

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

**特許第3879340号
(P3879340)**

(45) 発行日 平成19年2月14日(2007.2.14)

(24) 登録日 平成18年11月17日(2006.11.17)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 41/42 (2006.01)

C O 7 C 41/42

C O 7 C 41/46 (2006.01)

C O 7 C 41/46

C O 7 C 43/215 (2006.01)

C O 7 C 43/215

C O 7 C 67/54 (2006.01)

C O 7 C 67/54

C O 7 C 67/62 (2006.01)

C O 7 C 67/62

請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-327155
 (22) 出願日 平成11年11月17日(1999.11.17)
 (65) 公開番号 特開2000-327617(P2000-327617A)
 (43) 公開日 平成12年11月28日(2000.11.28)
 審査請求日 平成18年5月31日(2006.5.31)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-341559
 (32) 優先日 平成10年12月1日(1998.12.1)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-73510
 (32) 優先日 平成11年3月18日(1999.3.18)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000003300
 東ソー株式会社
 山口県周南市開成町4560番地
 (72) 発明者 石川 真一
 山口県新南陽市政所4-10-3-424
 (72) 発明者 曾我 真一
 山口県新南陽市政所4-10-3-415
 (72) 発明者 江口 久雄
 山口県新南陽市中囃町1-27
 審査官 松本 直子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オキシスチレン誘導体の蒸留方法

(57) 【特許請求の範囲】

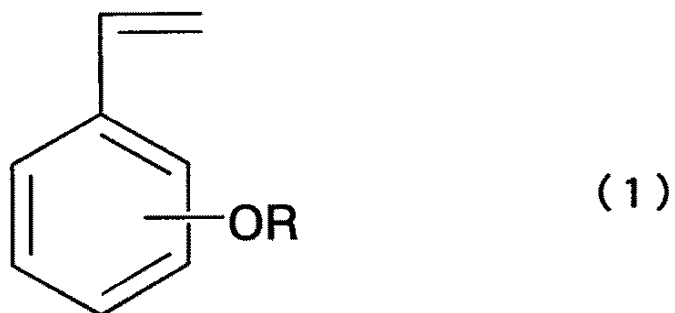
【請求項1】

下記一般式(1)

(式中、Rは、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルコキシアルキル基、アルキルカルボニル基、アルコシカルボニル基又はアルキルシリル基を表わす。)

で表されるオキシスチレン誘導体の蒸留において、重合禁止剤として、ニトロソ化合物としてN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン及び/又はそのアルミニウム塩もしくはアンモニウム塩、及び/又はニトロ化合物としてジニトロフェノールを添加することを特徴とするオキシスチレン誘導体の蒸留方法。

【化 1】

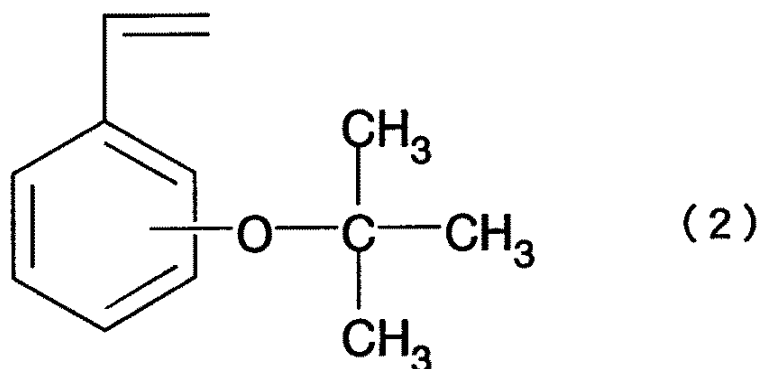


10

【請求項 2】

オキシスチレン誘導体が、下記一般式 (2) で表される第三級 - ブトキシスチレンであることを特徴とする請求項 1 に記載の蒸留方法。

【化 2】



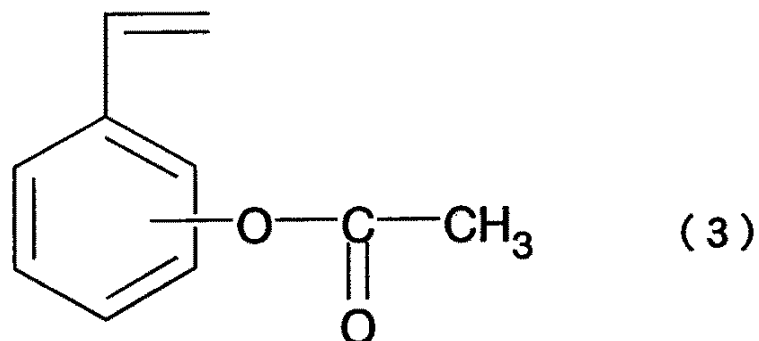
20

【請求項 3】

オキシスチレン誘導体が、下記一般式 (3) で表されるアセトキシスチレンであることを特徴とする請求項 1 に記載の蒸留方法。

30

【化 3】



40

【請求項 4】

気流同伴を行う有気条件下で、オキシスチレン誘導体の蒸留を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の蒸留方法。

【請求項 5】

気流同伴を行う有気が空気であることを特徴とする請求項 4 に記載の蒸留方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

50

【発明の属する技術分野】

本発明は、医農薬、機能性高分子等の原料として有用なオキシスチレン誘導体の蒸留方法に関するものである。例えば、パラ - 第 3 級 - ブトキシスチレン（以下、p - 第 3 級 - ブトキシスチレンを「PTBS」と略記する）、パラ - アセトキシスチレン（以下、p - アセトキシスチレンを「PACS」と略記する）は、超 LSI 用途等に使用されるレジスト原料として極めて有用であることが知られており（特開昭 59 - 199705 号公報、特開平 3 - 277608 号公報、特開平 6 - 266112 号公報）、また、メタ - 第 3 級 - ブトキシスチレン（以下、m - 第 3 級 - ブトキシスチレンを「MTBS」と略記する）は、機能性高分子、医農薬等の中間原料として有用であることが知られている（特開平 2 - 160739 号公報）。

10

【0002】**【従来の技術】**

PTBS や PACS、MTBS のときオキシスチレン誘導体は、一般に光や熱などによって重合することが知られている。例えば、PTBS や MTBS のとき第 3 級 - ブトキシスチレンは、ハロスチレンをマグネシウムと反応させグリニヤール試剤とした後、過安息香酸 - 第 3 級ブチルエステルを作用させて得る方法（特開昭 59 - 199705 号公報）、第 3 級 - ブトキシハロベンゼンをマグネシウムと反応させグリニヤール試剤とした後、塩化ビニル、臭化ビニル等のビニルハライドを作用させて得る方法（特公平 4 - 71896 号公報、特開平 2 - 160739 号公報）等により得られる。また、PACS のときアセトキシスチレンは、アセトキシベンズアルデヒドをジブロモメタンと作用させて得る方法（特開平 8 - 157410 号公報）等により得られる。

20

【0003】

これらオキシスチレン誘導体の製造法については、いずれの場合においても、製品を分離回収するために、通常、蒸留操作が行われる。しかしながら、これらオキシスチレン誘導体は、前記したように光や熱により重合してポリマー状物質を形成するため、製品収率が著しく低下するという問題がある。更に、蒸留釜内及び蒸留塔内において高粘性のポリマー状物質が生成するため種々のトラブルを引き起こす。従って、このような蒸留工程での重合トラブルを回避するために、これまで、重合禁止剤の存在下に蒸留操作を行う方法がとられている。例えば、PTBS、MTBS のとき第 3 級 - ブトキシスチレンにおいては、p - 第 3 級 - ブチルカテコールの存在下に蒸留を行う方法（特公平 4 - 71896 号公報、特開平 2 - 160739 号公報）、また、PACS のときアセトキシスチレンにおいては 2 - 第 3 級 - ブチルハイドロキノンの存在下に蒸留を行う方法（特開平 8 - 157410 号公報）が開示されている。

30

【0004】

しかしながら、これらの重合禁止剤は、蒸留工程における加熱条件下では、十分なポリマー形成の抑制効果を示さず、製品収率が低下するという問題に加え、高粘性ポリマー状物質の生成により蒸留塔及び配管が閉塞する等のトラブルを引き起こし、オキシスチレン誘導体の蒸留方法として満足できるものではなかった。

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、従来の方法では満足できなかったオキシスチレン誘導体の蒸留方法を提供することにある。すなわち、従来の問題点を解決し、ポリマー生成がほとんどなく、高い回収率で PTBS や PACS、MTBS のときオキシスチレン誘導体を得る経済性に優れた蒸留方法を提供することにある。

40

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、従来の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、PTBS や PACS、MTBS のときオキシスチレン誘導体の蒸留工程において、重合禁止剤として、ニトロソ化合物及び / 又はニトロ化合物を添加することにより、実質的にポリマー状物質が生成することなく、PTBS や PACS、MTBS のときオキシスチレン誘導体を高い回収率で

50

蒸留可能となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、オキシスチレン誘導体の蒸留において、重合禁止剤として、ニトロソ化合物として N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミン及び / 又はそのアルミニウム塩もしくはアンモニウム塩、及び / 又はニトロ化合物としてジニトロフェノール を添加することを特徴とするオキシスチレン誘導体の蒸留方法である。

【 0 0 0 8 】

以下、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 0 9 】

本発明において使用される上記一般式 (1) で表わされるオキシスチレン誘導体とは、ヒ
ドロキシスチレンの水酸基の水素がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アル
コキシアルキル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルシリル基
に置換されたものをいい、例えば、p - メトキシスチレン、m - メトキシスチレン、p -
エトキシスチレン、m - エトキシスチレン、p - n - プロポキシスチレン、m - n - プロ
ポキシスチレン、p - i - プロポキシスチレン、m - i - プロポキシスチレン、p - n -
ブトキシスチレン、m - n - ブトキシスチレン、p - i - ブトキシスチレン、m - i - ブ
トキシスチレン、p - 第三級 - ブトキシスチレン (P T B S)、m - 第三級 - ブトキシ
スチレン (M T B S)、p - n - ペンチルオキシスチレン、m - n - ペンチルオキシスチレ
ン、p - i - ペンチルオキシスチレン、m - i - ペンチルオキシスチレン、p - 第三級 -
アミルオキシスチレン、p - 第三級 - アミルオキシスチレン、p - シクロプロピルメチル
オキシスチレン、m - シクロプロピルメチルオキシスチレン、p - シクロヘキシルオキシ
スチレン、m - シクロヘキシルオキシスチレン等のアルコキシスチレン類、p - フェニル
オキシスチレン、m - フェニルオキシスチレン、p - (4 - メチルフェニル) オキシスチ
レン、m - (4 - メチルフェニル) オキシスチレン、p - (2 - メチルフェニル) オキシ
スチレン、m - (2 - メチルフェニル) オキシスチレン、p - (4 - メトキシフェニル)
オキシスチレン、m - (4 - メトキシフェニル) オキシスチレン、p - (2 - メトキシフ
ェニル) オキシスチレン、m - (2 - メトキシフェニル) オキシスチレン、p - (4 - エ
トキシフェニル) オキシスチレン、m - (4 - エトキシフェニル) オキシスチレン、p -
(2 - エトキシフェニル) オキシスチレン、m - (2 - エトキシフェニル) オキシスチレ
ン、p - (4 - 第三級 - ブトキシフェニル) オキシスチレン、m - (4 - 第三級 - ブトキ
シフェニル) オキシスチレン、p - (2 - 第三級 - ブトキシフェニル) オキシスチレン、
m - (2 - 第三級 - ブトキシフェニル) オキシスチレン等のアリールオキシスチレン類、
p - ベンジルオキシスチレン、m - ベンジルオキシスチレン、p - (4 - メチルフェニル)
メトキシスチレン、m - (4 - メチルフェニル) メトキシスチレン、等のアリールアル
キルオキシスチレン類、p - メトキシメトキシスチレン、m - メトキシメトキシスチレン
、p - (2 - テトラヒドロピラニル) オキシスチレン、m - (2 - テトラヒドロピラニル)
オキシスチレン等のアルコキシアルキルオキシスチレン類、p - アセトキシスチレン (P A C S)、
m - アセトキシスチレン、p - アセトキシスチレン、p - 第三級 - ブチルカル
ボニルオキシスチレン、m - 第三級 - ブチルカルボニルオキシスチレン等のアルキルカル
ボニルオキシスチレン類、p - メトキシカルボニルオキシスチレン、m - メトキシカル
ボニルオキシスチレン、p - ベンジロキシカルボニルオキシスチレン、m - ベンジロキシ
カルボニルオキシスチレン、p - 第三級 - ブトキシカルボニルオキシスチレン、m - 第三
級 - ブトキシカルボニルオキシスチレン等のアルコキシカルボニルオキシスチレン類、p
- トリメチルシリルオキシスチレン、m - トリメチルシリルオキシスチレン、p - 第三級
- ブチルジメチルシリルオキシスチレン、m - 第三級 - ブチルジメチルシリルオキシスチ
レン等のアルキルシリルオキシスチレン類等が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

本発明の方法におけるニトロソ化合物及び / 又はニトロ化合物の添加量は、オキシスチレン
誘導体に対し、1 ~ 1 0 0 0 0 0 p p m、好ましくは、1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 p p m の範
囲が選ばれる。添加量が、1 p p m 未満では重合禁止効果が十分に発揮されない。また、

10

20

30

40

50

100000 ppmを越えると添加量の割には効果の向上が見られず、むしろ経済的に不利となる。

【0013】

本発明の方法において、重合禁止剤を含むオキシスチレン誘導体の蒸留温度は、特に制限はないが、通常、20～200 の範囲であり、好ましくは、50～150 である。蒸留温度がこの範囲内であれば、重合防止効果が十分に発揮される。また、本蒸留は、通常、減圧下で実施され、圧力としては0.1～200 mmHgの範囲が選ばれる。更に、本蒸留においては、気流同伴を伴わない無気条件又は、窒素あるいは空気等の気流同伴を行う有気条件下のいずれで蒸留を実施しても良い。

【0014】

10

本発明の方法においては、重合防止効果を更に向上させるために、所望に応じ、他の重合禁止剤、例えばp-第三級-ブチルカテコール、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール等を共存させることができる。

【0015】

【実施例】

以下に、本発明の方法を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0016】

実施例1

100mlフラスコに、PTBS 10gと重合禁止剤としてN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩0.01gを添加した。次にこのフラスコに還流コンデンサーを取り付けて、120、5 mmHgの条件で16時間連続して還流を行った。なお、この際、液中にキャピラリーを通じて空気を導入した。

20

【0017】

還流終了後、フラスコ内のPTBSをサンプリングし、液体クロマトグラフィー（カラム：GPC-2000）で分析し、その組成からポリマーの収率を求め、その結果を表1に示した。

【0018】

【表1】

	対象	重合禁止剤 (添加量)	ポリマー収率(%)
実施例-1	PTBS	N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩 (0.01g)	0.4
実施例-2	PTBS	N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩 (0.05g)	0.2
実施例-3	PTBS	N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩 (0.01g)	0.5
実施例-6	PTBS	2,4-ジニトロフェノール (0.01g)	0.2
実施例-7	PTBS	2,4-ジニトロフェノール (0.05g)	0.05
実施例-8	PTBS	N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩 + 2,4-ジニトロフェノール (0.01g+0.01g)	0.05
実施例-9	PTBS	N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩 + p-第三級-ブチルカテコール (0.01g+0.01g)	0.3
実施例-10	PTBS	2,4-ジニトロフェノール + p-第三級-ブチルカテコール (0.01g+0.01g)	0.1
実施例-11	MTBS	N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩 (0.01g)	0.5
比較例-1	PTBS	なし	45.7
比較例-2	PTBS	p-第三級-ブチルカテコール (0.01g)	19.1
比較例-3	PTBS	p-第三級-ブチルカテコール (0.05g)	8.4
比較例-4	PTBS	ハイドロキノン (0.01g)	24.0
比較例-5	MTBS	p-第三級-ブチルカテコール (0.01g)	19.5

【0019】

実施例2～10

実施例1で使用したN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩に代えて、表1に示した重合禁止剤を所定量用いた以外は、実施例1に準じて還流を行い、それらの結果を表1にまとめて示した。

【0020】

実施例11

実施例1で使用したPTBSに代えてMTBS 10gを用いた以外は、実施例1に準じて還流を行った。還流終了後、フラスコ内のMTBSをサンプリングし、液体クロマトグラフィー(カラム:GPC-2000)で分析し、その組成からポリマーの収率を求め、その結果を表1に示した。

【0021】

比較例1～4

実施例1で使用したN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩に代えて、表1に示した重合禁止剤を所定量用いた以外は、実施例1に準じて還流を行い、それらの結果を表1にまとめて示した。

【0022】

比較例5

実施例1で使用したPTBSに代えてMTBS 10gを用い、重合禁止剤としてp-第三級-ブチルカテコール 0.01gを用いた以外は、実施例1に準じて還流を行った。還流終了後、フラスコ内のMTBSをサンプリングし、液体クロマトグラフィー(カラム:GPC-2000)で分析し、その組成からポリマーの収率を求め、その結果を表1に

10

20

30

40

50

示した。

【 0 0 2 3 】

実施例 1 2

1 0 0 m l フラスコに、P A C S 1 0 g と重合禁止剤として N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 0 . 0 5 g を添加した。次にこのフラスコに還流コンデンサーを取り付けて、1 2 0 、4 m m H g の条件で 1 6 時間連続して還流を行った。なお、この際、液中にキャピラリーを通じて空気を導入した。

【 0 0 2 4 】

還流終了後、フラスコ内の P A C S をサンプリングし、液体クロマトグラフィー（カラム：G P C - 2 0 0 0 ）で分析し、その組成からポリマーの収率を求め、その結果を表 2 に示した。

【 0 0 2 5 】

【 表 2 】

	対象	重合禁止剤 (添加量)	ポリマー収率 (%)
実施例-1 2	P A C S	N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 (0 . 0 5 g)	4 . 9
実施例-1 3	P A C S	N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 (0 . 1 0 g)	2 . 8
実施例-1 4	P A C S	2 , 4 - ジニトロフェノール (0 . 0 5 g)	2 . 3
実施例-1 5	P A C S	2 , 4 - ジニトロフェノール (0 . 1 0 g)	1 . 2
実施例-1 6	P A C S	N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 + 2 , 4 - ジニトロフェノール (0 . 0 5 g + 0 . 0 5 g)	1 . 6
実施例-1 7	P A C S	N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 + p - 第三級ブチルカテコール (0 . 0 5 g + 0 . 0 5 g)	1 . 3
実施例-1 8	P A C S	2 , 4 - ジニトロフェノール + p - 第三級ブチルカテコール (0 . 0 5 g + 0 . 0 5 g)	1 . 3
比較例-6	P A C S	なし	6 1 . 2
比較例-7	P A C S	p - 第三級ブチルカテコール (0 . 0 5 g)	4 7 . 4
比較例-8	P A C S	p - 第三級ブチルカテコール (0 . 1 0 g)	3 6 . 1
比較例-9	P A C S	2 - 第三級ブチルカテコール (0 . 0 5 g)	1 2 . 3
比較例-1 0	P A C S	p - メトキシフェノール (0 . 0 5 g)	4 1 . 0

【 0 0 2 6 】

実施例 1 3 ~ 1 8

実施例 1 2 で使用した N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩に代えて、表 2 に示した重合禁止剤を所定量用いた以外は、実施例 1 2 に準じて還流を行い、その結果を表 2 にまとめて示した。

【 0 0 2 7 】

比較例 6 ~ 1 0

実施例 1 2 で使用した N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩に代えて

、表 2 に示した重合禁止剤を所定量用いた以外は、実施例 1 2 に準じて還流を行い、それらの結果を表 2 にまとめて示した。

【 0 0 2 8 】

【 発 明 の 効 果 】

以上の説明から明らかなように、本発明の方法によれば、従来の問題点を解決して、オキシシチレン誘導体をポリマー状物質がほとんど生成することなく、高い回収率で蒸留することが可能となる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 7 C 69/157 (2006.01) C 0 7 C 69/157
C 0 7 B 63/04 (2006.01) C 0 7 B 63/04

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

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 41/42
C07B 63/04
C07C 41/46
C07C 43/215
C07C 67/54
C07C 67/62
C07C 69/157