

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5000814号
(P5000814)

(45) 発行日 平成24年8月15日(2012.8.15)

(24) 登録日 平成24年5月25日(2012.5.25)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 C 67/54 (2006.01) C O 7 C 67/54
C O 7 C 67/60 (2006.01) C O 7 C 67/60
C O 7 C 67/62 (2006.01) C O 7 C 67/62
C O 7 C 69/68 (2006.01) C O 7 C 69/68

請求項の数 5 (全 6 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2001-207068 (P2001-207068) (22) 出願日 平成13年6月5日(2001.6.5) (65) 公開番号 特開2002-363135 (P2002-363135A) (43) 公開日 平成14年12月18日(2002.12.18) 審査請求日 平成20年4月11日(2008.4.11)</p>	<p>(73) 特許権者 000221797 東邦化学工業株式会社 東京都中央区明石町6番4号 (72) 発明者 五月女 道彦 神奈川県横浜市金沢区釜利谷西1-39-27 審査官 杉江 渉 (56) 参考文献 特開平08-012621 (JP, A) 特表2003-517031 (JP, A) 特開昭62-026249 (JP, A)</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳酸エチル中の不純物の除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

醗酵法により製造された乳酸エチルに、N, N' - ジシクロヘキシルカルボジイミド及び N, N' - ジ - p - トリルカルボジイミドから選ばれるカルボジイミド類、及びアニリン、フェニレンジアミン、アミノフェノール及びフェネチジンから選ばれるアニリン誘導体を添加して蒸留することによって、乳酸エチル中の酸度、及び270nm以上、400nm以下のUV吸光度を低減させることを特徴とする乳酸エチルの精製方法。

【請求項2】

アニリン、フェニレンジアミン、アミノフェノール及びフェネチジンから選ばれるアニリン誘導体の存在下、蒸留することによって、醗酵法により製造された乳酸エチルの270nm以上、400nm以下のUV吸光度を低減させることを特徴とする乳酸エチルの精製方法。

【請求項3】

カルボジイミド類の添加量が、乳酸エチル中の低減させたい酸度分と当量であり、カルボジイミド類と前記酸度分の反応温度が、20 から100 である請求項1に記載の乳酸エチルの精製方法。

【請求項4】

アニリン誘導体の添加量が、乳酸エチルの0.4wt%から10wt%である請求項1又は請求項2に記載の乳酸エチルの精製方法。

【請求項5】

蒸留塔の塔底温度が60 から100 である請求項1～4のいずれか1項に記載の乳酸エチルの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カルボジイミド類、及びアニリン誘導体を用い蒸留することによって、醗酵法により製造された乳酸エチル中の酸度、及び270nm以上、400nm以下のUV吸光度を低減させることを特徴とするフォトレジスト用溶剤として有用な乳酸エチルの精製方法に関する。或いは、醗酵乳酸エチルをアニリン誘導体の存在下、蒸留することによって、270nm以上、400nm以下のUV吸光度を低減させることを特徴とする乳酸エチルの精製方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

乳酸エチルは、リソグラフィ技術を利用して製造される半導体デバイス、プリント配線板あるいは印刷版等の広範囲な分野で用いられるフォトレジスト樹脂溶剤として使用されている。ところが、醗酵法により製造された乳酸エチルの欠点は、微量の不純物、例えば酢酸、乳酸等の酸度原因物質や種々カルボニル化合物等のUV吸収原因物質が存在することであり、これらの微量の不純物は、従来の精製手段、例えば、単なる蒸留のみでは実質的に除去することは出来ない。

20

【0003】

もし、酸度原因物質がポジ型フォトレジスト樹脂溶剤中に存在しており、ベーク時に蒸発せず、濃縮されたとすると、アルカリ水溶液等の現像液により未露光部分が溶解されて、不良パターンとなる可能性がある。また、同様にUV吸収原因物質が存在しており、ベーク後に残っていたとすると、露光光がレジスト底部まで十分に到達せず、不良パターンを起こす原因となる。

【0004】

UV吸収原因物質の問題を解決する為に、例えば、特開平8-12621号では、乳酸エチルを活性炭処理することにより、280nmのUV吸収が、1.0以下に低減出来ると提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、活性炭処理を行うことにより、副生物である使用済みの活性炭が大量に出て、多額の再生費用あるいは廃棄物処理費用が必要となる。また、活性炭処理という工程によって原料液用と処理液用の貯槽が2つ必要となる。更に、活性炭処理のみでは、酸度の低減は僅かしか行われぬ。

30

【0006】

【課題を解決する為の手段】

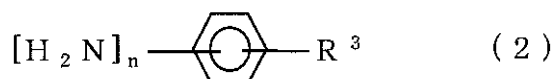
本発明者は、前述の問題点を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、醗酵法により製造された乳酸エチル（以下醗酵乳酸エチルと云う）に2種類の添加剤を用い、蒸留精製することにより、酸度が低減され、且つ、270nm以上、400nm以下のUV吸光度が実質的に無視出来る程度まで低減された乳酸エチルが得られることを見出し、本発明に到達したものである。

40

即ち、本発明は、醗酵乳酸エチルに予め一般式(1)



[R¹及びR²は、炭素数1～8の残基であり、R¹ = R²若しくはR¹ R²を満たすものである。]で表されるカルボジイミド類を投入し、酸度を低減しておき、それを一般式(2)



50

[n は 1 ~ 3 の整数、 R^3 は水素または炭素数 1 ~ 8 の残基または $-OR^4$ (R^4 は水素または炭素数 1 ~ 12 の残基)] で表されるアニリン誘導体の存在下、蒸留塔の塔底において UV 吸収原因物質を反応させながら、蒸留することを特徴とする乳酸エチルの精製方法である。

或いは、醜酵乳酸エチルを一般式 (2) で表されるアニリン誘導体の存在下、蒸留塔の塔底において UV 吸収原因物質を反応させながら、蒸留することを特徴とする乳酸エチルの精製方法である。

【0007】

本発明で使用されるカルボジイミド類としては、例えば、N, N' - ジシクロヘキシルカルボジイミド、N, N' - ジ - p - トリルカルボジイミド等が挙げられる。これらカルボジイミド類は、カルボン酸と反応することは、文献から公知であるが、通常、アミノ酸からペプチドを合成する際に使用される。

10

【0008】

本発明の方法に関わる酸度低減の為のカルボジイミド類添加は、醜酵乳酸エチルが入った貯槽中、蒸留塔中、或いは、その他の反応器中で行うことが出来、反応温度は、20 から 100 までの間で行われる。但し、20 の場合は 48 時間以上、70 の場合は 1 時間以上、また 100 の場合は 30 分以上の反応時間が必要である。20 以下では非常に長い反応時間が必要であり、また、100 以上では乳酸エチルが分解し、不純物であるエタノールが増加する場合がある。添加量に関しては、低減させたい酸度原因物質の量、例えば、乳酸に換算した当量の内、低減させたい酸度分と当量のカルボジイミド類を使用する。即ち、製品乳酸エチルの酸度が、カルボジイミド類の添加量により、コントロール出来る。

20

【0009】

本発明で使用されるアニリン誘導体としては、例えば、アニリン、フェニレンジアミン、アミノフェノール、フェネチジン等が挙げられる。好ましくは乳酸エチルとの沸点差、安全性等の面からアミノフェノール、フェネチジンが望ましい。これら以外のアミン誘導体、例えば、脂肪族アミン類を使用すると、酸度低減や UV 吸光度低減が成されるが、乳酸エチルが分解され、エタノール等が発生する。

【0010】

本発明の方法に関わるアニリン誘導体の存在下での蒸留法は、塔底の温度が 60 から 100 で行われる。60 以下では蒸留の分離が悪くなり、100 以上では乳酸エチルが分解や縮合を起こし、エタノールや乳酸ダイマーエステル等の不純物が発生する。添加量に関しては、精製する乳酸エチルの 0.4 wt % から 10 wt % が望ましい。0.4 wt % 以下の添加量では、280 nm の UV 吸光度が、1 を超える場合があり、10 wt % 以上の添加量では、蒸留塔の塔底温度が 100 を超え、乳酸エチルの分解が起こり、不純物であるエタノールが増加する場合がある。

30

蒸留精製の 2 バッチ目以降は、予めカルボジイミド類を投入し、酸度が低減された乳酸エチルを、前バッチの蒸留残留物に加える、バッチ連続的な蒸留精製が可能である。

【0011】

更に、アニリン誘導体は、カルボジイミド類が酸と反応して生成した中間体と作用し、尿素とアミドを生成させる。カルボジイミド類を投入した乳酸エチルを、アニリン誘導体の存在なしで蒸留すると、対応する酸無水物が発生し易くなり、生成した酸無水物が乳酸エチルを分解し、結果的にエタノールが発生する。

40

【0012】

本発明の更なる利点は、両添加剤による反応物や未反応アニリン誘導体が、全て蒸留時に塔底に残る為、よって蒸留留液への混入を防げることである。また、本発明の方法は、各種エステル類においても、カルボン酸等の酸度原因物質やカルボニル化合物等の UV 吸収原因物質を除去する際、応用出来る。

【0013】

【発明の実施の形態】

50

本発明の方法は、醜酵乳酸エチルに低減させたい酸度分と当量のカルボジイミド類を添加し、20 から 100 の間で酸度を低減しておき、乳酸エチルの 0.4 wt % から 10 wt % になる様、アニリン誘導体を添加し、蒸留する。蒸留条件は、塔底温度が 60 から 100 になる様、圧力を調整し、実施する。実施例として、以下に記載し、本発明を更に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0014】**【実施例】**

実施例 1

醜酵乳酸エチル（純度 99.68% (GC、以下省略)、酸度 363 ppm (乳酸換算、以下省略)、UV 吸光度 4.7 (280 nm、以下省略)) 6000 g に、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド 2.26 g を投入し、10 L 反応器中において、室温で 48 時間反応させた。48 時間後の酸度は、207 ppm であった。

10

【0015】

次に、この乳酸エチル 700 g に、p-フェネチジン 3.7 g を投入し、段数 3 段相当の蒸留塔で塔底温度 65 ~ 70、圧力 4 kPa の条件において蒸留し、純度 99.97%、酸度 111 ppm、UV 吸光度 0.3、エタノール分 70 ppm (GC、以下省略) の乳酸エチルを 482.1 g 得た。

【0016】

実施例 2

実施例 1 で作製した酸度を低減させた乳酸エチル（以下酸度低減乳酸エチルと云う）588.3 g を、実施例 1 の蒸留塔底残留物全量 110.2 g に加え、実施例 1 と同様の条件で蒸留を実施し、純度 99.96%、酸度 114 ppm、UV 吸光度 0.5、エタノール分 62 ppm の乳酸エチルを 484.0 g 得た。

20

【0017】

実施例 3

実施例 2 の蒸留塔底残留物全量 99.2 g に酸度低減乳酸エチル 596.7 g を加え、実施例 1 と同様の条件で蒸留を実施し、純度 99.93%、酸度 131 ppm、UV 吸光度 0.7、エタノール分 56 ppm の乳酸エチルを 494.4 g 得た。

【0018】

実施例 4

醜酵乳酸エチル（純度 99.85%、酸度 239 ppm、UV 吸光度 11.3）600.1 g に N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド 0.12 g を投入し、蒸留塔中において、70 で 1 時間反応させた。反応後の酸度は、158 ppm であった。それに 3-アミノフェノールを 2.6 g 添加し、実施例 1 と同様の条件で蒸留を実施し、純度 99.91%、酸度 104 ppm、UV 吸光度 0.7、エタノール分 360 ppm の乳酸エチルを 483.9 g 得た。

30

【0019】

実施例 5

醜酵乳酸エチル（純度 99.81%、酸度 204 ppm、UV 吸光度 7.3）600.3 g に p-フェネチジン 2.4 g を投入し、実施例 1 と同様の条件で蒸留を実施し、純度 99.92%、酸度 125 ppm、UV 吸光度 0.3、エタノール分 285 ppm の乳酸エチルを 499.5 g 得た。

40

【0020】

比較例 1

醜酵乳酸エチル（純度 99.78%、酸度 413 ppm、UV 吸光度 6.0）600.4 g のみを、実施例 1 と同様の条件で蒸留を実施し、純度 99.97%、酸度 233 ppm、UV 吸光度 6.0、エタノール分 32 ppm の乳酸エチルを 336.9 g 得た。蒸留原料である醜酵乳酸エチルに比べ、酸度は半減のみで、更に UV 吸光度は低減されなかった。

【0021】

50

比較例 2

醜酵乳酸エチル（純度 99.93%、酸度 273 ppm、UV 吸光度 11.4）836.9 g に 48% 水酸化ナトリウム水溶液 0.2 g を投入し、実施例 1 と同様の条件で蒸留を実施し、純度 99.85%、酸度 43 ppm、UV 吸光度 10.9、エタノール分 1336 ppm の乳酸エチルを 626.0 g 得た。蒸留原料である醜酵乳酸エチルに比べ、酸度は低減されているものの、分解が生じ、多量のエタノールが発生した。

【0022】

比較例 3

醜酵乳酸エチル（純度 99.63%、酸度 875 ppm、UV 吸光度 20.0）700.0 g にステアリルアミン 6.9 g を投入し、実施例 1 と同様の条件で蒸留を実施し、純度 99.80%、酸度 118 ppm、UV 吸光度 0.8、エタノール分 1334 ppm の乳酸エチルを 531.9 g 得た。蒸留原料である醜酵乳酸エチルに比べ、酸度及び UV 吸光度が低減されているものの、分解が生じ、多量のエタノールが発生した。

【0023】

比較例 4

醜酵乳酸エチル（純度 99.95%、酸度 564 ppm、UV 吸光度 3.7）602.4 g に、3-アミノフェノールを醜酵乳酸エチルの 0.1 wt% である 0.6 g 投入し、実施例 1 と同様の条件で蒸留を実施し、純度 99.99%、酸度 429 ppm、UV 吸光度 1.3、エタノール分不検出の乳酸エチルを 444.8 g 得た。

【0024】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、酸度の低い、且つ、270 nm 以上、400 nm 以下の UV 吸光度が実質的に無視出来る程度まで低減された高純度の乳酸エチルを、簡単な工程で、且つ低コストで得られる。

10

20

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C07C 67/54

C07C 67/60

C07C 67/62

C07C 69/68

C07B 63/00

JSTPlus(JDreamII)

JMEDPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)