

(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
2010年7月1日(01.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/074062 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 303/38 (2006.01) C07C 311/04 (2006.01)
C07C 303/40 (2006.01) C07C 311/09 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071294
- (22) 国際出願日: 2009年12月22日(22.12.2009)
- (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 2008-334139 2008年12月26日(26.12.2008) JP
特願 2009-278548 2009年12月8日(08.12.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 石丸 剛久 (ISHIMARU, Takehisa). 灘野 亮(NADANO, Ryo). 松浦 誠(MATSUURA, Makoto).
- (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))
- (74) 代理人: 橋本 剛, 外(HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町1番29号 桜井ビル SHIGA 内外国特許事務所内 Tokyo (JP).

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FLUOROALKYLSULFONYLAMINOETHYL α -SUBSTITUTED-ACRYLATE

(54) 発明の名称: 含フッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類の製造方法

(57) Abstract: Aminoethanol is reacted with a fluoroalkylsulfonic anhydride to obtain a fluoroalkylsulfonylaminoethanol (first step: sulfonylamidation step). The fluoroalkylsulfonylaminoethanol is esterified with an α -substituted acrylate derivative to obtain a desired fluoroalkylsulfonylaminoethyl α -substituted-acrylate (second step: esterification step). Thus, the desired fluoroalkylsulfonylaminoethyl α -substituted-acrylate having a higher purity can be produced in higher yield with higher operating efficiency than in conventional techniques.

(57) 要約: アミノエタノールと含フッ素アルキルスルホン酸無水物を反応させ、含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノールを得る(第1工程: スルホニルアミド化工程)。得られたフッ素アルキルスルホニルアミノエタノールを、 α -置換アクリレート誘導体によりエステル化し、目的とする含フッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類を得る(第2工程: エステル化工程)。本発明によれば、従来技術に比較して、高収率、高純度で、しかも操作性よく目的とする含フッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類を製造することができる。

WO 2010/074062 A1

明 細 書

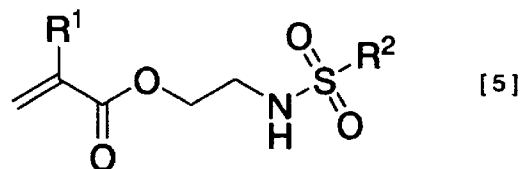
発明の名称：

含フッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類の製造方法

技術分野

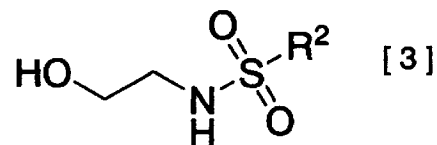
[0001] 本発明は、次世代フォトレジストに対応するモノマーとして有用な化合物である一般式〔5〕で表される含フッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類

[化1]



(但し、式中の R^1 は水素原子、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、またはパーフルオロエチル基であり、 R^2 は炭素数 1～6 の含フッ素アルキル基を表す。) の製造方法、及びその原料として有用な、一般式〔3〕で表される含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール類

[化2]

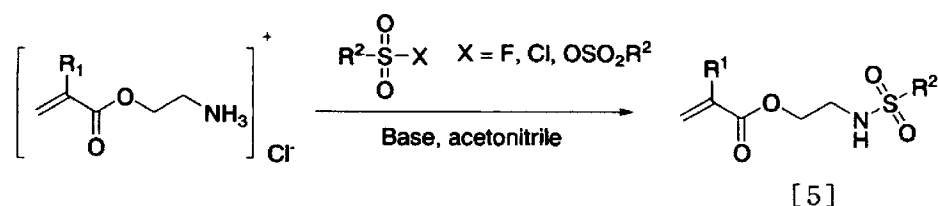


(式中、 R^2 は一般式〔5〕と同じ) の製造方法に関する。

発明の背景

- [0002] スルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類は、次世代レジスト材料用のモノマーとして有望な化合物であり、当該モノマーを構成要素として含有するレジストは光の透過性、表面密着性、レジストの溶解性に優れ、レジストの現像を改良できることが知られている（特許文献1、特許文献2）。
- [0003] 特許文献3には当該モノマーを用いて製造したフルオロスルホンアミド含有ポリマーを含むレジスト組成物が、レジスト材料のエッチング耐性、現像液への溶解性が優れるためネガ型レジスト組成物として有用であることが記載されている。
- [0004] 上記一般式〔5〕で示される含フッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類はエステル部位とスルホンアミド部位を併せ持つため、その製造方法には、その反応の順番により、以下の2通りの製造方法が考えられる。
- （a）エタノールアミンの塩酸塩を α -置換アクリル酸誘導体でエステル化した後、含フッ素アルキルスルホン酸誘導体を用いてスルホニルアミド化する方法。
- （b）エタノールアミンを含フッ素アルキルスルホン酸誘導体でスルホニルアミド化した後、 α -置換アクリル酸誘導体を用いてエステル化する方法。
- [0005] 方法（a）の反応に関して、特許文献4にはスルホニルアミド化で得られたアミノエチル α -置換アクリレート又はその塩を、溶媒中、特定の塩基の存在下、含フッ素アルキルスルホン酸ハライド或いは含フッ素アルキルスルホン酸無水物と反応させ、一般式〔5〕で示される含フッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類を合成する手法が示されている（下記スキーム）。特許文献3にも実施例において、同様な反応が開示されており、塩化メチレン中、市販の2-アミノエチルメタクリレート塩酸塩をトリフルオロメタンスルホン酸クロリドでスルホン酸アミド化する例が記載されている。

[化3]



(式中、R¹およびR²の意味は前記に同じ。)

[0006] 一方、方法(b)に関しては、特許文献1および特許文献2には、後半の反応(エステル化反応)について広い概念における α -置換アクリレート類の製造方法が記載されているのみで、やや過剰の α -置換アクリル酸クロリドの塩化メチレン溶液を、酸スカベンジャー(一般的にピリジンまたはトリエチルアミン)の存在下、対応するアルコール(この場合、一般式[3])の塩化メチレン溶液に徐々に添加した後、縮合により合成できることが記載されているに過ぎず、一般式[3]で示される含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール類の製造については何の記載もない。

[0007] また、含フッ素アルキルスルホン酸アミド誘導体の製造方法として、トリフルオロメタンスルホン酸無水物と1-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2-イルメタンアミンとを、無水塩化メチレン溶媒中、塩基としてトリエチルアミンの存在下、反応させる例(非特許文献1)が知られている。しかしながら、アミノ基と水酸基の両方を有しており、スルホン化剤と反応するサイトが2つあるアミノエタノールのような化合物に対して、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を作用させた場合の反応は知られていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：米国特許6 1 6 5 6 7 8号明細書

特許文献2：米国特許6 1 7 7 2 2 8号明細書

特許文献3：特表2 0 0 7 - 5 2 5 6 9 6号公報

特許文献4：特開2005-281301号公報

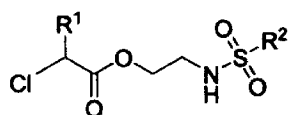
非特許文献

- [0009] 非特許文献1：Zhurnal Organicheskoi Khimii（ロシア国）、(1995), 31(3), p. 357-64

発明の概要

- [0010] 上記方法（a）の合成方法に関し、特許文献3に記載の方法では、反応溶媒として塩化メチレンを使用しているが、塩化メチレンは有害物質であるため、工業的規模で大量使用するの好ましくない。
- [0011] また、特許文献3および特許文献4の方法はともに、重合性二重結合を有するエタノールアミン類に対して、含フッ素アルキルスルホン酸誘導体を作作用させてスルホニルアミド化するものであり、特に含フッ素アルキルスルホン酸ハライドを作用させた場合は、副反応として、当該二重結合部にハロゲンの付加反応が起こるという問題がある。例えば、含フッ素アルキルスルホン酸クロリドを用いた場合は、次式で表される塩素付加体が1～6%副生する。

[化4]



（式中、R¹およびR²の意味は前記に同じ。）

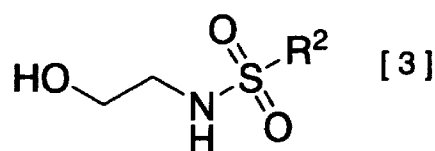
- [0012] 特に、一般式〔5〕で表される含フッ素アルキルスルホニルアミノエチルα-置換アクリレート類はレジスト材料の原料であるモノマーとして使用されるため、このような副生成物の混入は好ましくない。
- [0013] さらに、重合性二重結合を有する化合物に新たな反応を行うことは、当該二結合部分が熱や光により開裂して重合が進行してしまう可能性もあり、特に工業的な規模で製造する場合は、仕込み、反応、精製等の操作において、

熱や光の条件を制御できない場合があり好ましくない。このように二重結合に由来する不純物を低減させるという観点からは、含フッ素アクリル酸誘導体の導入にかかるエステル化は最後の工程にある方が望ましい。

[0014] 一方、方法（b）に関しては、上記のように一般式〔3〕で表される含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール類についての合成は特許文献1および特許文献2には記載されていない。当業者が考える方法としては、エタノールアミンを含フッ素アルキルスルホン酸誘導体でスルホニルアミド化する工程であるが、特許文献4の比較例において、アミノエタノールと含フッ素スルホン酸フロリドとの反応では、目的とする一般式〔3〕で表される含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノールの生成は確認できず、方法（b）による製造は工業的な規模では問題があると指摘されている。

[0015] すなわち、現状においては、含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール（一般式〔3〕）を十分な収率で得る方法が確立されていないため、方法（b）にかかる方法は検討されていないのが実情である。

[0016] 本発明は、従来の上記方法（a）に代わる製造方法として、一般式〔3〕で表される含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール類
〔化5〕



（式中、R²の意味は前記に同じ。）を工業的に効率よく製造する製造方法を提供し、更には、一般式〔5〕で表される含フッ素アルキルスルホニルアミノエチル α-置換アクリレート効率よく合成する製造方法を提供することを課題とする。

[0017] 本発明者らはかかる従来技術の問題点に鑑み、工業的規模での製造に適した含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール類の製造法を確立するべく

、鋭意検討を行ったところ、アミノエタノールと含フッ素アルキルスルホン酸無水物を特定の条件下で反応させることにより、スルホニルアミド化が進行し、目的物である含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール類が得られることを見出し、さらには当該含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール類を α -置換アクリレート誘導体によりエステル化することにより、従来法（上記方法（a））と比較して高純度・高収率で操作性よく目的とする含フッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類が得られることを本発明の到達とした。

[0018] すなわち、本発明は、下記の発明「発明 1」～「発明 8」を含み、含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール類の製造方法および含フッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレートの製造方法を提供する。

[0019] [発明 1]

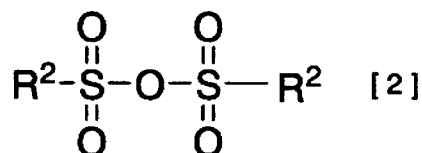
式 [1] で表されるアミノエタノール

[化6]



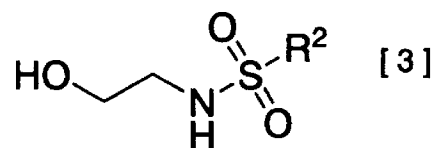
を、一般式 [2] で表される含フッ素アルキルスルホン酸無水物

[化7]



（一般式 [2] において、 R^2 は炭素数 1～6 の含フッ素アルキル基を表す。）と反応させることを特徴とする、一般式 [3] で表される含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール類

[化8]



(式中、 R^2 の意味は前記に同じ。)の製造方法。

[0020] [発明 2]

反応を塩基の非存在下、アミノエタノール 1 モルに対して含フッ素アルキルスルホン酸無水物 0.2 モル～0.6 モルの組成比で行うことを特徴とする発明 1 に記載の製造方法。

[0021] [発明 3]

反応を塩基の存在下で行うことを特徴とする発明 1 に記載の製造方法。

[0022] [発明 4]

塩基が、エタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジエチルメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、2,6-ジメチルピリジン、ジメチルアミノピリジン、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の塩基である、発明 3 に記載の製造方法。

[0023] [発明 5]

反応を溶媒存在下で行うことを特徴とする発明 1 乃至発明 4 の何れか 1 つに記載の製造方法。

[0024] [発明 6]

溶媒が、アセトニトリル、ベンゾニトリル、酢酸エチル、イソプロピルアルコール、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン、トリフルオロメチルベンゼン、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1,

4-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンからなる群より選ばれる少なくとも一種の溶媒である、発明5に記載の製造方法。

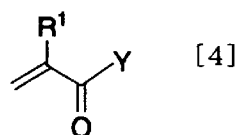
[0025] [発明7]

反応を $-50 \sim 50^{\circ}\text{C}$ で行うことを特徴とする発明1乃至発明6の何れか1つに記載の製造方法。

[0026] [発明8]

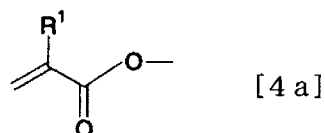
発明1乃至発明7の何れか1つに記載の方法で得られた一般式〔3〕で表される含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール類を一般式〔4〕で表される α -置換アクリル酸誘導体

[化9]



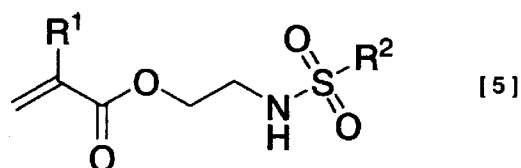
（式中、 R^1 は、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、またはパーフルオロエチル基である。Yはフッ素原子、塩素原子、臭素原子または、以下の〔4a〕に示す構造を有する基

[化10]



のいずれかを表す。）と反応させることを特徴とする一般式〔5〕で表される含フッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類

[化11]



(式中、 R^1 は水素原子、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、またはパーフルオロエチル基であり、 R^2 は炭素数1～6の含フッ素アルキル基を表す。)の製造方法。

詳細な説明

[0027] 本発明によれば、レジストモノマーとして有用な含フッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレートの原料である含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール類を工業的な手法で効率的に製造することができる。さらに、当該含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール類を、 α -置換アクリレート類とのエステル化反応に供することにより、操作性よく効率的に含フッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類に変換できる。

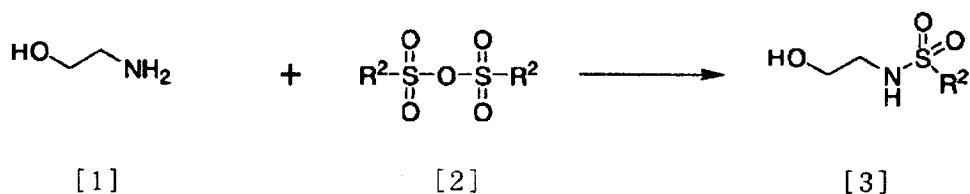
[0028] 以下、本発明につき、さらに詳細に説明する。本発明は第1工程（スルホニルアミド化工程）により第1の目的物である含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノールを製造し、その後の第2工程（エステル化工程）により、最終目的化合物である含フッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類を製造する方法である。第1工程と第2工程を組み合わせることにより、従来の製造方法よりも操作性よくしかも効率よく最終目的化合物（一般式[5]）を製造することができる。また、本発明の製造方法は、エステル化工程を最後にしているため、塩素付加体等の副生成物の生成が抑えられる。

[0029] 本発明の各反応工程（スルホニルアミド化工程、エステル化工程）は、バッチ式反応装置において実施することができる。以下にその条件を述べるが、それぞれの反応装置において、当業者が容易に調節しうる程度の反応条件の変更を妨げるものではない。

[0030] 第1工程（スルホニルアミド化工程）は、式〔1〕で表されるアミノエタノールを一般式〔2〕で示される含フッ素アルキルスルホン酸無水物により、スルホニルアミド化することにより、本発明の第一の目的化合物である一般式〔3〕で表される含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノールを合成する工程である。以下に本発明のスキームを示す。

[化12]

第1工程（スルホニルアミド化工程）



（式中、 R^2 の意味は前記に同じ。）

[0031] スルホニルアミド化工程に使用する一般式〔1〕で表される原料のアミノエタノールは市販品を用いるか、または市販のその塩酸塩を塩基により中和することにより入手できる。

[0032] また、もう一つの原料の一般式〔2〕で表される含フッ素アルキルスルホン酸無水物において、 R^2 は炭素数1～6の含フッ素アルキル基を表す。かかる含フッ素アルキル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル、*n*-パーフルオロプロピル基、または*n*-パーフルオロブチル基等が挙げられるが、生成物の有用性を考慮すると、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル、*n*-パーフルオロプロピル基、または*n*-パーフルオロブチル基等のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、トリフルオロメチル基であることがさらに好ましい。

[0033] 前述のように、アミノエタノールはアミノ基と水酸基の2つのサイトを持つため、両方に含フッ素アルキルスルホニル基が結合した場合、その後の反応で副生成物が生成する可能性があり、収率を低下させるため好ましくない。通常の場合、酸無水物のアミン部位へのスルホニルアミノ化反応が優先するため、目的とする含フッ素スルホニルアミノエタノールが優位に生成するが、反応の留意点として、その後の、水酸基と含フッ素アルキルスルホニル化合物（酸無水物あるいは酸）による水酸基のエステル化反応を如何に抑えるかが重要である。

[0034] 第1工程（スルホニルアミド化工程）では、使用しているスルホニル化剤が無水物であるため、スルホニルアミド化反応の進行に伴い、含フッ素スルホン酸無水物1分子につき含フッ素スルホン酸が1分子生成する。そのような遊離の酸と生成した含フッ素スルホニルアミノエタノールの水酸基の部位との接触を防ぐためには、遊離の含フッ素スルホン酸が速やかにトラップされる状況を作ればよい。

[0035] そのようなトラップ剤としては、トリエチルアミン等の塩基が有効であるが、本発明の製造方法の第1工程（スルホニルアミド化工程）では、アミノエタノールと含フッ素アルキルスルホン酸無水物の反応において、塩基を存在させた場合であっても、特に他の塩基を存在させない場合であっても反応が進行する。これは、原料のアミノエタノール自体が塩基性を有するためである。以下に、塩基の存在の有無のそれぞれの場合について、アミノエタノールと含フッ素スルホン酸無水物の比率に関して最適な態様を説明する。

[0036] まずは、塩基の存在下で第1工程（スルホニルアミド化工程）を行う場合について説明する。反応において塩基は、反応により生成する酸をトラップする役割を担う。かかる塩基としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N，N－ジエチルメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、2，6－ジメチルピリジン、ジメチルアミノピリジン、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムからなる群より選ばれる少なくとも一種のものが、好適に用いられる。これらのうちト

リエチルアミンが特に好ましい。

[0037] 使用する塩基の量は、基質のアミノエタノール 1.0 モルに対して 0.2 ~ 15.0 モルであり、0.5 ~ 10.0 モルが好ましく、1.0 ~ 3.0 モルがより好ましい。基質のアミノエタノールに対して塩基の量が 0.2 モル未満では反応の選択率、目的物の収率共に低下し、15.0 モルを超えると反応に関与しない塩基の量が増加するため経済的に好ましくない。安価なトリエチルアミン等を溶媒として使用する場合には 15.0 モルを超えても差し支えない。

[0038] 塩基の存在下で反応を行う場合、使用する含フッ素アルキルスルホン酸無水物の量はアミノエタノール 1.0 モルに対して 0.2 モル ~ 2.0 モルであり、0.5 モル ~ 1.5 モルが好ましく、0.9 ~ 1.2 モルがより好ましい。アミノエタノール 1.0 モルに対して含フッ素アルキルスルホン酸無水物の量が 0.2 モル未満では反応の選択率、目的物の収率共に低下し、2.0 モルを超えると反応に関与しない含フッ素アルキルスルホン酸無水物が増加し、廃棄の手間から経済的に好ましくない。上記のように塩基の存在下で反応を行う場合は、含フッ素アルキルスルホン酸無水物の量はアミノエタノール 1.0 モルに対して 0.9 モル ~ 1.2 モルであることがより好ましく、特に両者のモル比が 1 : 1 に近いことが望ましい。

[0039] 塩基を用いずに反応を行う場合は、アミノエタノールは原料であるばかりでなく、上記の酸トラップ剤としての働きも担うと考えられる。したがって、原料の混合比としては、アミノエタノールに対して含フッ素アルキルスルホン酸無水物の量が同じであるか若しくはそれより少ない組成が好ましく、アミノエタノール 1.0 モルに対して、0.2 モル ~ 0.6 モルが特に好ましい。アミノエタノール 1.0 モルに対して含フッ素アルキルスルホン酸無水物の量が 0.2 モル未満では反応の効率が低下し、0.6 モルを超えると酸トラップの効率が落ちるばかりでなく、反応に関与しない含フッ素アルキルスルホン酸無水物が増加し、廃棄の手間から経済的に好ましくない。さらに両者のモル比が 1 : 0.5 に近いことが望ましく、このモル比において

は、アミノエタノールの半分は遊離のスルホン酸をトラップすることが可能であり、この条件下において、含フッ素アルキルスルホン酸無水物に対して収率80%、純度99%以上で精製できることは特筆すべきことである（実施例5参照）。

[0040] 含フッ素スルホン酸によるエタノールアミンの水酸基へのエステル化を抑える要因の一つとして、反応温度の制御が挙げられる。スルホニルアミノ化が優先的に進行し、スルホニルエステル化がなるべく起こらない条件で行うことにより、副生成物の生成は抑えることが可能である。かかる反応温度としては -50°C ～ 50°C の範囲をとり、 -30°C ～ 40°C が好ましく、 0°C ～ 30°C がより好ましい。 -50°C 未満では反応速度が極めて遅く実用的製造法とはならない。また、 50°C を超えると副生成物が生成するため好ましくない。

[0041] 本反応においては原料のアミノエタノールに含フッ素アルキルスルホン酸無水物を添加することにより反応を進行させるが、操作性を改善するため溶媒を使用できる。特に塩基存在下で反応を行う場合は、副生成物として当該塩基の含フッ素アルキルスルホン酸塩が生成するため、かかる溶媒は、それらの副生物を溶解するものであることが望ましい。使用可能な溶媒はアセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、トリエチルアミン、ピリジン等の塩基性溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化溶媒、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素溶媒、ペンタン、ヘキサンより選ばれる少なくとも1種の化合物である。さらに、本反応には、フッ素系の溶媒を使用することが可能で、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン、トリフルオロメチルベンゼン、1, 3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、1, 4-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン等が好適に用いられる。フッ素化溶媒を用いることにより、原料および生成物の溶解性が向上

するため好ましい。

[0042] なお、反応時間としては、特に制限はないが、0.1～72時間の範囲で行えばよく、基質および反応条件により異なるため、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、NMR等の分析手段により、反応の進行状況を追跡して含フッ素アルキルスルホン酸無水物が殆ど消失した時点を終点とすることが好ましい。

[0043] これらの溶媒のうちアセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トリエチルアミン、ピリジン等の塩基性溶媒、酢酸エチル、1,1,2,2,3,3,4-ヘptaフルオロシクロペンタン、トリフルオロメチルベンゼン、1,3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、1,4-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン等のフッ素系溶媒等が好適である。

[0044] なお、上述した溶媒は、単独で使用してもよいし、2種類以上のものを混合溶媒として使用してもよい。例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒の少なくとも1種の溶媒と、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒の少なくとも1種の溶媒とを混合することは、原料および生成物の溶解性の更なる向上、及び反応時間を大幅に短縮することが出来ると言った、工業的スケールにおける優位性があることから、好ましい態様の一つとして挙げられる。

[0045] 本反応に使用する溶媒の量はアミノエタノール1gに対して0.5～10gであり、1～20gが好ましく、1～3gがより好ましい。溶媒量がアミノエタノール1gに対して0.5g未満では反応中に析出する塩基の含フッ素アルキルスルホン酸塩等の副生成物の濃度が高過ぎるため操作性が低下する。10gを超えると生産性の観点から経済的に好ましくない。

[0046] 本反応を行う反応器は、四フッ化エチレン樹脂、クロロトリフルオロエチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ガラスなどを内部にライニ

ングしたもの、ガラス容器で製作したものが好ましい。

[0047] 本発明を実施する方法は限定されるものではないが、望ましい態様の一例につき、詳細を述べる。

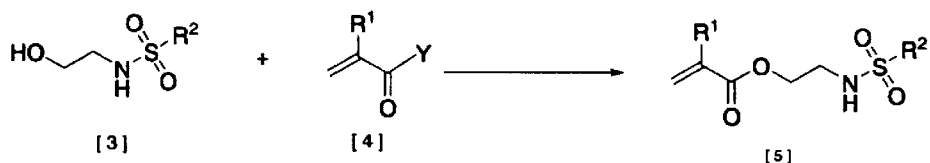
[0048] 反応条件に耐えられる反応器に塩基、溶媒、原料のアミノエタノールを、攪拌しながら冷媒により原料混合物を冷却する。混合物の温度が一定となった後、所定量の含フッ素アルキルスルホン酸無水物を反応混合物中に添加する。添加においては、逐次添加あるいは連続添加することにより、酸無水物が少量ずつ系内に導入されるので、遊離の酸が発生したとしてもアミノエタノールの水酸基付近に局在化することなく速やかにトラップされるため、副生成物の生成が抑えられると考えられる。また、反応が均一になるため、反応温度の制御も容易となり好ましい。また、サンプリング等により原料の消費をモニタリングし、反応が終了したのを確認するのが好ましい。

[0049] 本発明の方法で製造された一般式〔3〕で表される含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノールは、公知の方法を適用して精製することもできるが、例えば、塩酸水溶液や硫酸水溶液等の酸性水溶液、又は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等の塩基性水溶液、又は塩を含む水溶液を反応系内に加えて反応液を洗浄し、ジイソプロピルエーテル等の有機溶媒で抽出を行い、さらに高純度の得られた粗有機物は蒸留等の精製を行うことで高純度の含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノールを得ることができる。

[0050] 続く第2工程（エステル化工程）は、得られた含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール（一般式〔3〕）を α -置換アクリレート（一般式〔4〕）でエステル化し、最終目的化合物であるフッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類（一般式〔5〕）を製造する工程である。

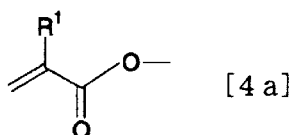
[化13]

第2工程（エステル化工程）



（上記スキームの式中、 R^1 は、水素原子、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、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、またはパーフルオロエチル基である。また、 Y はフッ素原子、塩素原子、臭素原子または、以下の[4a]に示す構造を有する基

[化14]



のいずれかを表す。 R^2 の意味は前記と同じ）

[0051] 一般式[5]で表されるフッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類はレジストモノマーとして有用であるが、当該レジストモノマーにおいては、有用性に鑑み、 R^2 がトリフルオロメチル基であることが特に好ましい。 R^1 は水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基が好ましく、メチル基であることが特に好ましい。これらの中でも、 R^1 がメチル基であり、かつ R^2 がトリフルオロメチル基であることは特に好ましい。

[0052] なお、エステル化工程の反応原料として使用する α -置換アクリル酸誘導体は合成用試薬として購入可能である。

[0053] エステル化工程の反応に使用する α -置換アクリル酸誘導体の量は、含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール 1.0 モルに対して 0.8 ~ 3.

0モルであり、0.9～2.0モルが好ましく、0.9～1.5モルがより好ましい。含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール1.0モルに対して α -置換アクリル酸誘導体の量が0.8モル未満では目的物の収率が低下し、3.0モルを超えると反応に関与しない α -置換アクリル酸誘導体が増加し、廃棄の手間から経済的に好ましくない。

[0054] 本発明のエステル化工程において、溶媒を使用することが可能である。使用可能な溶媒に特別の制限はないが、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンより選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましく、これらのうちベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化溶媒が特に好適である。

[0055] 本反応に使用する溶媒の量は含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール1gに対して通常0.1～100gであり、0.1～20gが好ましく、2～10gがより好ましい。100gを超えると生産性の観点から経済的に好ましくない。

[0056] 第2工程（エステル化工程）の反応を実施する際の反応温度は20～200℃であり、40～150℃が好ましく、30℃～60℃がより好ましい。20℃未満では反応速度が極めて遅く実用的製造法とはならない。また、200℃を超えると生成物の含フッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類が分解しやすいことから好ましくない。

[0057] 本発明のエステル化工程は、一般式〔3〕で表される含フッ素スルホニルアミノエタノールと一般式〔4〕で表される α -置換アクリル酸誘導体（ α -置換アクリル酸無水物又は α -置換アクリル酸ハロゲン化物）との反応を塩基の存在下で行うことができる。

[0058] 塩基としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジエチルメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、2,6

ージメチルピリジン、ジメチルアミノピリジン、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムからなる群より選ばれる少なくとも一種のものが、好適に用いられる。これらのうちピリジン、2, 6-ジメチルピリジン、トリエチルアミン、水酸化ナトリウムが特に好ましい。

[0059] 本工程において使用する塩基の量は、一般式〔3〕で表される含フッ素スルホニルアミノエタノール1モルに対して0.2~2モルであり、0.5~1.5が好ましく、0.9~1.2モルがより好ましい。一般式〔3〕で表される含フッ素スルホニルアミノエタノール1モルに対して塩基の量が0.2モル未満では反応の選択率、目的物の収率共に低下し、2モルを超えると反応に関与しない塩基の量が増加するため経済的に好ましくない。

[0060] 上記のように塩基の存在下でエステル化することも可能であるが、一般式〔4〕で表される α -置換アクリル酸誘導体が特に α -置換アクリル酸無水物である場合は、添加剤として酸を添加して反応を行うことができる。

[0061] 使用される添加剤（酸）としては一般的なプロトン酸類やルイス酸類、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等、有機スルホン酸類等が考えられるが特に限定されるものではない。

[0062] 本反応に使用する添加剤の量は一般式〔3〕で表される含フッ素スルホニルアミノエタノール1モルに対して0.01~2モルであり、0.02~1.8が好ましく、0.05~0.5モルがより好ましい。

[0063] 基質の一般式〔3〕で表される含フッ素スルホニルアミノエタノール1モルに対して添加剤の量が0.01モル未満では反応の転化率、目的物の収率共に低下し、2モルを超えると反応に関与しない添加剤の量が増加するため経済的に好ましくない。

[0064] 本工程の反応において原料の α -置換アクリル酸無水物及び α -置換アクリル酸ハロゲン化物もしくは生成物の含フッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類が重合することを防止することを目的として、重合禁止剤を共存させて行っても良い。

- [0065] 使用する重合禁止剤はヒドロキノン、メトキノン、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン、2, 5-ビステトラメチルブチルヒドロキノン、ロイコキニザリン、ノンフレックスF、ノンフレックスH、ノンフレックスDCD、ノンフレックスMBP、オゾノン35、フェノチアジン、2-メトキシフェノチアジン、テトラエチルチウラムジスルフィド、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジン、Q-1300、Q-1301から選ばれる少なくとも一種の化合物である。上記の重合禁止剤は市販品であり容易に入手可能である。本工程に使用する重合禁止剤の量は原料の一般式〔3〕で表される含フッ素スルホニルアミノエタノールに対して0.00001~0.1モルであり、0.00001~0.05モルが好ましく、0.0001~0.01モルがより好ましい。
- [0066] 重合禁止剤の量が原料の一般式〔3〕で表される含フッ素スルホニルアミノエタノールに対して0.1モルを超えても重合を防止する能力に大きな差異はなく、そのため、経済的に好ましくない。
- [0067] エステル化反応を行う反応器は、四フッ化エチレン樹脂、クロロトリフルオロエチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ガラスなどを内部にライニングしたもの、ガラス容器、もしくはステンレスで製作したものが好ましい。
- [0068] 本反応を実施する方法は限定されるものではないが、望ましい態様の一例につき、詳細を述べる。
- [0069] 反応条件に耐えられる反応器に溶媒、含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノールをはかり入れ、攪拌しながら温度を調節する。混合物の温度が一定となった後、所定量の α -置換アクリル酸誘導体を添加する。サンプリング等により原料の消費をモニタリングし、反応が終了したのを確認するのが好ましい。この反応を実施する方法は限定されるものではないが、望ましい態様の一例につき、詳細を述べる。
- [0070] 反応条件に耐えられる反応器に、酸または塩基もしくは金属触媒、溶媒、

原料の一般式〔3〕で表される含フッ素スルホニルアミノエタノール、 α -置換アクリル酸誘導体（ α -置換アクリル酸ハロゲン化物または α -置換アクリル酸無水物）、および重合禁止剤を加え、攪拌しながら温度を調節して反応を進行させる。サンプリング等により原料の消費をモニタリングし、反応が終了したのを確認し、反応液を冷却するのが好ましい。

[0071] 本発明の方法で製造された、一般式〔5〕で表されるフッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類は、公知の方法を適用して精製されるが、例えば、洗浄、濃縮、蒸留、抽出、再結晶、ろ過、カラムクロマトグラフィーなどを用いることができ、また二種類以上の方法を組み合わせて用いてもよい。

[0072] [実施例]

以下、実施例により本発明を詳細に説明するがこれらの実施態様に限られない。

実施例 1

[0073] 温度計、還流冷却器を備えた200mLの四口フラスコにアセトニトリル30g、エタノールアミン30.5g（0.50mol）を入れ攪拌しながら -15°C に冷却した。20分攪拌した後に、無水トリフルオロメタンスルホン酸74.6g（0.26mol）を90分間で滴下した。滴下終了後、攪拌しながら約 20°C まで昇温し更に3時間攪拌を継続した。攪拌終了後、ジイソプロピルエーテル109g、10%の塩酸水溶液を35g加えしばらく攪拌した後、分液した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液35gで3回洗浄した後、有機層を飽和食塩水35gで洗浄した。全ての水層を合わせ、ジイソプロピルエーテル145gで抽出した。合わせた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒留去を実施したところ、無色透明の液体である38.8gの粗精製2-（トリフルオロメチル）スルホニルアミノエタノールが得られた。粗収率は80.4%、GC純度は86.1%であった。この粗生成物に対し、フラッシュ蒸留（0.3kPa/ $105-106^{\circ}\text{C}$ ）を行うことでGC純度97.0%の2-（トリフルオロメチル）スルホニルアミノ

エタノールを26.1 g 得ることができた。収率は54.1%であった。

[0074] ^1H NMR (溶媒: CDCl_3 , 基準物質: TMS); δ 1.83 (s, 1H), 3.45 (t, $J=5.2\text{ Hz}$, 2H), 3.83 (t, $J=5.2\text{ Hz}$, 2H), 5.67 (s, 1H)

^{19}F NMR (溶媒: CDCl_3 , 基準物質: CFCl_3); δ -77.94 (s, 1F)

実施例 2

[0075] 30 mLのフラスコにアセトニトリル6.4 g、エタノールアミン1.0 g (16.4 mmol) を入れ攪拌しながら0°Cに冷却した。無水トリフルオロメタンスルホン酸4.9 g (17.2 mmol) を5分間で滴下した。滴下終了後、0°Cで更に3.5時間攪拌を継続した後、10%の塩酸水溶液を10 g 加え、水層をジイソプロピルエーテル36 gで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液10 gで2回洗浄した後、飽和食塩水10 gで洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒留去を実施したところ、茶色の液体である1.2 gの粗有機物が得られた。得られた粗有機物にジイソプロピルエーテル36 gを加え、10%の水酸化ナトリウム水溶液20 gで洗浄した後、分液した。水層に10%塩酸水溶液を加え、酸性にした後ジイソプロピルエーテル36 gで抽出し、有機層を飽和食塩水10 gで洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒留去を実施したところ、茶色の液体である粗精製2-[(トリフルオロメチル)スルホニル]アミノエタノールの生成が ^1H NMRにより認められた。

実施例 3

[0076] 30 mLのフラスコにアセトニトリル6.4 g、エタノールアミン1.0 g (16.4 mmol) を入れ攪拌しながら0°Cに冷却した。トリエチルアミン1.7 g (17.2 mmol) を加え15分攪拌した後、無水トリフルオロメタンスルホン酸4.9 g (17.2 mmol) を5分間で滴下した。滴下終了後、0°Cで更に3.5時間攪拌を継続した後、10%の塩酸水溶液を10 g 加え、水層をジイソプロピルエーテル36 gで抽出した。有機層を

飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 10 g で 2 回洗浄した後、飽和食塩水 10 g で洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒留去を実施したところ、茶色の液体である 1.5 g の粗精製 2-[(トリフルオロメチル)スルホニル]アミノエタノールが得られた（粗収率 46%）。

実施例 4

[0077] 温度計、還流冷却器を備えた 3 L の四口フラスコにアセトニトリル 150 g、ジイソプロピルエーテル 750 g、エタノールアミン 300 g（4.91 mol）を入れ攪拌しながら 0℃ に冷却した。30 分攪拌した後に、無水トリフルオロメタンスルホン酸 693 g（2.45 mol）を 3 時間で滴下した。滴下終了後、攪拌しながら 20 分かけ約 10℃ まで降温した。攪拌終了後、10% の塩酸水溶液を 889 g 加えしばらく攪拌した後、分液した。水層をジイソプロピルエーテル 300 g で抽出した後、有機層を合わせ水 300 g で洗浄した。溶媒留去を実施したところ、薄い桃色の液体である 424 g の粗精製 2-[(トリフルオロメチル)スルホニル]アミノエタノールが得られた。この粗生成物に対し、フラッシュ蒸留を行うことで 2-[(トリフルオロメチル)スルホニル]アミノエタノールを 306 g 得ることができた。収率は 65% であった。

実施例 5

[0078] 温度計、還流冷却器を備えた 3 L の四口フラスコにアセトニトリル 100 g、ジイソプロピルエーテル 500 g、エタノールアミン 300 g（4.91 mol）を入れ攪拌しながら 0℃ に冷却した。30 分攪拌した後に、無水トリフルオロメタンスルホン酸 693 g（2.45 mol）を 3 時間で滴下した。滴下終了後、攪拌しながら 20 分かけ約 10℃ まで降温した。攪拌終了後、16% の水酸化ナトリウム水溶液 613 g を加えしばらく攪拌した。そこに 35% の塩酸水溶液を 252 g 加えしばらく攪拌した後、分液した。水層をジイソプロピルエーテル 150 g で 2 回抽出した後、全ての有機層を合わせ、溶媒留去を実施したところ、薄い桃色の液体である 456 g の粗精製 2-[(トリフルオロメチル)スルホニル]アミノエタノールが得られた。この

粗生成物に対し、フラッシュ蒸留を行うことで2-（トリフルオロメチル）スルホニルアミノエタノールを380 g得ることができた。収率は80%、純度は99%であった。

実施例 6

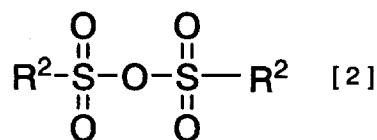
[0079] 温度計、還流冷却器を備えた500 mLの四口フラスコに2-〔（トリフルオロメチル）スルホニル〕アミノエタノール250 g（1.30 mol）、メタンスルホン酸12.5 g（0.13 mol）を入れ攪拌しながら約35℃で攪拌した。無水メタクリル酸200 g（1.30 mol）を45分間で滴下した。尚、滴下時の内温の最高温度は、47.0℃であった。滴下終了後、攪拌しながら約35℃で更に4時間攪拌を継続した。攪拌終了後、25℃に冷却し、ジイソプロピルエーテル500 gを添加した。そこに8%の水酸化水溶液777 gを20分かけ加えた後、40℃で40分攪拌した。分液した後、有機層を5%の炭酸水素ナトリウム109 gに加え、40℃で30分攪拌した。分液した後、水250 gを加え40℃で3回洗浄し、溶媒留去を実施した。その結果、淡い黄色の結晶である313 gの粗有機物が得られた。粗収率は93%であった。この粗有機物をジイソプロピルエーテル127 gとヘプタン1015 gで再結晶を行ったところ、目的物である2-〔（トリフルオロメチル）スルホニル〕アミノ}エチル 2-メチルアクリレート278 gが得られた。収率は82%、GC純度は99.9%であった。

請求の範囲

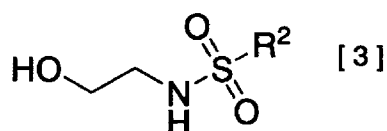
[請求項1] 式 [1] で表されるアミノエタノール
[化15]



を、一般式 [2] で表される含フッ素アルキルスルホン酸無水物
[化16]



(一般式 [2] において、 R^2 は炭素数 1 ～ 6 の含フッ素アルキル基を表す。) と反応させることを特徴とする、一般式 [3] で表される含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール類
[化17]



(式中、 R^2 の意味は前記に同じ。) の製造方法。

- [請求項2] 反応を塩基の非存在下、アミノエタノール 1 モルに対して含フッ素アルキルスルホン酸無水物 0. 2 モル～ 0. 6 モルの組成比で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。
- [請求項3] 反応を塩基の存在下で行うことを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。
- [請求項4] 塩基が、アミノエタノール、トリメチルアミン、トリエチルアミン、

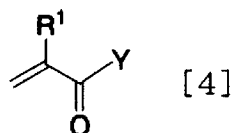
N, N-ジエチルメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、2, 6-ジメチルピリジン、ジメチルアミノピリジン、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の塩基である、請求項3に記載の製造方法。

[請求項5] 反応を溶媒存在下で行うことを特徴とする請求項1乃至請求項4の何れか1項に記載の製造方法。

[請求項6] 溶媒が、アセトニトリル、酢酸エチル、イソプロピルアルコール、ベンゾニトリル、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン、トリフルオロメチルベンゼン、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンからなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項5に記載の製造方法。

[請求項7] 反応を-50～50℃で行うことを特徴とする請求項1乃至請求項6の何れか1項に記載の製造方法。

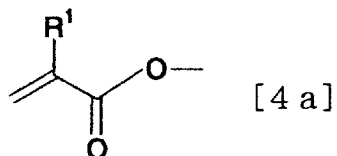
[請求項8] 請求項1乃至請求項7の何れか1項に記載の方法で得られた一般式[3]で表される含フッ素アルキルスルホニルアミノエタノール類を、一般式[4]で表される α -置換アクリル酸誘導体
[化18]



(式中、R'は、水素原子、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル

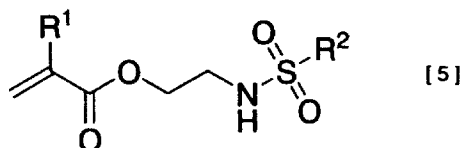
基、またはパーフルオロエチル基である。Yはフッ素原子、塩素原子、臭素原子または、以下の〔4 a〕に示す構造を有する基

〔化19〕



のいずれかを表す。)と反応させることを特徴とする、一般式〔5〕で表される含フッ素アルキルスルホニルアミノエチル α -置換アクリレート類

〔化20〕



(式中、R¹は水素原子、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、またはパーフルオロエチル基であり、R²は炭素数1～6の含フッ素アルキル基を表す。)の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C303/38(2006.01)i, C07C303/40(2006.01)i, C07C311/04(2006.01)i,
C07C311/09(2006.01)i

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)

C07C303/00, C07C311/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	GB 1298291 A (UGINE KUHLMANN), 29 November 1972 (29.11.1972), pages 8 to 9; examples 16 to 22 & DE 2004962 A & FR 2034142 A	1-7 8
Y	JP 2005-281301 A (Central Glass Co., Ltd.), 13 October 2005 (13.10.2005), pages 7 to 14 & US 2005/0240052 A1	8



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

19 January, 2010 (19.01.10)

Date of mailing of the international search report

02 February, 2010 (02.02.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C303/38(2006.01)i, C07C303/40(2006.01)i, C07C311/04(2006.01)i, C07C311/09(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C07C303/00, C07C311/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

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

CA/REGISTRY (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 Y	GB 1298291 A (UGINE KUHLMANN) 1972. 11. 29, p. 8-9 Example 16-22 & DE 2004962 A & FR 2034142 A	1-7 8
Y	JP 2005-281301 A (セントラル硝子株式会社) 2005. 10. 13, 第 7 - 1 4 頁 & US 2005/0240052 A1	8

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

4 H

8 3 1 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3