

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7661333号
(P7661333)

(45)発行日 令和7年4月14日(2025.4.14)

(24)登録日 令和7年4月4日(2025.4.4)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 C 39/12 (2006.01)

C 0 7 C 215/50 (2006.01)

C 0 7 C 69/21 (2006.01)

C 0 7 C 43/178(2006.01)

C 0 7 C 39/12

C 0 7 C 215/50

C 0 7 C 69/21

C 0 7 C 43/178

C C S P

請求項の数 3 (全26頁)

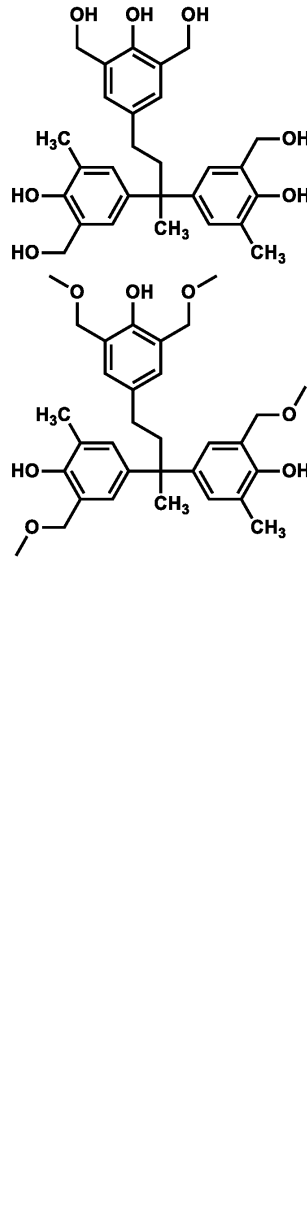
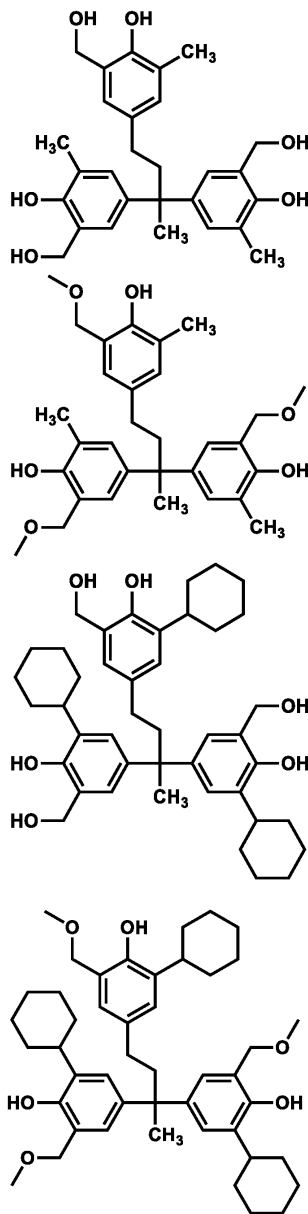
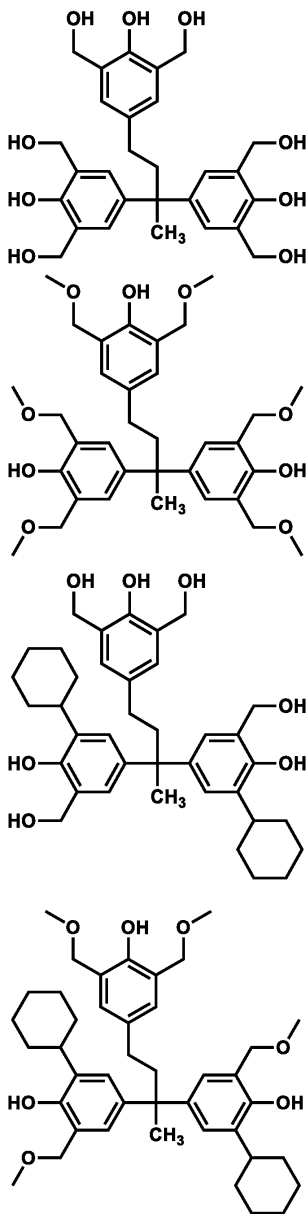
(21)出願番号	特願2022-533902(P2022-533902)	(73)特許権者	000243272
(86)(22)出願日	令和3年6月23日(2021.6.23)		本州化学工業株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/023706		東京都中央区日本橋3 - 3 - 9 メルク
(87)国際公開番号	WO2022/004506		ロスビル4階
(87)国際公開日	令和4年1月6日(2022.1.6)	(74)代理人	110004152
審査請求日	令和6年6月17日(2024.6.17)		弁理士法人お茶の水内外特許事務所
(31)優先権主張番号	特願2020-111918(P2020-111918)	(74)代理人	100162396
(32)優先日	令和2年6月29日(2020.6.29)		弁理士 山田 泰之
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74)代理人	100202430
			弁理士 太田 千香子
		(72)発明者	那須 陽人
			和歌山県和歌山市小雑賀2 - 5 - 115
			本州化学工業株式会社 総合研究所内
		(72)発明者	山根 健太郎
			和歌山県和歌山市小雑賀2 - 5 - 115
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 新規なトリスフェノール誘導体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項1】

下記化学構造式で表される化合物の何れかである、置換トリスフェノール化合物。

【化 1】



10

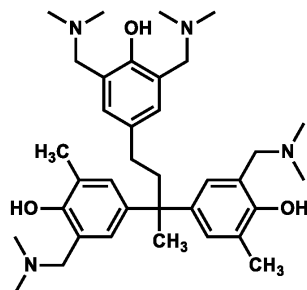
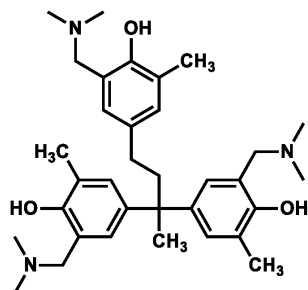
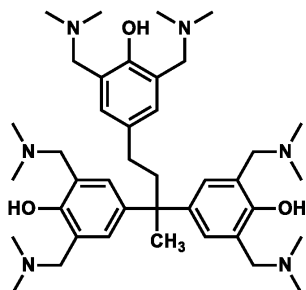
20

30

【請求項 2】

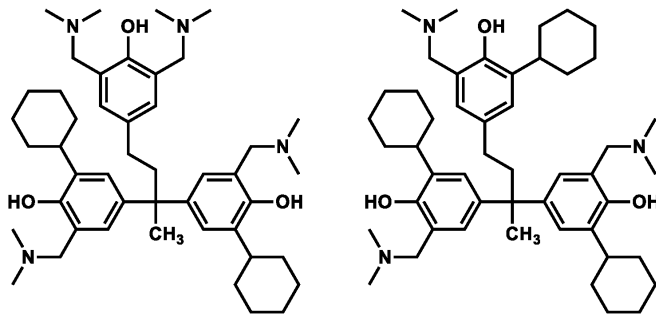
下記化学構造式で表される化合物の何れかである、置換トリスフェノール化合物。

【化 2】



40

50

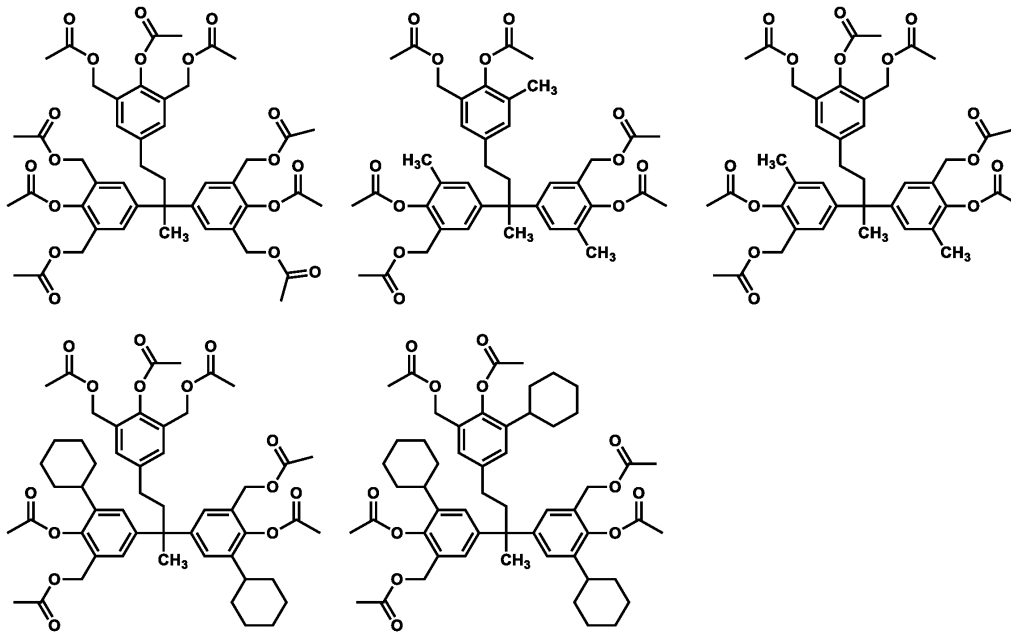


10

【請求項 3】

下記化学構造式で表される化合物の何れかである、置換トリスフェノール化合物。

【化 3】



20

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶媒に対する溶解性が良好で保存安定性に優れる、新規なトリスフェノール誘導体に関する。

【背景技術】

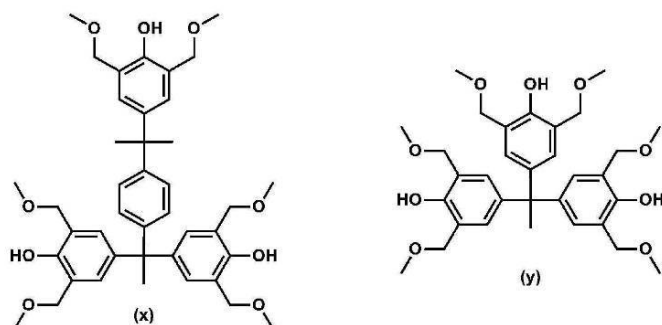
【0002】

従来から、感光性樹脂の膜物性を向上させるために、架橋剤としてフェノール系メチロール化合物やメトキシメチル化合物が使用されている。架橋剤は、架橋反応の効率が高く、膜物性が安定することから、分子あたりの架橋基数が多い化合物が好適とされており、例えば、少量で十分な硬膜性能を有するメトキシメチル基含有フェノール化合物として、下記化学構造で表される化合物群が報告されている（例えば、特許文献 1、2 等）。

40

50

【化 1】



10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開平07-017888号公報

【文献】特開2007-016214号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

フェノール系メチロール化合物やメトキシメチル化合物は室温よりも高い温度で保存をすると架橋が進行してしまうことから、冷蔵または冷凍保存することが好ましく、これらを用いた、感光性樹脂組成物（ワニス）やフォトレジスト、塗料等の溶液製品についても、貯蔵時の品質保管安定性の観点から冷蔵での保管が求められる一方、製造効率の観点から原料を予め溶液化して使用する場合がある。

20

発明者らは上記化学構造で表される化合物（x）や化合物（y）は、母骨格の対称性由来して結晶化しやすいという特徴を有するため、後述する実験例の通り、溶媒に対する溶解量が多くないという課題を認識した。また、室温において所望の高濃度溶液を調製できたとしても、当該溶液を冷蔵または冷凍保存すると結晶が析出してしまうため、冷蔵または冷凍保存する場合には、結晶が析出しない低濃度溶液しか調製できず、架橋剤として添加できる量が制限されるという課題も認識した。

30

本発明は、上述した事情を背景としてなされたものであって、溶媒に対する溶解性が良好で、冷蔵または冷凍保存時の保存安定性（溶解安定性）が高い、架橋剤として使用可能な新規な化合物の提供を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上述の課題解決のために鋭意検討した結果、従来公知（例えば、上記特許文献1、2）の化合物の母骨格に代えて、直鎖アルキレン基を含む母骨格、特にラズベリケトン（4-（ヒドロキシフェニル）-2-ブタノン）類の母骨格の柔軟性を導入することにより、結晶化が抑制され、かつ、溶媒に対する溶解性も向上することを見出し、本発明を完成した。この結晶化抑制及び溶媒に対する溶解性の向上は、上記母骨格を導入することにより、分子同士のスタッキングが起き難くなったことに起因するものと考えている。

40

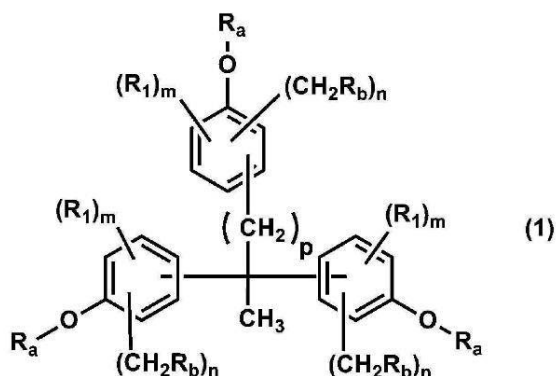
【0006】

本発明は以下の通りである。

1. 下記式（1）で表される置換トリスフェノール化合物。

50

【化 2】

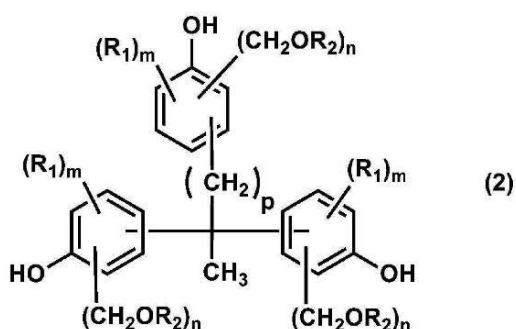


10

(式中、 R_1 は各々独立して炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、フェニル基を示し、 R_a は各々独立して水素原子、置換カルボニル基を示し、 R_b は各々独立して置換基を示し、 n は1～2の整数を示し、 m は0または1～3の整数を示し、 p は1～6の整数を示す。ただし $m+n$ は1～4の整数である。)

2. 下記式(2)で表される置換トリスフェノール化合物。

【化 3】



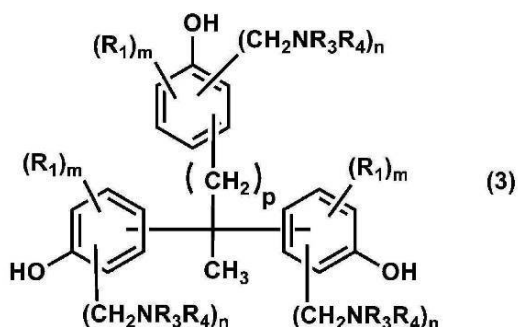
20

(式中、 R_1 は各々独立して炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、フェニル基を示し、 R_2 は各々独立して水素原子、炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基を示し、 n は1～2の整数を示し、 m は0または1～3の整数を示し、 p は1～6の整数を示す。ただし $m+n$ は1～4の整数である。)

30

3. 下記式(3)で表される置換トリスフェノール化合物。

【化 4】



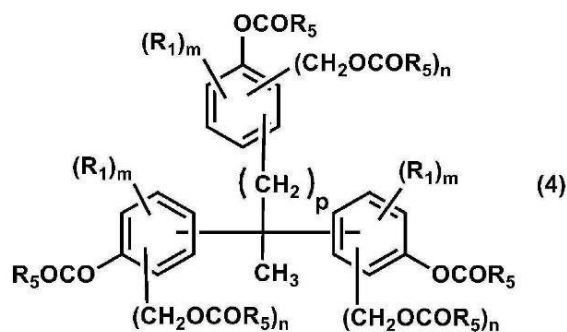
40

(式中、 R_1 は各々独立して炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、フェニル基を示し、 R_3 、 R_4 は各々独立して炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、炭素原子数6～8のアリール基を示し、 R_3 と R_4 は各々互いに結合して、全体として酸素原子若しくは硫黄原子を含有してもよい炭素原子数5～10の環状2級アミノ基を形成してもよく、 n は1～2の整数を示し、 m は0または1～3の整数を示し、 p は1～6の整数を示す。ただし $m+n$ は1～4の整数である。)

50

4. 下記式(4)で表される置換トリスフェノール化合物。

【化5】



10

(式中、 R_1 は各々独立して炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、フェニル基を示し、 R_5 は各々独立して炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、炭素原子数6～8のアリール基を示し、 n は1～2の整数を示し、 m は0または1～3の整数を示し、 p は1～6の整数を示す。ただし $m+n$ は1～4の整数である。)

【発明の効果】

【0007】

本発明の新規化合物は、溶媒に対する溶解性が良好で、冷蔵または冷凍保存時の保存安定性(溶解安定性)が高いという、優れた効果を発揮する。

20

また、本発明の新規化合物は、架橋剤として使用することにより、膜物性が向上した感光性樹脂を創出し得ることが期待されるため、有用である。

さらに、本発明の新規化合物は、エポキシ樹脂用硬化剤としても利用することができる。

【発明を実施するための形態】

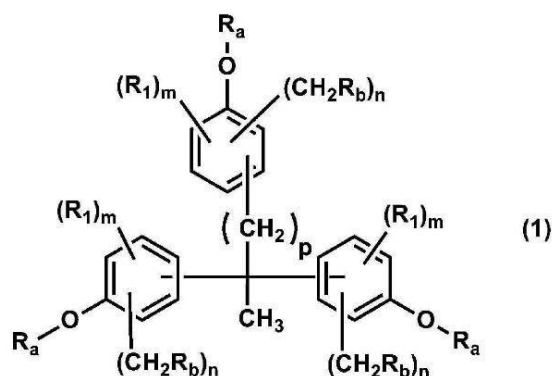
【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

<本発明化合物>

本発明の化合物は、下記式(1)で表される置換トリスフェノール化合物である。

【化6】



30

(式中、 R_1 は各々独立して炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、フェニル基を示し、 R_a は各々独立して水素原子、置換カルボニル基を示し、 R_b は各々独立して置換基を示し、 n は1～2の整数を示し、 m は0または1～3の整数を示し、 p は1～6の整数を示す。ただし $m+n$ は1～4の整数である。)

上記式(1)で表される置換トリスフェノール化合物のうち好適な化合物は、上記式(2)～(4)で表される置換トリスフェノール化合物である。すなわち、上記式(1)中の R_a は、好ましくは水素原子または $-COR_5$ 基(R_5 は炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、炭素原子数6～8のアリール基を示す。)であり、 R_b は、好ましくは $-OR_2$ 基(R_2 は水素原子、炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状また

40

50

は環状のアルキル基を示す。)、 $-NR_3R_4$ 基(R_3 、 R_4 は各々独立して炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、炭素原子数6～8のアリール基を示す。)、 $-OCOR_5$ 基(R_5 は炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、炭素原子数6～8のアリール基を示す。)の何れかである。

【0009】

上記式(1)～(4)中の R_1 は、各々独立して炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、フェニル基を示す。これらの中でも、炭素原子数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基が好ましく、炭素原子数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、シクロヘキシル基がより好ましく、メチル基またはシクロヘキシル基が特に好ましい。

10

上記式(1)～(4)中の m は、0または1～3の整数を示す。中でも、0、1または2が好ましく、0または1がより好ましい。 m が1の場合、ベンゼン環における R_1 の置換位置は、ヒドロキシ基または $-OCOR_5$ 基に対してオルソ位が好ましい。

上記式(1)～(4)中の p は、1～6の整数を示す。中でも、1～4の整数が好ましく、1または2がより好ましく、2が特に好ましい。

上記式(2)中の R_2 は、各々独立して水素原子、炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基を示す。これらの中でも、炭素原子数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。上記式(2)中のベンゼン環上の $-CH_2OR_2$ 基の置換位置は、ヒドロキシ基に対してオルソ位が好ましい。

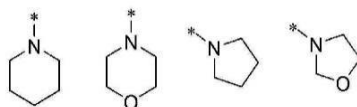
20

上記式(3)中の R_3 、 R_4 は、各々独立して炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、炭素原子数6～8のアリール基を示す。これらの中でも、炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基が好ましく、炭素原子数1～6の直鎖状または分岐鎖状アルキル基がより好ましく、炭素原子数1～4の直鎖状または分岐鎖状アルキル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

また、全体として酸素原子若しくは硫黄原子を含有してもよい炭素原子数5～10の環状2級アミノ基を形成する場合において、具体的には、例えば、下記式で表される環状2級アミノ基が挙げられ、これらが特に好ましい。

【化7】

30



(式中、*は結合基を意味する。)

上記式(3)中のベンゼン環上の $-CH_2NR_3R_4$ 基の置換位置は、ヒドロキシ基に対してオルソ位が好ましい。

上記式(4)中の R_5 は、各々独立して炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、炭素原子数6～8のアリール基を示す。これらの中でも、炭素原子数1～6の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、若しくは炭素原子数6～8のアリール基が好ましく、炭素原子数1～6の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、若しくはフェニル基がより好ましく、炭素原子数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

40

上記式(4)中のベンゼン環上の $-CH_2OCOR_5$ 基の置換位置は、 $-OCOR_5$ 基に対してオルソ位が好ましい。

【0010】

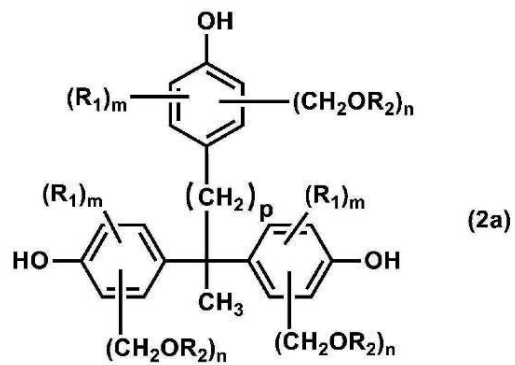
<式(2)で表される置換トリスフェノール化合物>

本発明の化合物である、上記式(2)で表される置換トリスフェノール化合物として、好適な化合物は、ヒドロキシ基がパラ位となる下記式(2a)で表される置換トリスフェノール化合物であり、さらに好適な化合物は、下記式(2a)中の「 p 」が2である下記

50

式(2b)で表される置換トリスフェノール化合物である。

【化8】

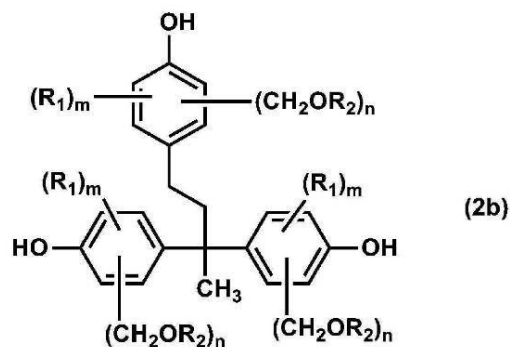


10

(式中、 R_1 、 R_2 、 m 、 n 、 p は、式(2)の定義と同じである。)

上記式(2a)中の R_1 、 R_2 、 m 、 n 、 p の具体例や好適例は、上記式(2)のものと
同じである。

【化9】



20

(式中、 R_1 、 R_2 、 m 、 n は、式(2)の定義と同じである。)

上記式(2b)中の R_1 、 R_2 、 m 、 n の具体例や好適例は、上記式(2)のものと
同じである。

30

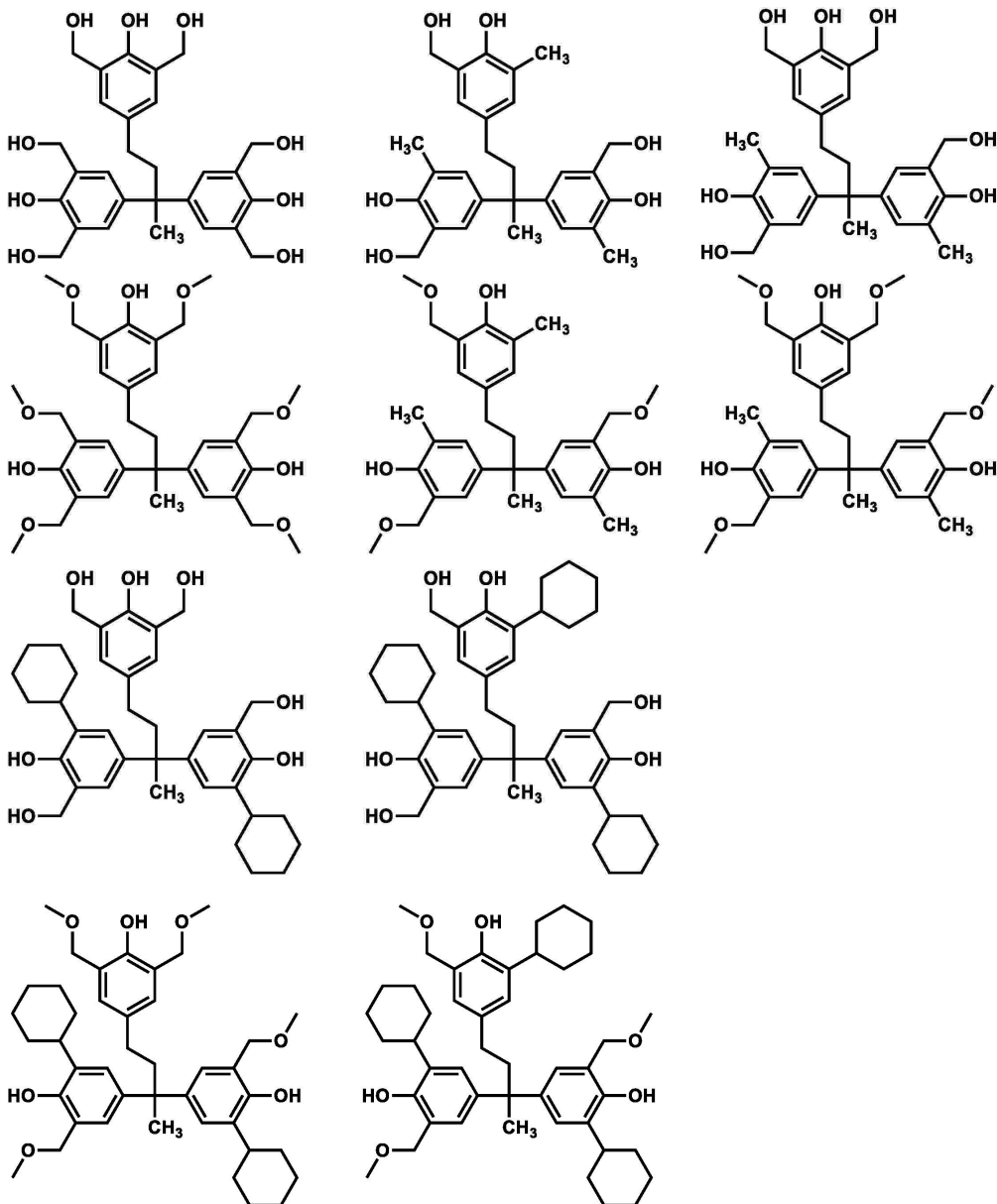
【0011】

さらに好適な化合物群である上記式(2b)で表される置換トリスフェノール化合物の
中でも、特に、下記化学構造式で表される化合物群が好ましい。

40

50

【化 1 0】



10

20

30

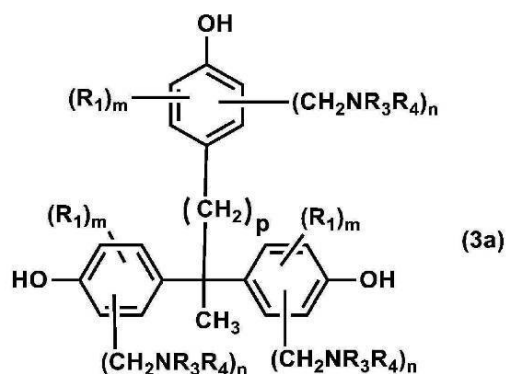
【 0 0 1 2】

< 式 (3) で表される置換トリスフェノール化合物 >

本発明の化合物である、上記式 (3) で表される置換トリスフェノール化合物として、好適な化合物は、ヒドロキシ基がパラ位となる下記式 (3 a) で表される置換トリスフェノール化合物であり、さらに好適な化合物は、下記式 (3 a) 中の「 p 」が 2 である下記式 (3 b) で表される置換トリスフェノール化合物である。

40

【化 1 1】

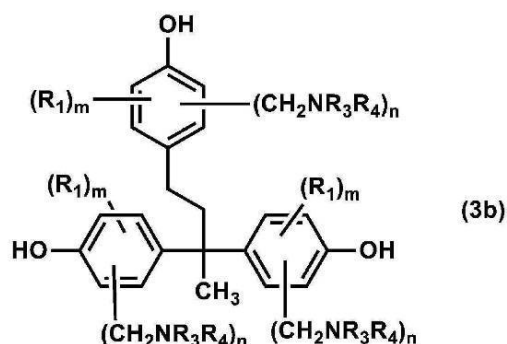


10

(式中、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 m 、 n 、 p は、式(3)の定義と同じである。)

上記式(3a)中の R_1 、 R_3 、 R_4 、 m 、 n 、 p の具体例や好適例は、上記式(3)のものと同じである。

【化 1 2】



20

(式中、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 m 、 n は、式(3)の定義と同じである。)

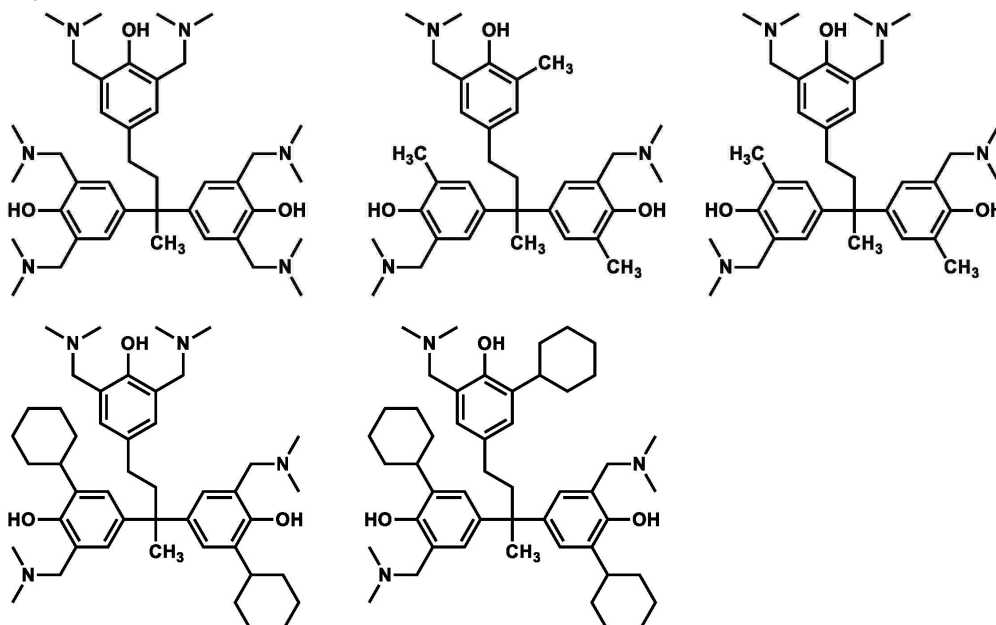
上記式(3b)中の R_1 、 R_3 、 R_4 、 m 、 n の具体例や好適例は、上記式(3)のものと同じである。

【0013】

30

さらに好適な化合物群である上記式(3b)で表される置換トリスフェノール化合物の中でも、特に、下記化学構造式で表される化合物群が好ましい。

【化 1 3】



40

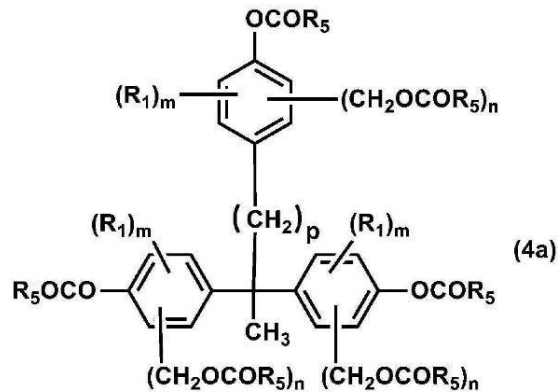
50

【 0 0 1 4 】

< 式 (4) で表される置換トリスフェノール化合物 >

本発明の化合物である、上記式 (4) で表される置換トリスフェノール化合物として、好適な化合物は、 $-OCOR_5$ 基がパラ位となる下記式 (4 a) で表される置換トリスフェノール化合物であり、さらに好適な化合物は、下記式 (4 a) 中の「 p 」が 2 である下記式 (4 b) で表される置換トリスフェノール化合物である。

【 化 1 4 】



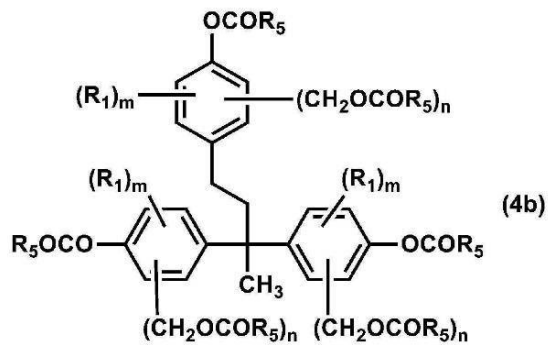
10

(式中、 R_1 、 R_5 、 m 、 n 、 p は、式 (4) の定義と同じである。)

20

上記式 (4 a) 中の R_1 、 R_5 、 m 、 n 、 p の具体例や好適例は、上記式 (4) のものと同じである。

【 化 1 5 】



30

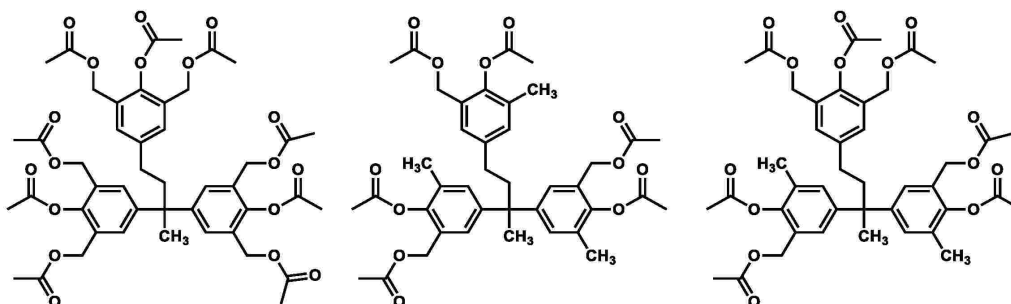
(式中、 R_1 、 R_5 、 m 、 n は、式 (4) の定義と同じである。)

上記式 (4 b) 中の R_1 、 R_5 、 m 、 n の具体例や好適例は、上記式 (4) のものと同じである。

【 0 0 1 5 】

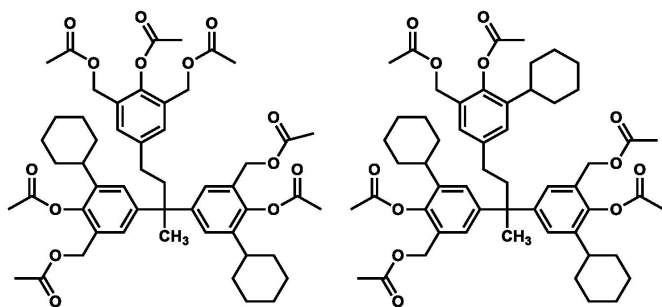
さらに好適な化合物群である上記式 (4 b) で表される置換トリスフェノール化合物の中でも、特に、下記化学構造式で表される化合物群が好ましい。

【 化 1 6 】



40

50



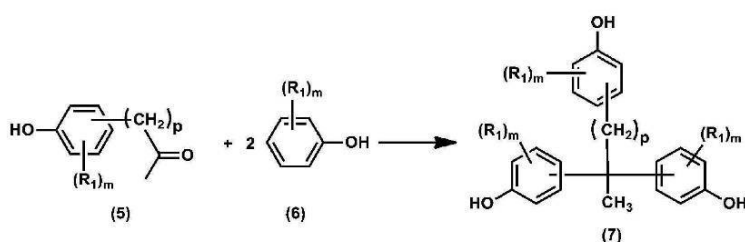
【 0 0 1 6 】

10

< 本発明化合物の製造方法 >

本発明化合物の原料 (7) は、下記反応式に示すとおり、ヒドロキシフェニル基を有するケトン類 (5) とフェノール類 (6) との縮合反応により製造される。この縮合反応は、公知の反応条件に従い行うことができる。

【 化 1 7 】



20

(式中の R_1 、 m 、 p は、式 (1) ~ (4) の定義と同じである。)

【 0 0 1 7 】

上記製造方法におけるヒドロキシフェニル基を有するケトン類 (5) としては、例えば、特開昭 5 1 - 3 2 5 3 2 号公報に記載される方法により製造することができ、具体的には、例えば、4 - (4 - ヒドロキシフェニル) ブタン - 2 - オン (C A S 登録番号 5 4 7 1 - 5 1 - 2)、4 - (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) ブタン - 2 - オン (C A S 登録番号 1 2 5 1 0 1 - 9 8 - 6)、4 - (4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ブタン - 2 - オン (C A S 登録番号 9 1 9 6 9 - 8 6 - 7)、4 - (4 - ヒドロキシ - 3 - イソプロピルフェニル) ブタン - 2 - オン (C A S 登録番号 9 6 7 1 3 - 3 4 - 7)、4 - (4 - ヒドロキシ - 3 - *t* - ブチルフェニル) ブタン - 2 - オン (C A S 登録番号 5 4 6 8 5 - 3 3 - 5)、4 - (4 - ヒドロキシ - 3 - シクロヘキシルフェニル) ブタン - 2 - オン (C A S 登録番号 6 0 5 6 1 - 2 4 - 2)、4 - (4 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルフェニル) ブタン - 2 - オン (C A S 登録番号 1 2 5 1 0 2 - 0 0 - 3)、4 - (4 - ヒドロキシ - 2, 3 - ジメチルフェニル) ブタン - 2 - オン (C A S 登録番号 1 2 5 1 0 2 - 0 1 - 4)、4 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) ブタン - 2 - オン (C A S 登録番号 9 1 3 7 4 - 5 8 - 2)、4 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジブチルフェニル) ブタン - 2 - オン (C A S 登録番号 5 0 8 2 - 7 2 - 4) 等が挙げられる。中でも、4 - (4 - ヒドロキシフェニル) ブタン - 2 - オンが特に好ましい。

30

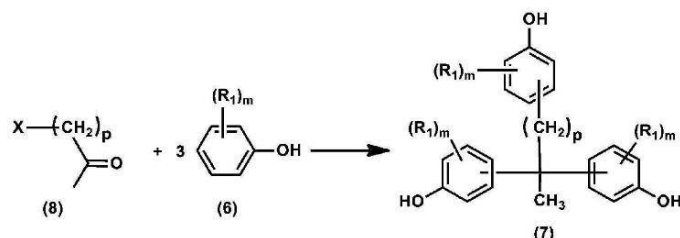
40

【 0 0 1 8 】

また、本発明化合物の原料 (7) は、下記反応式に示すとおり、ハロゲン化ケトン類 (8) とフェノール類 (6) との反応により製造することもできる。この反応は、公知の反応条件に従い行うことができる。

50

【化 1 8】



(式中の R_1 、 m 、 p は、式 (1) ~ (4) の定義と同じであり、 X はハロゲン原子を示す。)

10

【0019】

上記製造方法におけるハロゲン化ケトン類 (8) としては、具体的には、例えば、フルオロアセトン、クロロアセトン、ブromoアセトン、ヨードアセトン、4-フルオロ-2-ブタノン、4-クロロ-2-ブタノン、4-ブromo-2-ブタノン、4-ヨード-2-ブタノン、5-クロロ-2-ペンタノン、5-ブromo-2-ペンタノン、5-ヨード-2-ペンタノン、6-クロロ-2-ヘキサノン、6-ブromo-2-ヘキサノン、6-ヨード-2-ヘキサノン、7-クロロ-2-ペンタノン、7-ブromo-2-ペンタノン、7-ヨード-2-ペンタノン、8-クロロ-2-オクタノン、8-ブromo-2-オクタノン、8-ヨード-2-オクタノン等が挙げられる。

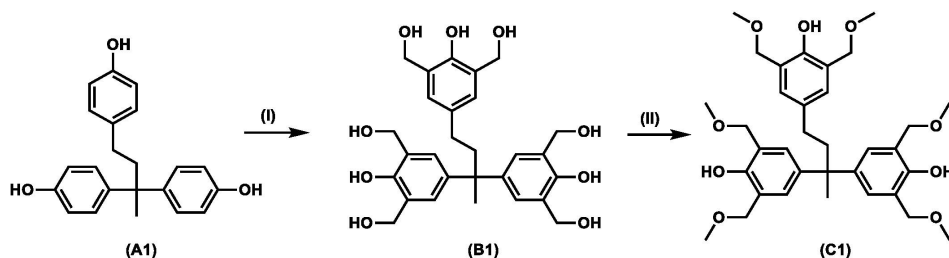
20

【0020】

< 製造方法 1 >

本発明化合物の製造方法 1 として、メチロール化合物を経由する方法を、下記に示す好適化合物の製造方法を例として具体的に説明する。下記反応式中の化合物を、以下「化合物 (A1)」、「化合物 (B1)」、「化合物 (C1)」という。

【化 1 9】



30

(工程 I)

最初の工程 (I) について、以下説明する。

化合物 (A1) を原料とし、塩基性触媒の存在下、水溶媒または水と有機溶媒との混合溶媒中において、化合物 (A1) 1 モルに対してホルムアルデヒド 6 ~ 12 モル、好ましくは 9 モルを反応させ、その後、得られた反応生成物を中和することによって得ることができる。上記製造方法において、ホルムアルデヒドとしては、市販の例えば 35% ホルマリン水溶液をそのまま利用できるほか、水存在下において、ホルムアルデヒドと同様に作用するパラホルムアルデヒドやトリオキサンも用いることができるが、ホルマリンを用いることが好ましい。

40

塩基性触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物や、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機強塩基が挙げられる。中でも、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物や、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機強塩基が好ましく、これらの塩基の 10 ~ 40 wt% の水溶液が好ましく用いられる。工程 (I) では、塩基性触媒は、原料である化合物 (A1) に対して、2.5 ~ 3.5 モル倍が好ましく、3 モル倍で用いることがより好ましい。

50

【 0 0 2 1 】

工程（Ⅰ）の反応は、通常、水溶媒か、水と有機溶媒との混合溶媒中で行なう。溶媒は、塩基性触媒のアルカリ水溶液が、原料である化合物（Ａ１）を部分的または完全に溶解し、反応混合物が攪拌可能であれば特にこれらの溶媒は必要がない。しかし、溶媒が必要である場合、通常、原料である化合物（Ａ１）に対して、重量比で１～５倍程度の範囲が好ましく、２～３倍程度の範囲がより好ましく用いられる。

上記有機溶媒としては、前記塩基性触媒と原料である化合物（Ａ１）との水溶媒混合液の溶解性を損なわない範囲において、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、カルビトール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、また、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等の水溶性の非プロトン性極性溶媒が用いられる。

工程（Ⅰ）の反応は、通常２０～５０の範囲、好ましくは２５～４０の範囲、より好ましくは３０～３５の範囲において、通常、１～７２時間、好ましくは４～１６時間程度にわたって行なわれる。反応の温度が２０より低いと反応進行が遅く、５０より高いときは、多量体の不純物など種々の望ましくない副生物が多量に生成するので好ましくない。

【 0 0 2 2 】

塩基性触媒の存在下、原料である化合物（Ａ１）とホルムアルデヒドとの反応終了後、得られた反応混合物から目的とする化合物（Ｂ１）を分離回収するためには、反応終了後、反応終了混合物に硫酸等の酸を加えて目的物のアルカリ塩及びアルカリ触媒を中和する。次いで水層を分離除去するために、必要に応じてトルエン、キシレンといった芳香族炭化水素等の水と分離可能な溶媒を加え、その後、水層を分離する。得られた油層を水洗した後、油層から溶媒やホルムアルデヒド等の低沸点化合物を留去して、目的とする化合物（Ｂ１）を得ることができる。

得られた化合物（Ｂ１）は、精製しても良いが、そのまま次の工程（Ⅱ）に使用することが好ましい。

【 0 0 2 3 】

（工程Ⅱ）

次の工程（Ⅱ）について、以下説明する。

上記工程（Ⅰ）により得られた化合物（Ｂ１）を原料として、これに、酸触媒の存在下に、メタノールを反応させることにより、目的物である化合物（Ｃ１）を得ることができる。ここで、メタノールに代えて炭素原子数２～４の飽和脂肪族アルコール、例えば、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール等を反応させて、化合物（Ｃ１）のメトキシメチル基を種々のアルコキシメチル基に変更することもできる。

上記酸触媒としては、濃硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、陽イオン交換樹脂（酸型）、シュウ酸等が好ましく用いられる。より好ましくは、濃硫酸等の無機の強酸である。また、酸触媒は、化合物（Ｂ１）に対して、通常、２０～４０重量％の範囲、好ましくは３０重量％で用いられる。酸触媒が２０重量％より少ないと反応進行が遅く、４０重量％を超えると反応が進みすぎて、不純物が多量に生成するため好ましくない。

上記メタノールは、通常、反応溶媒を兼ねて、化合物（Ｂ１）に対して過剰に用いられる。使用量は、特に限定されるものではないが、通常、化合物（Ｂ１）に対して、６～１２重量倍の範囲、好ましくは９重量倍で用いられる。

【 0 0 2 4 】

工程（Ⅱ）の反応温度は、通常４０～７０の範囲、好ましくは５０～６５の範囲、より好ましくは５５～６０の範囲である。反応の温度が４０より低いと多量体の生成が優先してしまうため好ましくなく、７０より高いときは、反応進行が速く多量体が多く生成してしまうため好ましくない。反応時間は、通常１～２４０時間程度であり、

10

20

30

40

50

好ましくは 5 ～ 100 時間程度である。

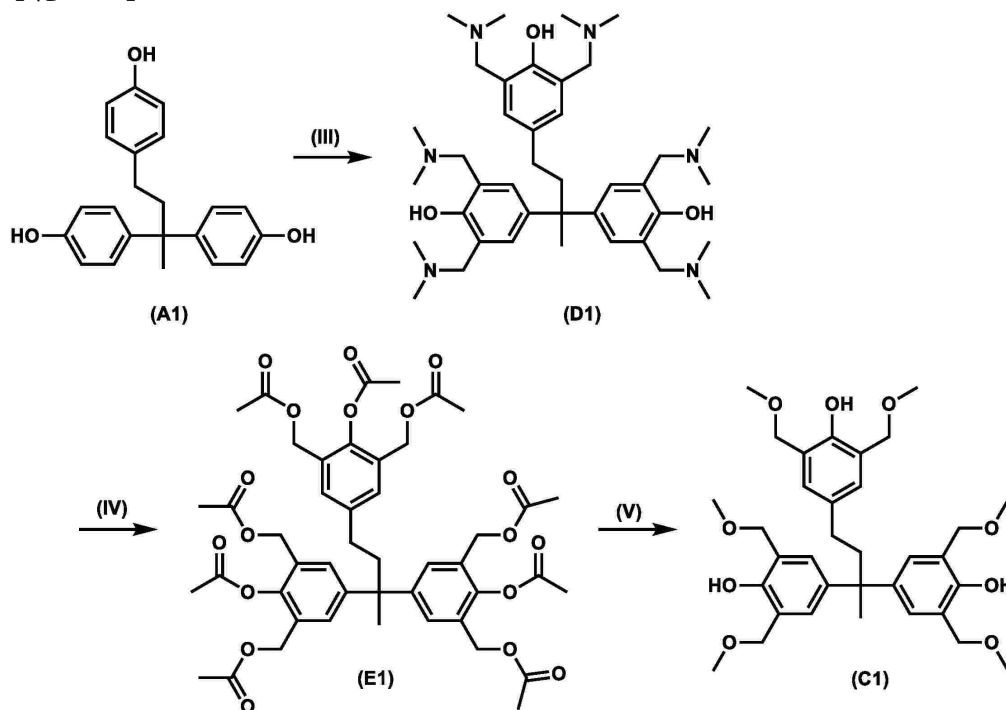
反応終了後、常法に従って、得られた反応混合物から目的物である化合物 (C1) を単離することができる。例えば、反応終了後、得られた反応混合物を水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリを用いて中和した後、反応溶剤を兼ねた過剰のメタノールを必要に応じて蒸留等によって除去した後、中和による生成塩を濾別し、目的物の粗製品を得ることができる。必要に応じて、この粗製品をトルエン、キシレンといった芳香族炭化水素等の溶媒に溶解させ、数回水洗したのち水層を分液して無機塩類を除去することができる。さらに精製が必要であれば、カラムクロマトグラフィーで分離、精製してもよい。

【0025】

< 製造方法 2 >

本発明化合物の製造方法 2 として、アミノメチル体とアセチル体を経由する方法を、下記に示す好適化合物の反応式を例に挙げて説明する。下記反応式中の化合物を、前述の「化合物 (A1)」、「化合物 (C1)」に加えて、「化合物 (D1)」、「化合物 (E1)」という。

【化 20】



【0026】

(工程 III)

最初の工程 (III) について、以下説明する。

工程 (III) は、化合物 (A1) を原料とし、これを溶媒中においてホルムアルデヒド及びジメチルアミンと反応させて、化合物 (D1) を得る工程である。この反応は、公知のマンニッヒ反応に準じた方法により容易に行うことができる。ホルムアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド水溶液またはパラホルムアルデヒドであってもよい。また、ジメチルアミンに代えて第 2 級アミン、例えば、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジイソプロピルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、オキサゾリジン等を使用すれば、化合物 (D1) のジメチルアミノ基を種々のアミノ基に変更することもできる。

この工程 (III) では、触媒として酢酸を添加すると反応進行が速くなり好ましいが、ジメチルアミンに対する酢酸の添加量が 1 モル倍を超えると、かえって反応進行が遅くなり好ましくない。

この工程 (III) において、原料である化合物 (A1) に対するホルムアルデヒドとジメチルアミンの使用量は、化学量論量以上が好ましい。具体的に、原料である化合物 (

A 1) に対するジメチルアミンの使用量は、6 ~ 12 モル倍の範囲が好ましく、8 ~ 10 モル倍の範囲がより好ましい。同様に原料である化合物 (A 1) に対するホルムアルデヒドの使用量は、6 ~ 12 モル倍の範囲が好ましく、8 ~ 10 モル倍の範囲がより好ましい。

反応に際しては反応溶媒を用いても、また用いなくてもよい。反応溶媒を用いる場合、反応溶媒としては、当該反応に公知の溶媒であれば特に制限はないが、具体的には、例えば、水、またはジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン溶媒、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル溶媒、アセトニトリル等のニトリル溶媒、N-メチルピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。このような溶媒は単独または2種以上混合して用いてもよい。

10

溶媒の使用量は、特に制限はないが、原料である化合物 (A 1) に対して、好ましくは0.5 ~ 20 重量倍の範囲、より好ましくは1 ~ 5 重量倍の範囲である。

【0027】

工程 (III) の反応温度は、好ましくは30 ~ 100 の範囲、より好ましくは60 ~ 90 の範囲、さら好ましくは75 ~ 80 の範囲であり、上記温度範囲において適宜、反応温度を選択すればよい。反応温度が30 より低いと、反応進行が遅く反応が完結しないし、100 より高い温度では、ジメチルアミンなどの原料が揮発してしまい好ましくない。

20

反応時間は、通常、0.5 ~ 24 時間、好ましくは1 ~ 10 時間程度である。

また工程 (III) においては、原料の添加順序に特に制限はない。例えば、原料である化合物 (A 1)、ジメチルアミン、ホルムアルデヒド水溶液、必要に応じて溶媒を同時添加してもよいし、原料である化合物 (A 1)、ジメチルアミンを添加したのち、これにホルムアルデヒド水溶液を滴下添加してもよい。

原料である化合物 (A 1) と、ホルムアルデヒド及びジメチルアミンとの工程 (III) 終了後、目的とする反応生成物である化合物 (D 1) は、公知の方法により得られた反応混合物から分離回収したものを、次工程 (V) の原料とすることができる。

例えば、反応終了後、反応終了混合物に必要なに応じてトルエン、キシレンといった芳香族炭化水素等の水と分離する溶媒を加え、その後、水層を分離する。得られた油層に水を加えて油層を水洗し、該油層から必要に応じて蒸留等により溶媒を除去することにより、得られる目的物を含む粗生成物をそのまま次工程の原料に使用してもよい。また、反応終了後の処理により得られた油層から、化合物 (D 1) を単離精製してもよい。

30

【0028】

(工程 V)

次の工程 (V) について、以下説明する。

工程 (V) は、上記工程 (III) により得られた化合物 (D 1) を原料として、化合物 (E 1) とする工程である。工程 (V) の反応は、化合物 (D 1) を無水酢酸と反応させる公知の方法に準じて、容易に行うことができる。ここで、無水酢酸に代えてカルボン酸無水物、例えば、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水安息香酸等を反応させて、化合物 (E 1) のアセチル基を種々のアシルオキシ基に変更することもできる。

40

工程 (V) において、化合物 (D 1) に対する無水酢酸の使用量は、化学量論量以上が好ましく、具体的には、9 ~ 15 モル倍の範囲が好ましく、12 モル倍がより好ましい。

反応に際して無水酢酸が溶媒ともなるので、他の溶媒は特に用いる必要はないが、反応操作上の必要に応じてトルエン、キシレン等の非水系溶媒を用いてもよい。反応温度は、80 ~ 130 の範囲が好ましく、100 ~ 130 の範囲がより好ましく、120 ~ 125 の範囲が特に好ましい。反応温度が80 より低い、または、130 より高いと、不純物が多く生成し好ましくない。反応時間は、通常0.5 ~ 40 時間程度であり、好ましくは5 ~ 20 時間程度である。

反応終了後、得られた反応終了混合物から、目的とする化合物 (E 1) を、公知の方法

50

により分離回収することができ、次工程（V）の原料として用いることができる。例えば、反応終了後、反応終了混合物から未反応の無水酢酸、必要に応じて添加した溶媒等を留出させて、目的物を含む粗生成物を得、これをそのまま次工程（V）の原料として用いてもよく、また、得られた粗生成物を単離精製して、化合物（E1）を得てもよい。

【0029】

（工程V）

次の工程（V）について、以下説明する。

工程（V）は、上記工程（IV）で得られた化合物（E1）を、触媒の存在下に、メタノールと反応させて、目的物である化合物（C1）を得る工程である。ここで、メタノールに代えて炭素原子数2～4の飽和脂肪族アルコール、例えば、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール等を反応させて、化合物（C1）のメトキシメチル基を種々のアルコキシメチル基に変更することもできる。

10

工程（V）におけるメタノールの使用量は、化合物（E1）に対し、化学量論量以上のモル比が好ましく、通常、反応溶媒を兼ねて、化合物（E1）に対して過剰に用いられる。使用量は、化学量論量以上であれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、6～12重量倍の範囲であり、7重量倍が好ましい。

工程（V）において用いられる触媒としては、具体的には、例えば、硫酸、p-トルエンスルホン酸等の酸触媒、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ナトリウムメチラート等のアルカリ触媒、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のカルボン酸塩が挙げられる。好ましくは酸触媒である。触媒の使用量は、触媒の種類により適切な量は異なるが、例えば、硫酸の場合は、化合物（E1）に対し、好ましくは1～20モル%の範囲、より好ましくは10モル%である。この触媒の使用量が20モル%を超えると、反応が進みすぎて不純物が多く生成するため好ましくない。

20

反応に際して炭素原子数1～4の飽和脂肪族アルコールが溶媒ともなるので、通常、他の溶媒は特に用いる必要はないが、反応操作上の必要に応じてトルエン、キシレン等の非水系溶媒を用いてもよい。

反応温度は、40～70の範囲が好ましく、50～65の範囲がより好ましく、55～60の範囲が特に好ましい。反応温度が40より低いと、多量体の生成が優先してしまうため好ましくなく、70より高いと、反応進行が速く多量体が多く生成するため好ましくない。反応時間は、通常1～240時間程度であり、好ましくは5～100時間程度である。

30

また、工程（V）においては、原料の添加順序に特に制限はない。例えば、化合物（E1）、メタノール、触媒を同時添加してもよいし、メタノール、触媒を混合した後、これに化合物（E1）を添加してもよい。

【0030】

工程（V）終了後、目的物である化合物（C1）は、常法に従って、得られた反応終了混合物から分離精製し、粗製品あるいは高純度品として単離することができる。例えば、反応終了後、酸触媒を使用した場合であれば、反応終了混合物にアルカリを加えて中和し、必要に応じて過剰のメタノール等を留出させた後、水と分離する溶媒を加えて水洗し、必要に応じて蒸留等により溶媒を除去することにより目的物を粗製品として得ることができる。また、粗製品を、さらにカラムクロマトグラフィー等により精製することにより、高純度な化合物（C1）を得ることができる。

40

【0031】

本発明の化合物である、上記式（2）で表される置換トリスフェノール化合物、中でも特に、上記式（2b）で表される置換トリスフェノール化合物は、感光性樹脂の架橋剤として有用な化合物群である。また、本発明の化合物である、上記式（3）で表される置換トリスフェノール化合物は、上記式（2）で表される置換トリスフェノール化合物を製造する上で、重要な中間体である。さらに、本発明の化合物である、上記式（4）で表される置換トリスフェノール化合物は、上記式（2）で表される置換トリスフェノール化合物を製造する上で、重要な中間体であり、中でも特に、上記式（4b）で表される置換トリ

50

スフェノール化合物は、エポキシ樹脂用硬化剤としても有用な化合物群である。

【実施例】

【0032】

以下、本発明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に限定されるものではない。

分析方法は以下の通りである。

<分析装置と分析条件>

(1) 化合物(B1)、化合物(B2)の分析条件

測定装置：Shimadzu HPLC LC-20シリーズ(株式会社島津製作所製)

ポンプ：LC-20AT

カラムオープン：CTO-20A

検出器：SPD-20A(HPLC)、セル長1cm

カラム：Shim-pack CLC-ODS(カラム6.0×150mm、粒子径5
μm、株式会社島津ジーエルシー製)

オープン温度：50

流量：1.0ml/min

移動相：(i) 0.2vol%酢酸水、(ii) MeOH

グラジエント条件：(i) 体積%(分析開始からの時間)

30%(0min)→82.5%(30min)→100%(35min)→100%

(45min)

検出波長：280nm

試料濃度：50mg/50ml

試料注入量：20μl

(2) 化合物(C1)、化合物(C2)、化合物(E1)、化合物(E2)の分析条件

測定装置：Shimadzu HPLC LC-20シリーズ(株式会社島津製作所製)

ポンプ：LC-20AT

カラムオープン：CTO-20A

検出器：SPD-20A(HPLC)、セル長1cm

カラム：Shim-pack CLC-ODS(カラム6.0×150mm、粒子径5
μm、株式会社島津ジーエルシー製)

オープン温度：50

流量：1.0ml/min

移動相：(i) 0.2vol%酢酸水、(ii) MeOH

グラジエント条件：(i) 体積%(分析開始からの時間)

50%(0min)→100%(30min)→100%(45min)

検出波長：280nm

試料濃度：50mg/50ml

試料注入量：20μl

【0033】

(3) 化合物(D1)、化合物(D2)の分析条件

測定装置：Shimadzu HPLC LC-20シリーズ(株式会社島津製作所製)

ポンプ：LC-20AT

カラムオープン：CTO-20A

検出器：SPD-20A(HPLC)、セル長1cm

カラム：Shim-pack CLC-ODS(カラム6.0×150mm、粒子径5
μm、株式会社島津ジーエルシー製)

オープン温度：50

流量：1.0ml/min

移動相：(i) 0.1vol%リン酸水、(ii) MeOH

グラジエント条件：(i) 体積%(分析開始からの時間)

5 % (0 m i n) → 1 0 0 % (3 0 m i n) → 1 0 0 % (4 5 m i n)
 検出波長：2 8 0 n m
 試料濃度：5 0 m g / 5 0 m l
 試料注入量：2 0 μ l
 (4) 溶解度測定、比較化合物 (x)、(y) 分析条件
 測定装置：S h i m a d z u U F L C L C - 2 0 シリーズ (株式会社島津製作所製)
 ポンプ：L C - 2 0 A D
 カラムオープン：C T O - 2 0 A
 検出器：S P D - 2 0 A (U F L C)、セル長 5 m m
 カラム：H A L O - C 1 8 (カラム 3 . 0 × 7 5 m m、粒子径 2 . 7 μ m、a d v a n
 c e d m a t e r i a l s t e c h n o l o g y 社製)
 オープン温度：5 0
 流量：0 . 7 m l / m i n
 移動相：(i) 0 . 2 v o l % 酢酸水、(i i) M e O H
 グラジエント条件：(i) 体積 % (分析開始からの時間)
 5 0 % (0 m i n) → 1 0 0 % (7 . 5 m i n) → 1 0 0 % (1 0 m i n)
 検出波長：2 8 0 n m
 試料濃度：化合物 (x) 5 0 m g / 5 0 m l、化合物 (y) 1 2 0 m g / 5 0 m l
 試料注入量：5 μ l

10

【 0 0 3 4 】

20

< 実施例 1 : 化合物 (B 1) の合成 : 工程 (I) >

工程 (I) : 温度計、攪拌機、滴下ロート、冷却器を備えた 2 L の 4 つ口フラスコに、化合物 (A 1) を 8 0 . 0 g (0 . 2 4 m o l)、1 5 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 9 1 . 4 g (0 . 7 2 m o l) を仕込み、3 5 % ホルマリン 1 8 4 . 6 g (2 . 1 5 m o l) を 2 5 ~ 3 0 に保ちながら 1 時間かけて滴下し、2 5 ~ 3 0 で 1 1 時間攪拌を行った。反応液中の化合物 (B 1) は 8 5 % (H P L C 面積 %) であった。反応液を、メチルエチルケトン及びトルエンとの混合溶媒中に添加し、ここに希硫酸を滴下し攪拌することで中和を行った。その後、水層を分離し、得られた油層に蒸留水を加えて攪拌し、水洗を行い、水層を分離除去した。さらに、得られた油層を、同様の水洗操作を 2 回を行い、得られた油層を減圧下に濃縮して溶媒を留去させ、化合物 (B 1) 1 2 3 . 1 g を取得した。得られた化合物 (B 1) を分取 H P L C で精製し、純度 9 8 . 6 % (H P L C 面積 %) の化合物 (B 1) を得た。

30

分析結果を以下に示す。

化合物 (B 1) の分子量 (液体クロマトグラフィー質量分析法 / 大気圧化学イオン化法) : 5 1 3 . 2 (M - H) ⁻

¹ H - N M R (4 0 0 M H z、M e t h a n o l - d ₄ / T M S) : δ 1 . 6 5 (s , 3 H) , 2 . 2 7 - 2 . 3 4 (m , 4 H) , 4 . 6 5 (s , 1 2 H) , 4 . 8 9 (b r . s , 9 H) , 6 . 8 7 (s , 2 H) , 7 . 0 3 (s , 4 H) .

【 0 0 3 5 】

< 実施例 2 : 化合物 (C 1) の合成 : 工程 (I) → 工程 (I I) >

40

工程 (I) : 温度計、攪拌機、滴下ロート、冷却器を備えた 2 L の 4 つ口フラスコに化合物 (A 1) を 8 0 . 0 g (0 . 2 4 m o l)、1 5 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 9 1 . 4 g (0 . 7 2 m o l) を仕込み、3 5 % ホルマリン 1 8 4 . 6 g (2 . 1 5 m o l) を 2 5 ~ 3 0 に保ちながら 1 時間かけて滴下し、2 5 ~ 3 0 で攪拌を 1 1 時間行った。反応液中の化合物 (B 1) は 8 5 % (H P L C 面積 %) であった。反応液を、メチルエチルケトン及びトルエンの混合溶媒中に添加し、ここに希硫酸を滴下し攪拌することで中和を行った。その後、水層を分離し、得られた油層に蒸留水を加えて攪拌し、水洗を行い、水層を分離除去した。さらに、得られた油層を、同様の水洗操作を 2 回を行い、得られた油層を減圧下に濃縮して溶媒を留去した。

工程 (I I) : 得られた濃縮物にメタノールを加えて溶媒を留去させ、メタノールを 1

50

107.9 g、98%硫酸を36.9 g添加し、内温58~60℃まで昇温し、16時間撹拌した。反応液中の化合物(C1)は74.5%(HPLC面積%)であった。次いで得られた反応終了液に16%水酸化ナトリウム水溶液、75%リン酸を添加し、メタノール等を蒸留除去したのち、トルエンと水を添加し、撹拌後に水層を分離する操作を行い、減圧蒸留によりトルエンを留去させ、純度74.4%(HPLC面積%)の化合物(C1)を得た。

【0036】

<実施例3：化合物(D1)の合成：工程(III)>

工程(III)：温度計、撹拌機、滴下ロート、冷却器を備えた3Lの4つ口フラスコに化合物(A1)を250 g (0.75 mol)、2-プロパノールを250.1 g、35%ホルマリンを513.4 g (5.98 mol)添加し、液中に50%ジメチルアミン水溶液を537.7 g (5.96 mol)を仕込み、内温を80~85℃に保ちながら3時間撹拌した。反応液中の化合物(D1)は96%(HPLC面積%)であった。

次いで得られた反応終了液を蒸留し、得られた蒸留残液にトルエンを添加して、油層の水洗操作を2回行った後、ディーンスターク管を接続し還流操作を行い、系内から水を除去した。その後減圧蒸留によりトルエンを留去させ、純度95.0%(HPLC面積%)の化合物(D1)を得た。

分析結果を以下に示す。

分子量(液体クロマトグラフィー質量分析法/大気圧化学イオン化法)：675.5 (M-H)⁻

¹H-NMR(400 MHz, Methanol-d₄/TMS): δ 1.62 (s, 3H), 2.22 (s, 24H), 2.27-2.31 (m, 16H), 3.51 (s, 4H), 3.52 (s, 8H), 4.93 (br.s, 3H), 6.76 (s, 2H), 6.91 (s, 4H).

【0037】

<実施例4：化合物(E1)の合成：工程(III)→工程(IV)>

工程(III)：温度計、撹拌機、滴下ロート、冷却器を備えた3Lの4つ口フラスコに化合物(A1)を250 g (0.75 mol)、2-プロパノールを250.1 g、35%ホルマリンを513.4 g (5.98 mol)添加し、液中に50%ジメチルアミン水溶液を537.7 g (5.96 mol)を仕込み、内温を80~85℃に保ちながら3時間撹拌した。反応液中の化合物(D1)は96%(HPLC面積%)であった。

次いで得られた反応終了液を蒸留し、得られた蒸留残液にトルエンを添加して、油層の水洗操作を2回行った後、ディーンスターク管を接続し還流操作を行い、系内から水を除去した。

工程(IV)：その後内温を78℃まで冷却し、無水酢酸918.0 g (12.0 mol)を2時間かけて添加した。添加終了後、内温を120~125℃に保ちながら3時間撹拌した。反応液中の化合物(E1)は92%(HPLC面積%)であった。次いで得られた反応終了液を減圧蒸留により未反応の無水酢酸等を留出させ、純度92.9%(HPLC面積%)の化合物(E1)を得た。

分析結果を以下に示す。

分子量(液体クロマトグラフィー質量分析法/大気圧化学イオン化法)：915.3 (M+Na)⁺

¹H-NMR(400 MHz, Methanol-d₄/TMS): δ 1.75 (s, H), 1.97 (s, 12H), 2.00 (s, 6H), 2.28 (s, 3H), 2.30 (s, 6H), 2.39-2.48 (m, 4H), 5.00 (s, 4H), 5.01 (s, 8H), 7.22 (s, 2H), 7.34 (s, 4H).

【0038】

<実施例5：化合物(C1)の合成：工程(III)→工程(IV)→工程(V)>

工程(III)：温度計、撹拌機、滴下ロート、冷却器を備えた3Lの4つ口フラスコに化合物(A1)を250 g (0.75 mol)、2-プロパノールを250.1 g、3

5 %ホルマリンを513.4 g (5.98 mol) 添加し、液中に50 %ジメチルアミン水溶液を537.7 g (5.96 mol) を仕込み、内温を80 ~ 85 に保ちながら3時間撹拌した。反応液中の化合物(D1)は96 % (HPLC面積%)であった。

次いで得られた反応終了液を蒸留し、得られた蒸留残液にトルエンを添加して、油層の水洗操作を2回行った後、ディーンスターク管を接続し還流操作を行い、系内から水を除去した。

工程(IV)：その後内温を78 まで冷却し、無水酢酸918.0 g (12.0 mol) を2時間かけて添加した。その後内温を120 ~ 125 に保ちながら3時間撹拌した。反応液中の化合物(E1)は92 % (HPLC面積%)であった。

工程(V)：次いで得られた反応終了液を減圧蒸留により未反応の無水酢酸等を留出させたのち冷却、50 付近でメタノールを4,687.7 g、パラトルエンスルホン酸1水和物を14.3 g (0.075 mol) 仕込み、内温を59 ~ 60 に保ちながら、11時間撹拌した。反応液中の化合物(C1)は98.0 % (HPLC面積%)であった。

次いで得られた反応終了液に16 %水酸化ナトリウム、75 %リン酸を添加し、メタノール等を蒸留除去したのち、トルエンと水を添加し、撹拌後に水層を分離する操作を行った。その後、減圧蒸留によりトルエンを留去、レジスト溶剤として汎用される乳酸エチルを添加して再蒸留し、再度乳酸エチルを添加して固形分濃度を42.9 % (乳酸エチルをHPLC絶対検量線で定量し算出) に調整し、これを用いて収率を算出した。純度97.5 % (HPLC面積%)、収率は95 mol % (対化合物(A1)) で油状の化合物(C1) が得られた。

分析結果を以下に示す。

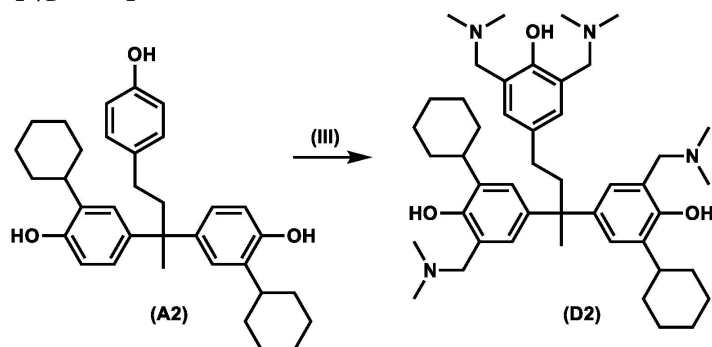
分子量 (液体クロマトグラフィー質量分析法 / 大気圧化学イオン化法) : 597.3 (M - H)⁻

¹H - NMR (400 MHz, Methanol - d₄ / TMS) : δ 1.62 (s, 3H), 2.27 (br.s, 4H), 3.34 (s, 12H), 3.37 (s, 6H), 4.48 (s, 4H), 4.49 (s, 8H), 4.88 (br.s, 3H), 6.88 (s, 2H), 7.04 (s, 4H).

【0039】

<実施例6：化合物(D2)の合成：工程(III)>

【化21】



工程(III)：温度計、撹拌機、滴下ロート、冷却器を備えた500 mLの4つ口フラスコに上記化合物(A2)30 g (0.06 mol)、2-プロパノール30.0 g、35 %ホルマリン39.8 g (0.46 mol) 添加し、液中に50 %ジメチルアミン40.1 g (0.44 mol) を仕込み、内温を80 ~ 85 に保ちながら13.5時間撹拌した。反応液中の化合物(D2)は97.1 % (HPLC面積%)であった。

次いで得られた反応終了液を蒸留し、得られた蒸留残渣にトルエンを添加して、油層の水洗操作を2回行った後、ディーンスターク管を接続し還流操作を行い、系内から水を除去した。その後減圧蒸留によりトルエンを留去させ、純度98.6 % (HPLC面積%)の化合物(D2)を得た。

分析結果を以下に示す。

10

20

30

40

50

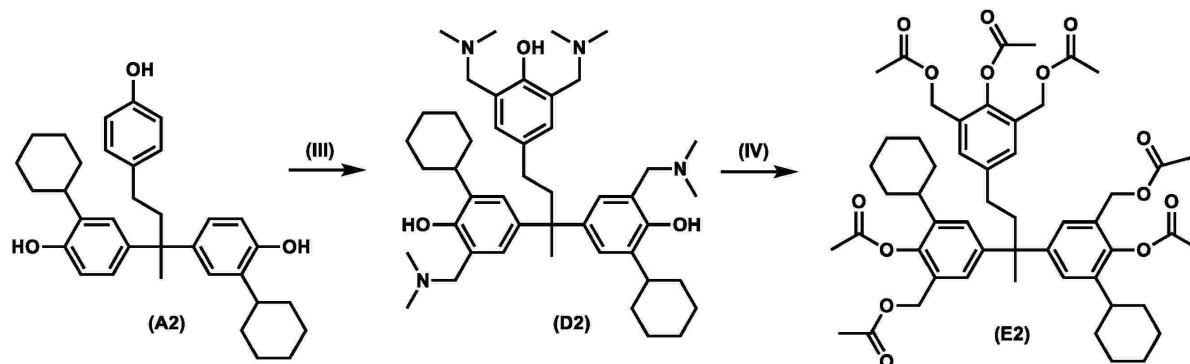
分子量（液体クロマトグラフィー質量分析法／大気圧化学イオン化法）：727.6 (M + H)⁺

¹H-NMR (400 MHz, Methanol-d₄/TMS) : δ 1.21 - 1.48 (m, 10H), 1.60 (s, 3H), 1.73 - 1.82 (m, 10H), 2.24 - 2.32 (m, 28H), 2.93 (t, 2H), 3.57 (d, 8H), 4.90 (br. s, 3H), 6.74 - 6.86 (m, 6H).

【0040】

<実施例7：化合物(E2)の合成：工程(III)→工程(IV)>

【化22】



10

工程(III)：温度計、攪拌機、滴下ロート、冷却器を備えた500mLの4つ口フラスコに上記化合物(A2)30g(0.06mol)、2-プロパノール30.0g、35%ホルマリン39.8g(0.46mol)添加し、液中に50%ジメチルアミン40.1g(0.44mol)を仕込み、内温を80～85に保ちながら13.5時間攪拌した。反応液中の化合物(D2)は97.1%(HPLC面積%)であった。

20

次いで得られた反応終了液を蒸留し、得られた蒸留残渣にトルエンを添加して、油層の水洗操作を2回行った後、ディーンスターク管を接続し還流操作を行い、系内から水を除去した。

工程(IV)：その後内温を80まで冷却し、無水酢酸74.2g(0.73mol)を2時間かけて添加した。添加終了後、内温を120～125に保ちながら18.5時間攪拌した。反応液中の化合物(E2)は90.7%(HPLC面積%)であった。次いで得られた反応終了液を減圧蒸留により未反応の無水酢酸等を留出させ、純度90.6%(HPLC面積%)の化合物(E2)を得た。

30

分析結果を以下に示す。

分子量（液体クロマトグラフィー質量分析法／大気圧化学イオン化法）：913.5 (M + H)⁺

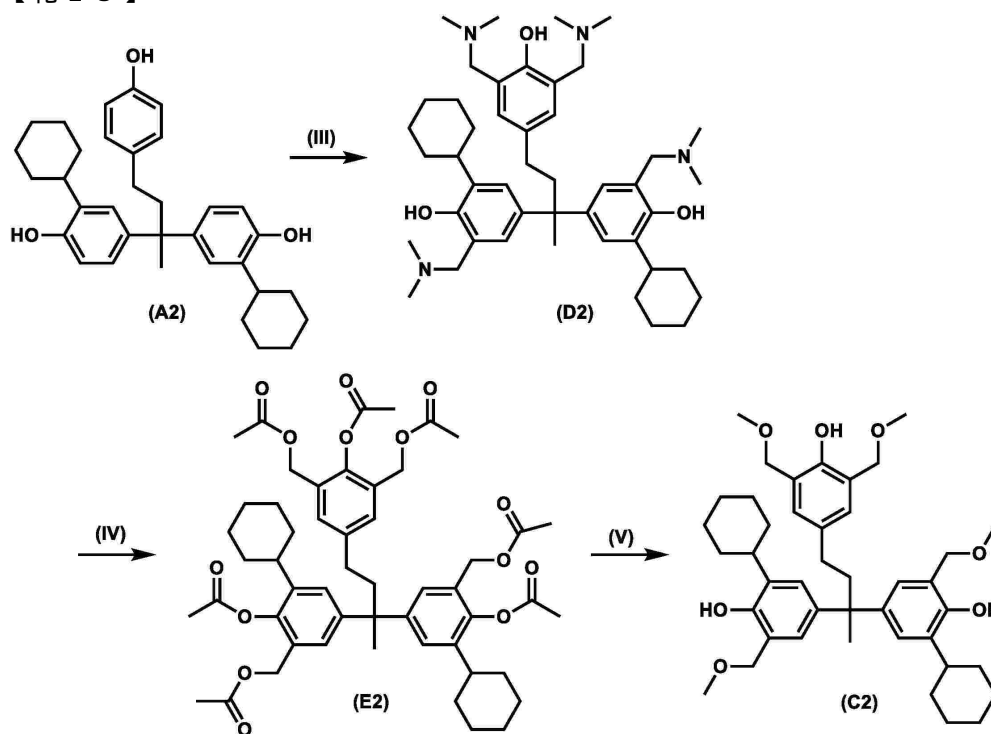
¹H-NMR (400 MHz, Methanol-d₄/TMS) : δ 1.23 - 1.43 (m, 10H), 1.72 - 1.85 (m, 13H), 2.02 (d, 12H), 2.34 (d, 9H), 2.45 (s, 4H), 2.54 (t, 2H), 5.03 (d, 8H), 7.15 - 7.23 (m, 6H).

【0041】

<実施例8：化合物(C2)の合成：工程(III)→工程(IV)→工程(V)>

40

【化 2 3】



10

20

工程（ⅢⅢ）：温度計、攪拌機、滴下ロート、冷却器を備えた500mLの4つ口フラスコに上記化合物（A2）30g（0.06mol）、2-プロパノール30.0g、35%ホルマリン39.8g（0.46mol）添加し、液中に50%ジメチルアミン40.1g（0.44mol）を仕込み、内温を80～85℃に保ちながら13.5時間攪拌した。反応液中の化合物（D2）は97%（HPLC面積%）であった。

次いで得られた反応終了液を蒸留し、得られた蒸留残渣にトルエンを添加して、油層の水洗操作を2回行った後、ディーンスターク管を接続し還流操作を行い、系内から水を除去した。

工程（ⅣⅣ）：その後内温を80℃まで冷却し、無水酢酸74.2g（0.73mol）を2時間かけて添加した。添加終了後、内温を120～125℃に保ちながら18.5時間攪拌した。反応液中の化合物（E2）は90.7%（HPLC面積%）であった。

工程（ⅤⅤ）：次いで得られた反応終了液を減圧蒸留により未反応の無水酢酸等を留出させたのち冷却、50℃付近でメタノールを246.1g、パラトルエンスルホン酸1水和物1.0g（0.005mol）を仕込み、内温を60℃に保ちながら、10時間攪拌した。反応液中の化合物（C2）は95.9%（HPLC面積%）であった。

次いで得られた反応終了液に16%水酸化ナトリウム、75%リン酸を添加し、メタノール等を蒸留除去したのち、酢酸ブチルと水を添加し、攪拌後に水層を分離する操作を行った。その後、減圧蒸留により酢酸ブチルを留去し、純度97.1%（HPLC面積%）である油状の化合物（C2）を得た。収率は83.8mol%（対化合物（A2））であった。

分析結果を以下に示す。

分子量（液体クロマトグラフィー質量分析法／大気圧化学イオン化法）：673.5（M-H）⁻

¹H-NMR（400MHz，Methanol-d₄/TMS）：δ1.22-1.45（m，10H），1.62（s，3H），1.71-1.80（m，10H），2.27（s，4H），2.95（t，2H），3.38（d，12H），4.52（d，8H），4.90（br.s，3H），6.90-6.96（m，6H）。

【0042】

<評価試験1：30℃での溶解度>

30

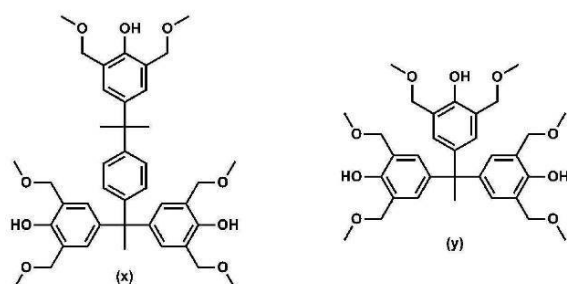
40

50

実施例で得られた化合物（Ｃ１）及び化合物（Ｃ２）と、同じく６官能基を有する架橋剤として報告された下記２化合物について、レジスト溶剤として汎用される乳酸エチルに対する３０℃における溶解度を測定した。なお、下記化合物を、「比較化合物（ｘ）」、「比較化合物（ｙ）」という。

比較化合物（ｘ）と比較化合物（ｙ）は、上記特許文献２の合成例３、４に記載された合成方法を参考に、合成したものを使用した。

【化２４】



10

【００４３】

（評価方法）

１００ｍｌ試験管に十字攪拌子と乳酸エチル１０ｇを添加し、比較化合物（ｘ）（または（ｙ））を１０ｇ添加後、曲管を付け窒素封じ込め下、あらかじめ調温済みのウォーターバス３０℃にセットして、スターラーで３時間攪拌した。３時間攪拌後、内液をピペットでサンプリングし、シリンジフィルターを通じてサンプリング液から固形物を濾過した上澄みを、５０ｍｌメスフラスコに仕込んだ。これをＨＰＬＣ用メタノールで標線５０ｍｌまで希釈し、高速液体クロマトグラフィー分析装置で分析した。得られた結果から、比較化合物（ｘ）（または（ｙ））のピーク面積を用いて、上記上澄み中の比較化合物（ｘ）（または（ｙ））を定量し、溶解度（＝比較化合物（ｘ）または（ｙ）の定量値（ｍｇ）／（シリンジフィルターを通じて５０ｍｌメスフラスコに仕込んだ重量（ｍｇ）－比較化合物（ｘ）または（ｙ）の定量値（ｍｇ））を算出した。

20

検量線作成方法：試験で用いた比較化合物（ｘ）（または（ｙ））をＨＰＬＣで分析し、比較化合物（ｘ）（または（ｙ））のピーク面積を横軸、縦軸に濃度（ｍｇ／５０ｍｌ）、「切片＝０」で得られる近似直線を比較化合物（ｘ）（または（ｙ））の検量線とした。

30

【００４４】

【表１】

	純度 (%)	溶解度 (g/100g、30℃)
化合物（Ｃ１）	97.5	75.1
化合物（Ｃ２）	97.1	100.0<
比較化合物（ｘ）	93.5	38.7
比較化合物（ｙ）	88.2	84.0

40

【００４５】

表１に示すとおり、本発明化合物である化合物（Ｃ１）は、架橋剤として有用であることが報告されている比較化合物（ｘ）に比べて、乳酸エチルに対する溶解度が約２倍程度向上することが、また、架橋剤として有用であることが報告されている比較化合物（ｙ）と比べると、乳酸エチルに対してやや低い溶解度であることが明らかとなった。

また、本発明化合物である化合物（Ｃ２）の溶解度は１００．０ｇ／１００ｇ以上であ

50

り、非常に高い溶解度であることが明らかになった。比較化合物（ x ）に比べて、乳酸エチルに対する溶解度が2倍以上向上することが、また、比較化合物（ y ）と比べて、乳酸エチルに対して高い溶解度であることが明らかとなった。

【0046】

<評価試験2：低温保存安定性(溶解安定性)>

上記「評価試験1」において、30における乳酸エチルに対する溶解度が、比較化合物（ y ）と同程度であった本発明化合物である化合物（C1）並びに、比較化合物（ y ）より溶解度が高かった本発明化合物である化合物（C2）を使用して、冷蔵（5）と冷凍（-5）における乳酸エチル溶液の低温保存試験を行った。

【0047】

（評価方法）

50mlスクリー管に、本発明化合物である化合物（C1）4.29gと乳酸エチル5.71gを入れて混合し、30にセットしたウォーターバスにつけて手でゆすりながら攪拌した。目視で完全に溶解していることを確認して、化合物（C1）の濃度が42.9重量%である乳酸エチル溶液を準備した。

また、化合物（C1）と同様にして、化合物（C2）の濃度が40重量%である乳酸エチル溶液と、化合物（C2）の濃度が50重量%である乳酸エチル溶液と、比較化合物（ y ）の濃度が40重量%である乳酸エチル溶液を準備した。

上記溶液について、冷蔵庫（5）及び冷凍庫（-5）で30日間の溶液保存試験を行った。

下記の評価基準に従い、評価結果を表2にまとめて示す。

[評価基準]

○：完全に溶解し、結晶の析出及び油状成分の分離は目視で確認できない。

×：結晶の析出または油状成分の分離が目視で確認できる。

【0048】

【表2】

	純度 (%)	溶液濃度 (重量%)	5℃	-5℃
化合物（C1）	97.5	42.9	○	○
化合物（C2）	97.1	40.0	○	○
		50.0	○	○
比較化合物（ y ）	88.2	40.0	×	×

【0049】

表2に示すとおり、本発明化合物である化合物（C1）及び化合物（C2）は、冷蔵温度である5、冷凍温度である-5においても、保存期間である30日を経過しても、結晶は全く析出せず、透明な溶液のままであることが確認された。

一方、30における溶解度は、本発明化合物である化合物（C1）と比較してやや高い比較化合物（ y ）は、冷蔵温度である5、冷凍温度である-5ともに、低い濃度であるにもかかわらず、結晶が析出することが明らかとなった。しかも、結晶が析出した試験検体を室温（22）に1日放置しても、析出結晶が再度溶解することは確認されなかった。

上記「評価試験1、2」の結果より、比較化合物（ x ）と比較化合物（ y ）は、ともに母骨格が剛直な化学構造のため、分子の動きが制限されることや、分子同士のスタッキングが起きやすいことから、結晶化しやすいと考えられる。一方、本発明化合物は、直鎖アルキレン基を含む母骨格の柔軟性が導入されたことにより、分子同士のスタッキングが起き難くなり、結果として結晶化が抑制され、5や-5といった低温保存条件下においても、結晶が析出しなかったものと考えられる。

フロントページの続き

本州化学工業株式会社 総合研究所内

審査官 福山 則明

- (56)参考文献 特開昭 57 - 190098 (JP, A)
特開昭 52 - 154851 (JP, A)
特開平 07 - 072623 (JP, A)
特開昭 54 - 043952 (JP, A)
特開平 07 - 017888 (JP, A)
特開 2019 - 099754 (JP, A)
特開 2012 - 256023 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C07C 43 / 178
C07C 215 / 50
C07C 69 / 21
CAplus / REGISTRY (STN)