1-14
A	JP 2014-189489 A (FUSHIMI PHARM CO., LTD.) 06 October 2014 (2014-10-06), claims, examples	1-14
A	JP 2019-531262 A (SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.) 31 October 2019 (2019-10-31), claims, examples	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29.07.2021

Date of mailing of the international search report
24.08.2021

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/023280

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2304716 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 26 March 1997 (1997-03-26), claims, examples	1-14
P, X	TADA, Y, et al. Synthesis of trispirocyclotriphosphazenes with oxaphosphorine rings and their crystal and molecular structures, Inorganic Chemistry, 18 March 2021, vol. 60, pp. 5014-5020, DOI:10.1021/acs.inorgchem.1c00054, abstract, scheme 1, pp. 5014-5020	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/023280

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 3865783 A	11.02.1975	(Family: none)	
JP 8-225714 A	03.09.1996	US 5639808 A claims, examples	
JP 2012-116842 A	21.06.2012	(Family: none)	
JP 2014-189489 A	06.10.2014	(Family: none)	
JP 2019-531262 A	31.10.2019	CN 108250676 A claims, examples	
GB 2304716 A	26.03.1997	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 21/12(2006.01)i; C08K 5/5399(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C08G 79/025(2016.01)i; C07F 9/6581(2006.01)i; C07F 9/6593(2006.01)i FI: C07F9/6581 CSP; C09K21/12; C08L101/00; C08K5/5399; C08G79/025; C07F9/6593		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09K21/12; C08K5/5399; C08L101/00; C08G79/025; C07F9/6581; C07F9/6593 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN); CASREACT (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 3865783 A (AKZONA INCORPORATED) 11.02.1975 (1975-02-11) 特許請求の範囲	1-6, 11-14
A		7-10
A	JP 8-225714 A (ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー) 03.09.1996 (1996-09-03) 特許請求の範囲、実施例	1-14
A	JP 2012-116842 A (株式会社伏見製薬所) 21.06.2012 (2012-06-21) 特許請求の範囲、実施例	1-14
A	JP 2014-189489 A (株式会社伏見製薬所) 06.10.2014 (2014-10-06) 特許請求の範囲、実施例	1-14
A	JP 2019-531262 A (廣東生益科技股▲ふん▼有限公司) 31.10.2019 (2019-10-31) 特許請求の範囲、実施例	1-14
A	GB 2304716 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 26.03.1997 (1997-03-26) 特許請求の範囲、実施例	1-14
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 29.07.2021		国際調査報告の発送日 24.08.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 高森 ひとみ 4H 1778 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	TADA, Y. et al., Synthesis of trispirocyclotriphosphazenes with oxaphosphorine rings and their crystal and molecular structures, Inorganic Chemistry, 2021.03.18, Vol.60, pp.5014-5020, DOI:10.1021/acs.inorgchem.1c00054 ABSTRACT, Scheme 1, pp.5014-5020	1-6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/023280

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
US	3865783	A	11.02.1975	(ファミリーなし)	
JP	8-225714	A	03.09.1996	US 5639808 A	
特許請求の範囲、実施例					
JP	2012-116842	A	21.06.2012	(ファミリーなし)	
JP	2014-189489	A	06.10.2014	(ファミリーなし)	
JP	2019-531262	A	31.10.2019	CN 108250676 A	
特許請求の範囲、実施例					
GB	2304716	A	26.03.1997	(ファミリーなし)	