

(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
2013年2月7日(07.02.2013)



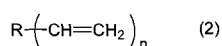
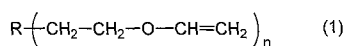
(10) 国際公開番号
WO 2013/018302 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 41/18 (2006.01) C07C 43/215 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/004601
- (22) 国際出願日: 2012年7月19日(19.07.2012)
- (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 2011-167410 2011年7月29日(29.07.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 丸善石油化学株式会社(MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048502 東京都中央区八丁堀2丁目2番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 天神林 隆一(TENJIMBAYASHI, Ryuichi) [JP/JP]; 〒2908503 千葉県市原市五井南海岸3番地 丸善石油化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 小林 雅人(KOBAYASHI, Masato); 〒1360076 東京都江東区南砂2-37-1 レピートル福田1 603号 Tokyo (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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

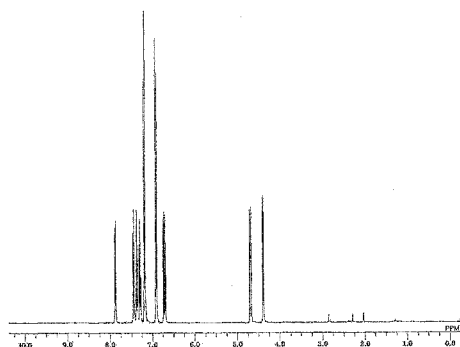
[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AROMATIC VINYL ETHER

(54) 発明の名称: 芳香族ビニルエーテルの製造方法



[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide a method for producing an aromatic vinyl ether, which can overcome disadvantages of the conventional techniques and can produce aromatic vinyl ethers having various structures safely using a simple apparatus without using any expensive catalyst. [Solution] This method for producing an aromatic vinyl ether is characterized by comprising heating an aromatic vinyl ether (1) that has such a structure that a hydrogen atom in a phenolic hydroxy group is substituted by a vinyloxyethyl group and is represented by formula (1) (wherein R represents a residue of a phenol having n phenolic hydroxy groups; and n represents an integer of 1 to 3) without any solvent or in an aprotic polar solvent in the presence of an alkali metal compound to thereby convert the aromatic vinyl ether (1) into an aromatic vinyl ether (2) that has such a structure that a hydrogen atom in a phenolic hydroxy group is substituted by a vinyl group and is represented by formula (2) (wherein R and n are as defined above).

(57) 要約: 【課題】 従来技術の難点を解消し、高価な触媒を用いることなく、簡便な装置で安全に、さまざまな構造の芳香族ビニルエーテルを製造することが可能な芳香族ビニルエーテルの製造方法を提供することとする。【解決手段】 本発明の芳香族ビニルエーテルの製造方法は、下記式(1)(式中、Rはn個のフェ

ノール性水酸基を有するフェノール類の残基であり、nは1~3の整数を示す)で表される、フェノール性水酸基の水素原子がビニロキシエチル基で置換された構造を有する芳香族ビニルエーテル(1)を、無溶媒又は非プロトン性極性溶媒中、アルカリ金属化合物の存在下で加熱することにより、下記式(2){式中、R及びnは式(1)と同義である}で表される、フェノール性水酸基の水素原子がビニル基で置換された構造を有する芳香族ビニルエーテル(2)に変換することを特徴とする。

WO 2013/018302 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：芳香族ビニルエーテルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、芳香族ビニルエーテルの製造方法に関し、特に詳しくは、芳香族基におけるフェノール性水酸基の水素原子がビニル基で置換された構造を有する芳香族ビニルエーテルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ビニルエーテル類は、カチオン重合用モノマーや医薬品や農薬の中間体として用いられている有用な化合物である。このビニルエーテル類は、工業的には、アルカリ金属水酸化物やアルカリ金属アルコラート等を触媒とするアセチレンとアルコール類との反応（レペ反応）により製造されている。

[0003] アセチレンとアルコール類とのレペ反応によるビニル基の導入は、飽和アルコールに対しては容易に行うことができるが、フェノール性水酸基を有する化合物に対しては困難である。これは、フェノール性水酸基は酸としての性質が強いため、触媒のアルカリ金属と安定な塩を形成し、アセチレンとの反応が進行しないためであると考えられている。

[0004] フェノール性水酸基のビニル化は、高いアセチレン圧（20～50 atm）で反応を行うことにより可能となる（例えば、非特許文献1参照）。しかしながら、アセチレンは分解爆発性を有しており、高圧であるほどその危険性が増大することから、高圧での反応は工業的には実施が困難である。

[0005] ビニルエーテル類の合成方法としては、このほかにも、遷移金属触媒を用いたアリールアルコールとビニルアセテートとのビニル交換反応（非特許文献2、特許文献1など）や、 α -ブロモエーテルからのHBrの脱離反応（非特許文献3）、固体触媒を用いたエチレングリコールモノエーテルからの脱水反応（特許文献2）などが知られている。

[0006] しかしながら、前記ビニル交換反応では、高価な遷移金属錯体を使用しなければならないこと、前記 α -ブロモエーテル法では、HBrが副生するた

め、耐酸性の構造材料やHBr除去ユニットが必要となること、又、前記脱水反応法では、気相反応であるため反応に使用できる原料の種類に制限があること、などの難点があり、いずれも工業的な芳香族ビニルエーテル類の製造方法としては課題を有するものであった。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特許第4443161号公報
特許文献2：特開平9-249608号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：Justus Liebigs Ann. Chem., 601巻, 84-111頁, 1956年
非特許文献2：J. Am. Chem. Soc., 124巻, 1590-1591頁, 2002年
非特許文献3：J. Am. Chem. Soc., 53巻, 1533-1536頁, 1931年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

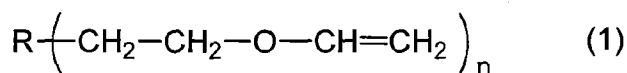
- [0009] 本発明は、芳香族基におけるフェノール性水酸基の水素原子がビニル基で置換された構造を有する芳香族ビニルエーテルの製造方法であって、高価な触媒を用いることなく、簡便な装置で安全に、さまざまな種類の当該芳香族ビニルエーテルを製造することが可能な芳香族ビニルエーテルの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記目的を達成するために本発明が採用した芳香族ビニルエーテルの製造方法は、下記式(1)

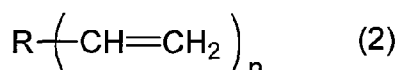
[0011]

[化1]



[0012] (式中、Rはn個のフェノール性水酸基を有するフェノール類の残基であり、nは1～3の整数を示す)で表される、フェノール性水酸基の水素原子がビニロキシエチル基で置換された構造を有する芳香族ビニルエーテル(1)を、無溶媒又は非プロトン性極性溶媒中、アルカリ金属化合物の存在下で加熱することにより、下記式(2)

[0013] [化2]



[0014] {式中、R及びnは式(1)と同義である}で表される、フェノール性水酸基の水素原子がビニル基で置換された構造を有する芳香族ビニルエーテル(2)に変換することを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、従来の方法では製造が困難であった、フェノール性水酸基の水素原子がビニル基で置換された構造を有する種々の芳香族ビニルエーテルを、高価な触媒を用いることなく、簡便な装置で安全に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例4で得られた9,9-ビス-(4-ビニロキシフェニル)フルオレンの¹H-NMRチャートである。

[図2]実施例4で得られた9,9-ビス-(4-ビニロキシフェニル)フルオレンの¹³C-NMRチャートである。

[図3]実施例4で得られた9,9-ビス-(4-ビニロキシフェニル)フルオレンのIRチャートである。

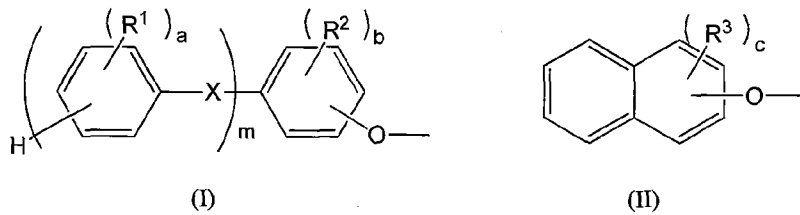
発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の好適な一実施形態について説明する。

[0018] 本発明の芳香族ビニルエーテルの製造方法において、原料となる、フェノール性水酸基の水素原子がビニロキシエチル基で置換された構造を有する芳香族ビニルエーテル(1)は、上記式(1)で表される。

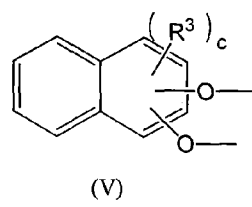
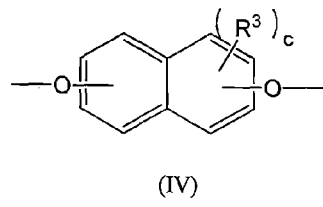
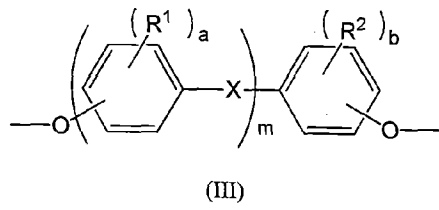
[0019] 式(1)において、「フェノール性水酸基を有するフェノール類の残基」とは、「フェノール類のフェノール性水酸基から水素を除いた構造」を示し、又、 n は1から3の整数を示すので、 R で示される n 個のフェノール性水酸基を有するフェノール類の残基としては、例えば、下記式(I)又は式(II)で示される1価フェノールの残基、下記式(III)、(IV)又は(V)で示される2価フェノールの残基、或いは、下記式(VI)、(VII)、(VIII)又は(IX)で示される3価フェノールの残基が挙げられる。尚、2価フェノール及び3価フェノールにあつては、フェノール性水酸基は同一の芳香環に結合していても、異なる芳香環に結合していてもよい。

[0020] [化3]

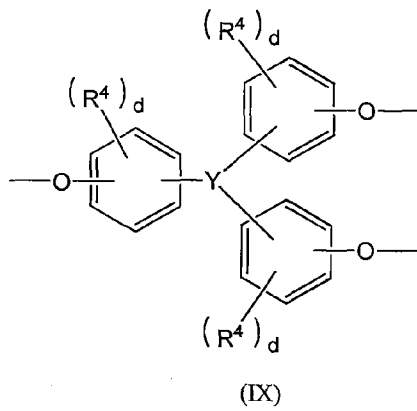
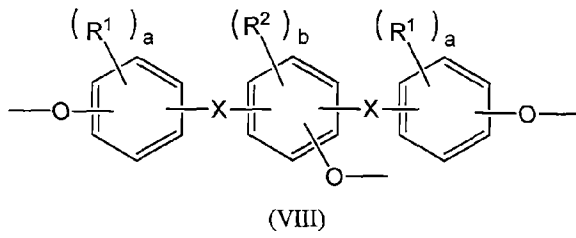
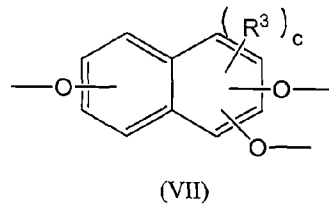
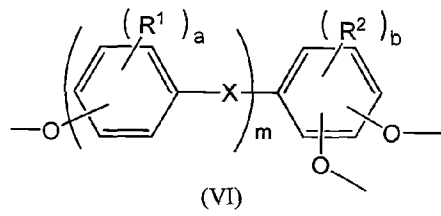


[0021]

[化4]



[0022] [化5]



[0023] 式 (I)、(III)、(VI) 及び (VII) 中、Xは、単結合、 $-O-$ 、 $-CR^5R^6-$ 、 $-O-CR^7R^8-$ 、 $-CR^9R^{10}-O-$ (但し、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、炭素数1~12のアルキル基又は炭素数6~24のアリール基である)、 $-O-R^{11}-O-$ (但し、 R^{11} はメチレン又は炭素数2~6のアルキレン基である)、炭素数2~12の α 、 ω -アルキレン基、炭素数5~12のシクロアルキレン基、炭素数5~12のシクロアルキリデン基、又は、9, 9-フルオレニリデン基であり、 R^1 及び R^2 はフェニレン基の置換基であって、それぞれ独立にハロゲン原子、トリフルオロメチル基、炭素数1~12のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12のアリールオキシ基又は炭素数7~20のアラルキル基であり、a及びbはそれぞれ独立に0~4の整数であり、繰り返し単位数mは0~3であり、複数あるX、 R^1 及びaはそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0024] 又、式 (II)、(IV)、(V) 及び (VIII) 中、 R^3 はナフチレン基の置換基であって、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、炭素数1~12のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12のアリールオキシ基又は炭素数7~20のアラルキル基であり、cは0~6の整数である。

[0025] 更に、式 (IX) 中、Yは炭素数1~6の3価のアルキル基、炭素数5~15の3価の脂環式炭化水素基又は炭素数6~20の3価の芳香族炭化水素基であり、 R^4 はフェニレン基の置換基であって、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、炭素数1~12のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12のアリールオキシ基又は炭素数7~20のアラルキル基であり、dは0~4の整数であり、複数ある R^4 及びdはそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0026] 式 (I)、(III)、(VI) 及び (VII) 中のXにおいて、 R^5 、

R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰における炭素数1～12のアルキル基としては、例えば、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、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソアミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基等が挙げられる。

[0027] 又、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰における炭素数6～24のアリール基としては、例えば、フェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,3,4,5-テトラメチルフェニル基、2,3,4,6-テトラメチルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、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、*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、ネオペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、*n*-オクチルフェニル基、*n*-デシルフェニル基、*n*-ドデシルフェニル基、*n*-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

[0028] 同じく式(1)、(111)、(VI)及び(VIII)中のXにおいて、R¹¹における炭素数2～6のアルキレン基としては、例えば、エチレン、エタン-1,1-ジイル、プロピレン、プロパン-2,2-ジイル、1-メチルエチレン、ブチレン、1-メチルプロピレン、2-メチルプロピレン、2,2-ジメチルプロピレン、1,3-ジメチルプロピレン、ブチレン、1-メチルブチレン、2-メチルブチレン、3-メチルブチレン、4-メチルブチレン、2,4-ジメチルブチレン、1,3-ジメチルブチレン、ペンチレン、ヘキシレン等が挙げられる。

[0029] 更に、Xにおける炭素数2～12の α 、 ω -アルキレン基としては、例え

ば、エチレン、プロピレン、1-メチルエチレン、ブチレン、1-メチルプロピレン、2-メチルプロピレン、2,2-ジメチルプロピレン、1,3-ジメチルプロピレン、ブチレン、1-メチルブチレン、2-メチルブチレン、3-メチルブチレン、4-メチルブチレン、2,4-ジメチルブチレン、1,3-ジメチルブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン等が挙げられる。

[0030] Xにおける炭素数5~12のシクロアルキレン基としては、例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基等のモノシクロアルキレン基やそのアルキル置換体；ビシクロペンチレン基、ビシクロヘキシレン基、ビシクロヘプチレン基、ビシクロオクチレン基、ビシクロノニレン基、ビシクロデシレン基、トリシクロデシレン基等のポリシクロアルキレン基やそのアルキル置換体等が挙げられる。シクロアルキレン基に付加するアルキル基としては、炭素数1~6のアルキル基を挙げることができ、具体的には、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、イソアミル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。置換基の数は1に限られず、複数の置換基を有する場合はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0031] Xにおける炭素数5~12のシクロアルキリデン基としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロドデカン等に由来するモノシクロアルキリデン基やそのアルキル置換体；アダマンタン、トリシクロデカン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン等に由来するポリシクロアルキリデン基やそのアルキル置換体等が挙げられる。シクロアルキリデン基に付加するアルキル基としては、炭素数1~6のアルキル基を挙げることができ、具体的には、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、イソアミル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。置換基の数は1に限られず、

複数の置換基を有する場合はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0032] 又、式(IX)中のYにおける炭素数1~6の3価のアルキル基としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、*n*-ヘキサン等の炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖状アルカンから3個の水素原子を除いた基が挙げられる。

[0033] Yにおける炭素数5~15の3価の脂環式炭化水素基としては、炭素数5~15の単環又は多環のシクロアルカンもしくはそのアルキル置換体から3個の水素原子を除いた基が挙げられる。除かれる水素原子は、シクロアルカンのものであっても付加されたアルキル基のものであってもよい。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンやそのアルキル置換体から3個の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンやそのアルキル置換体から3個の水素原子を除いた基等が挙げられる。シクロアルカンに付加するアルキル基としては、炭素数1~6のアルキル基を挙げることができ、具体的には、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソアミル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられる。置換基の数は1に限られず、複数の置換基を有する場合はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0034] Yにおける炭素数6~20の3価の芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレンなどの芳香族化合物もしくはそのアルキル置換体から3個の水素原子を除いた基等が挙げられる。除かれる水素原子は、芳香族化合物のものであっても付加されたアルキル基のものであってもよい。芳香族化合物に付加するアルキル基としては、炭素数1~6のアルキル基を挙げることができ、具体的には、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソアミル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられる。置換基の数は1に限られず、複数

の置換基を有する場合はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0035] 更に、式(1)～(IX)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 における炭素数1～12のアルキル基としては、例えば、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、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソアミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基等が挙げられる。

[0036] 又、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 における炭素数6～12のアリール基としては、例えば、フェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,3,4,5-テトラメチルフェニル基、2,3,4,6-テトラメチルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、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、*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、ネオペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0037] R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 における炭素数1～12のアルコキシ基としては、例えば、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、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、ネオペントキシ基、*n*-ヘキソキシ基、*n*-オクトキシ基、*n*-ドデソキシ基等が挙げられる。

[0038] R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 における炭素数6～12のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2,3-ジメチルフェノキシ基、2,4-ジメチルフェノキシ基、2,5-ジメチルフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、3,4-ジメチルフェノキシ基、3,5-ジメチルフェノキ

シ基、2, 3, 4-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、*n*-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、*n*-ブチルフェノキシ基、*sec*-ブチルフェノキシ基、*tert*-ブチルフェノキシ基、*n*-ヘキシルフェノキシ基、ナフトキシ基等が挙げられる。

[0039] R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 における炭素数7~20のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2, 3-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 5-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 6-ジメチルフェニル)メチル基、(3, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(3, 5-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(*n*-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(*n*-ブチルフェニル)メチル基、(*sec*-ブチルフェニル)メチル基、(*tert*-ブチルフェニル)メチル基、(*n*-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(*n*-ヘキシルフェニル)メチル基、(*n*-オクチルフェニル)メチル基、(*n*-デシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基等が挙げられる。

[0040] 前記式(1)～式(1X)で示されるフェノール残基のなかでも好ましいフェノール残基は、式(1)又は式(11)で示されるモノフェノール残基、式(111)においてmが1～3で示されるビスフェノール残基、及び、式(V111)又は式(1X)で示されるトリスフェノール残基である。これらの式で示されるフェノール残基を含む芳香族ビニルエーテル(1)は、フェノール構造由来の1個の芳香環に反応部位(ビニロキシエトキシ基)を1つのみ有しており、1個の芳香環に反応部位を2以上有する化合物と比べてより安定に反応を行うことができる。

[0041] 更に、好ましい残基としては、式(1)で示されるモノフェノール残基、式(111)においてmが1～3で示されるビスフェノール残基が挙げられる。これらのフェノール残基を含む芳香族ビニルエーテル(1)は、分子中にビニロキシエトキシフェニル基を1乃至2個有しており、反応性の点でより好ましい。

[0042] 前記式(1)で示される好適なモノフェノール残基としては、具体的には、フェノール残基(フェノキシ基)；o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3,5-キシレノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-プロピルフェノール、m-プロピルフェノール、p-プロピルフェノール、o-ブチルフェノール、m-ブチルフェノール、p-ブチルフェノール、チモール(5-メチル-2-イソプロピルフェノール)、カルバクロール(2-メチル-5-イソプロピルフェノール)、2,6-ジイソプロピルフェノール、3,5-ジイソプロピルフェノール等のアルキルフェノール類の残基；o-フェニルフェノール、m-フェニルフェノール、p-フェニルフェノール等のフェニルフェノール類の残基などが挙げられる。

[0043] 前記式(11)で示される好適なモノフェノール残基としては、具体的には、1-ナフトール、2-ナフトールなどのナフトール残基；2-メチル-1-ナフトール、3-メチル-1-ナフトール、4-メチル-1-ナフトール、5-メチル-1-ナフトール、6-メチル-1-ナフトール、7-1-

ナフトール、8-メチル-1-ナフトール、2,3-ジメチル-1-ナフトール、2,4-ジメチル-1-ナフトール、2,5-ジメチル-1-ナフトール、2,6-ジメチル-1-ナフトール、5,7-ジメチル-1-ナフトール、6,7-ジメチル-1-ナフトール、2,5,8-トリメチル-1-ナフトール、1-メチル-2-ナフトール、6-メチル-2-ナフトール、7-メチル-2-ナフトール、1,3-ジメチル-2-ナフトール、1,4-ジメチル-2-ナフトール、3,4-ジメチル-2-ナフトール、5-イソプロピル-8-メチル-2-ナフトール、7-イソプロピル-1-メチル-2-ナフトール、3-ブチル-4-メチル-2-ナフトール等のアルキル置換ナフトール類の残基などが挙げられる。

[0044] 前記式(111)において、mが1~3で示される好適なビスフェノール残基としては、式(111)において、Xが単結合、-O-、-CR⁵R⁶-、-O-R¹¹-O-、炭素数2~12の α , ω -アルキレン基、炭素数5~12のシクロアルキリデン基又は9,9-フルオレニリデン基であるものが挙げられる。

[0045] Xが単結合であるビスフェノール残基としては、具体的には、4,4'-ビフェノール、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェノール、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビフェノール、3,3',5,5'-テトラtert-ブチル-4,4'-ビフェノール、3,3'-ジフルオロ-4,4'-ビフェノール、3,3',5,5'-テトラフルオロ-4,4'-ビフェノール、2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、3,3',5,5'-テトラtert-ブチル-2,2'-ビフェノール等のビフェノール類及びその誘導体の残基が挙げられる。尚、ここで言う誘導体とは、芳香環にアルキル基、ハロゲン原子等が置換したものを意味する(以下、本明細書において同じである。)

[0046] Xが-O-であるビスフェノール残基としては、具体的には、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル(4,4'-オキシジフェノール)、ビス

(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) エーテル等のオキシジフェノール類及びその誘導体の残基が挙げられる。

[0047] Xが-CR⁵R⁶- (但し、R⁵、R⁶はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、炭素数1~12のアルキル基又は炭素数6~24のアリール基である) で示されるビスフェノール類の残基としては、具体的には、

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(3, 5-ジsec-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(3-ノニル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)メタン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-メチル-2-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジtert-ブチル-6-メチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシ-5-フェニルフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジtert-ブチルフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパ

ン、2, 2-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-secブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)エタン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジtert-ブチルフェニル)エタン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-2-メチルプロパン、1, 1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-2-メチルプロパン、1, 1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)-2-メチルプロパン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパン、1, 1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、1, 1-ビス(2-メチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン

、 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) デカン、 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ドデカン、 2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ドデカン、 2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ドデカン、 3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、 3, 3-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、 3, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、 2- (4-ヒドロキシフェニル) -2- (2-ヒドロキシフェニル) プロパン等のビス (ヒドロキシフェニル) アルカン類及びその誘導体の残基；

2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等のビス (ヒドロキシフェニル) パーフルオロアルカン類及びその誘導体の残基；

1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルメタン、 1, 1-ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルメタン、 1, 1-ビス (2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルメタン、 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1- (p-フルオロフェニル) メタン、 1, 1-ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) -1- (p-フルオロフェニル) メタン、 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、 1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、 1, 1-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、 1, 1-ビス (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、 1, 1-ビス (3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン等のビス (ヒドロキシフェニル) フェニルアルカン類及びその誘導体の残基；

α , α -ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α -ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 4, 4' - [1, 4-フェニレン-ビス (2-プロピリデン)] -ビス (2-メチルフェノール)、 4, 4' - [1, 4-フェニレン-ビス (

2-プロピリデン)]-ビス(2, 6-ジメチルフェノール)等の α , α' -ビス(ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン類及びその誘導体の残基が挙げられる。

[0048] Xが炭素数2~12の α , ω -アルキレン基であるビスフェノール類としては、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2-ビス(2-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2-ビス(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン等のエチレンビスフェノール類及びその誘導体が挙げられる。

[0049] Xが-O-R¹¹-O- (但し、R¹¹はメチレン又は炭素数2~6のアルキレン基である)で示されるビスフェノール類としては、具体的には、3, 3'-エチレンジオキシジフェノール、2, 2'-エチレンジオキシジフェノール、エチレングリコールビス(3-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)エーテル、エチレングリコールビス(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)エーテル、エチレングリコールビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)エーテル等のオキシアルキレンビスフェノール類及びその誘導体の残基が挙げられる。

[0050] Xが炭素数5~12のシクロアルキリデン基であるビスフェノール残基としては、具体的には、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘプタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロオクタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、1, 1-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-

トリメチルーシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5, 5-テトラメチルーシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 4-トリメチルーシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチルー5-エチルーシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルーシクロペンタン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルーシクロヘキサン、1, 1-ビス(3, 5-ジフェニル-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルーシクロヘキサン、1, 1-ビス(3-メチルー4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルーシクロヘキサン、1, 1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルーシクロヘキサン、1, 1-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルーシクロヘキサン、1, 1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、等のシクロアルキリデンビスフェノール類及びその誘導体の残基が挙げられる。

[0051] Xが9, 9-フルオレニリデン基であるビスフェノール残基としては、具体的には、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-メチルー4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3, 5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(2-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等のフルオレンビスフェノール類及びその誘導体の残基が挙げられる。

[0052] 前記式(V I I I)で示される好適なトリスフェノール残基としては、具体的には、 α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 6-ジイソプロピルフェノール、 α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 4-ジイソプロピルフェノール、 α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 5-ジイソプロピルフェノール等の、 α , α' -ビス(ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルフェノール類の残基が挙げられる。

[0053] 前記式(I X)で示される好適なトリスフェノール残基としては、具体的

には、

1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 1-トリス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(2-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2', 4''-メチリジントリスフェノール等のトリス(ヒドロキシフェニル)アルカン類の残基；

4, 4', 4''-(アダマンタン-1, 3, 5-トリイル)トリスフェノール等のトリス(ヒドロキシフェニル)シクロアルカン類の残基；

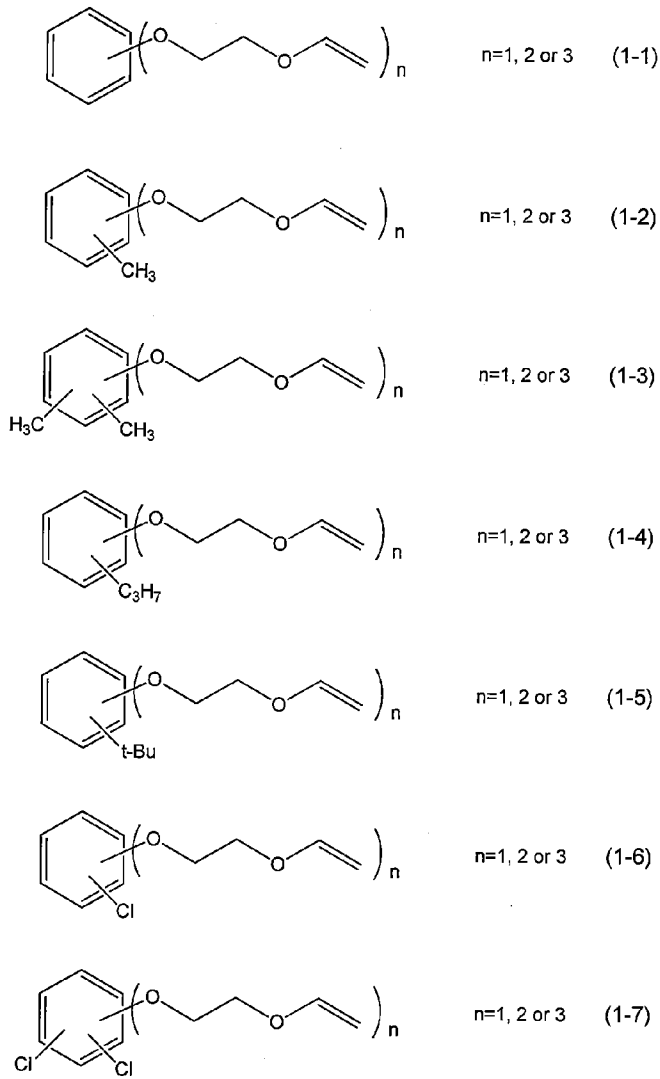
3, 3', 3''-[(ベンゼン-1, 3, 5-トリイル) トリスメチレン] トリスフェノール、3, 3', 3''-[(2, 4, 6-トリメチルベンゼン-1, 3, 5-トリイル) トリスメチレン] トリスフェノール、3, 3', 3''-[(2, 4, 6-トリエチルベンゼン-1, 3, 5-トリイル) トリスメチレン] トリスフェノール等の [(ベンゼン-1, 3, 5-トリイル) トリスメチレン] トリスフェノール類の残基などが挙げられる。

[0054] これらのフェノール残基の中でも、フェノール残基、アルキルフェノール類の残基、フェニルフェノール類の残基、ビフェノール類及びその誘導体の残基、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン類及びその誘導体の残基、ビス(ヒドロキシフェニル)フェニルアルカン類及びその誘導体の残基、シクロアルキリデンビスフェノール類及びその誘導体の残基、及び、フルオレンビスフェノール類及びその誘導体の残基が好ましく、フェノール残基、アルキルフェノール類の残基、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン類及びその誘導体の残基、及び、フルオレンビスフェノール類及びその誘導体の残基がより好ましい。

[0055] 上記式(1)で表される原料芳香族ビニルエーテル(1)としては、具体的には、下記式(1-1)～(1-28)に示される化合物等が挙げられる。

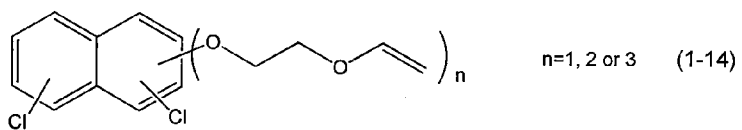
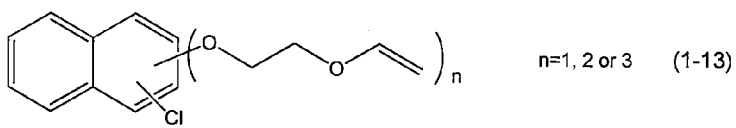
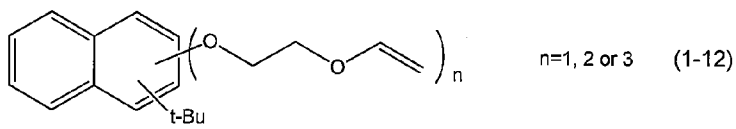
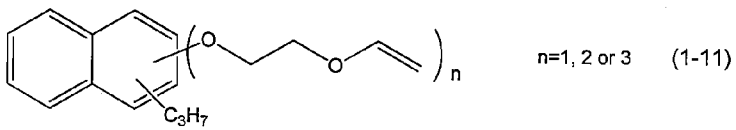
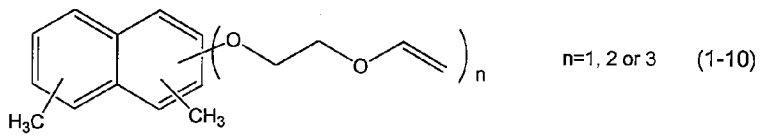
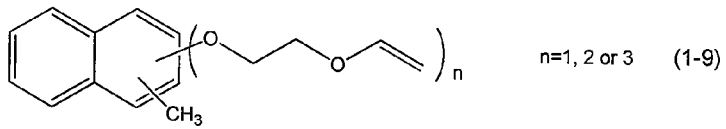
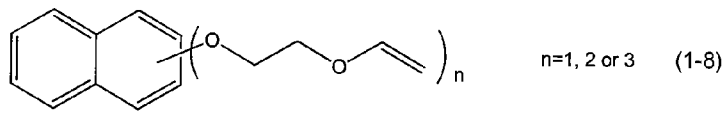
[0056]

[化6]



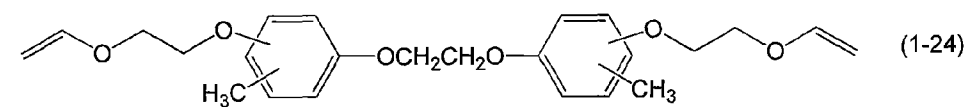
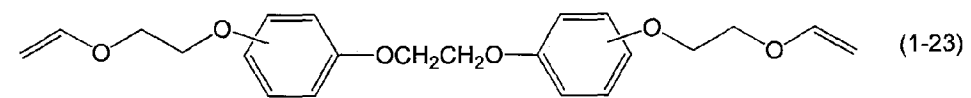
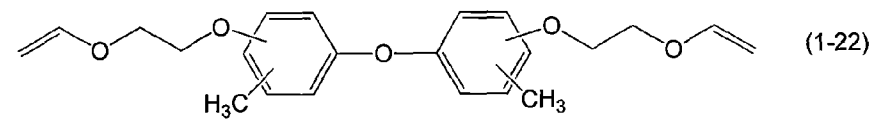
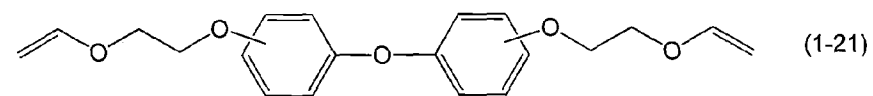
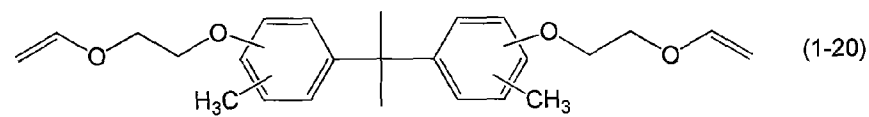
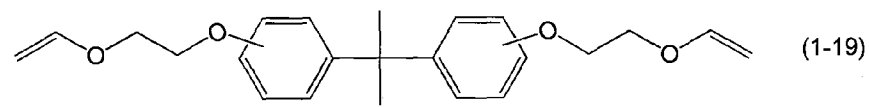
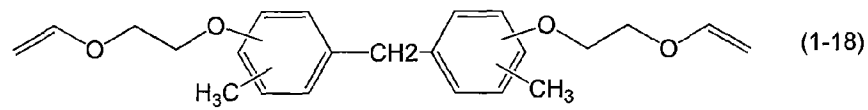
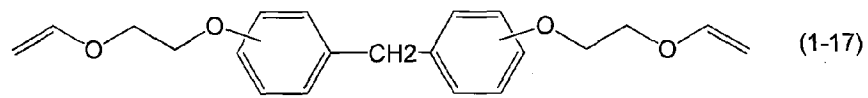
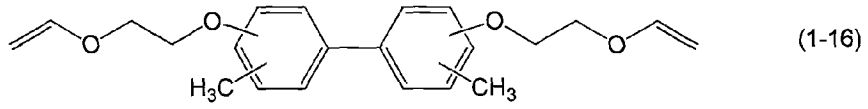
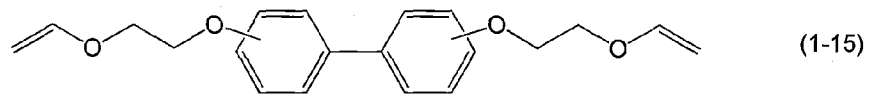
[0057]

[化7]



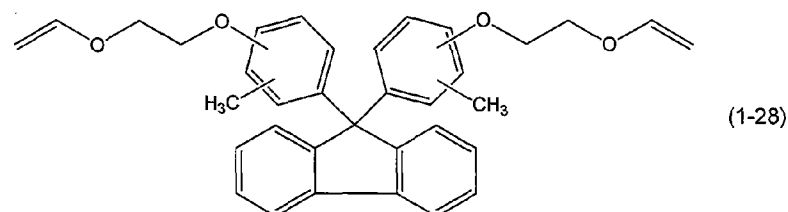
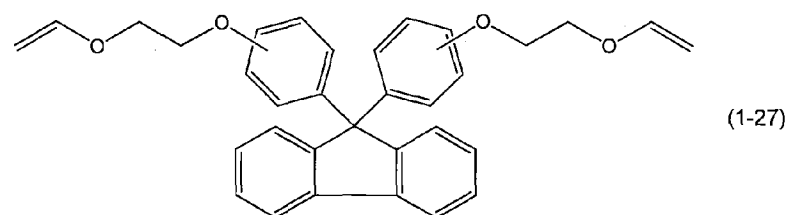
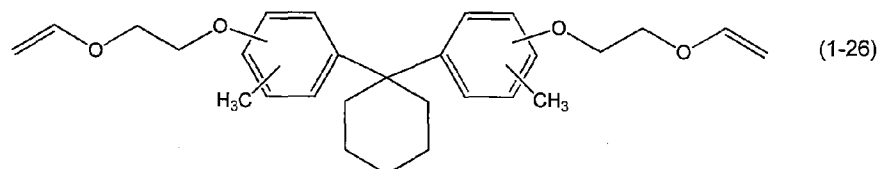
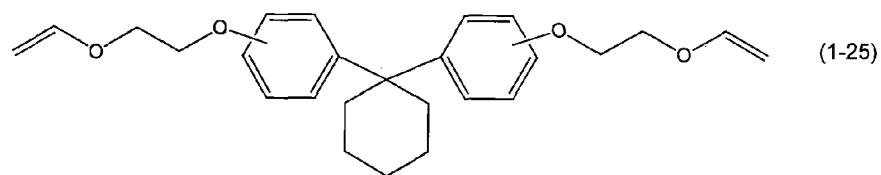
[0058]

[化8]



[0059]

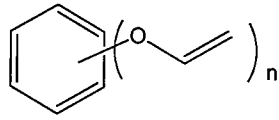
[化9]



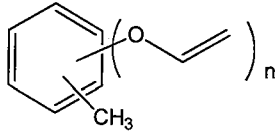
[0060] 上記式(1)で表される芳香族ビニルエーテル(1)を原料として用いた場合、得られるフェノール性水酸基の水素原子がビニル基で置換された構造を有する芳香族ビニルエーテル(2)は、ビニロキシエトキシ基がビニロキシ基に変換された以外は芳香族ビニルエーテル(1)と同じ構造を有し、上記式(2)で表される。このような芳香族ビニルエーテル(2)としては、具体的には、下記式(2-1)~(2-28)に示される化合物等が挙げられる。

[0061]

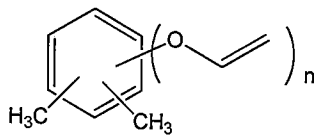
[化10]



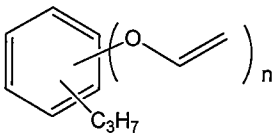
n=1, 2 or 3 (2-1)



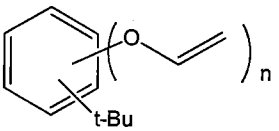
n=1, 2 or 3 (2-2)



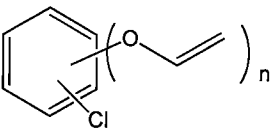
n=1, 2 or 3 (2-3)



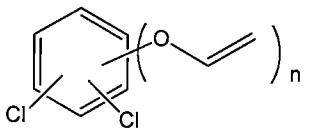
n=1, 2 or 3 (2-4)



n=1, 2 or 3 (2-5)



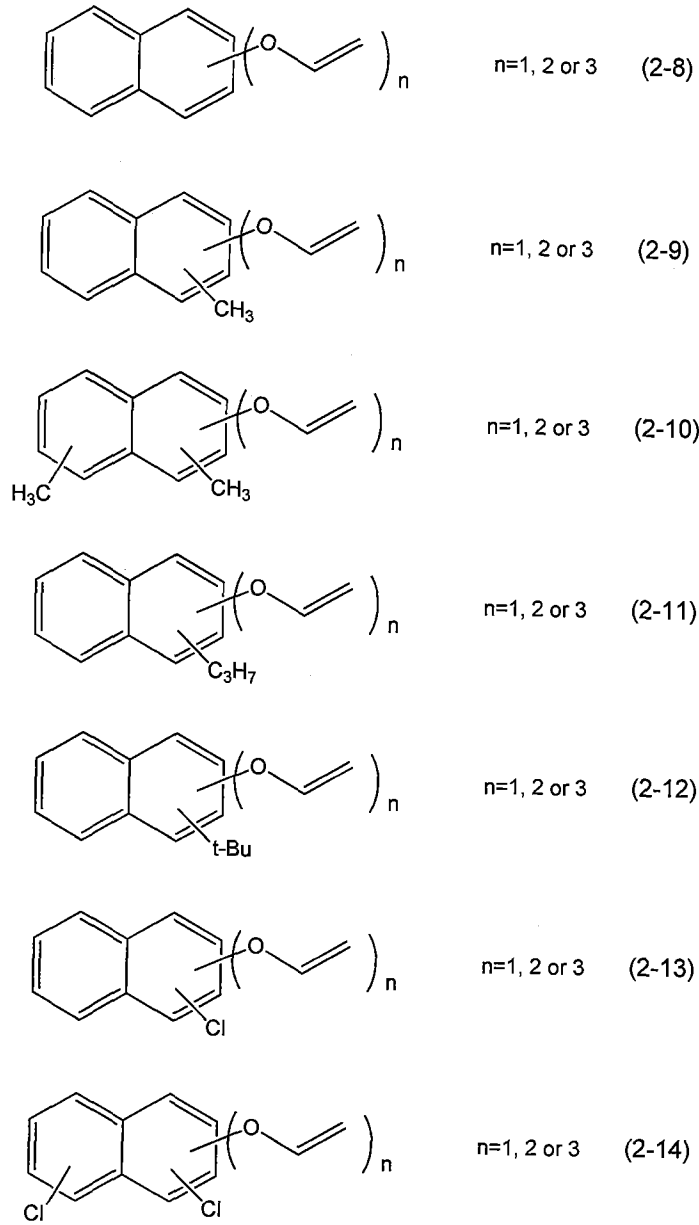
n=1, 2 or 3 (2-6)



n=1, 2 or 3 (2-7)

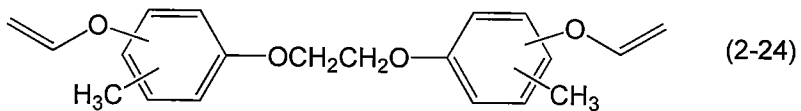
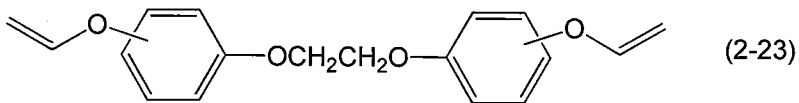
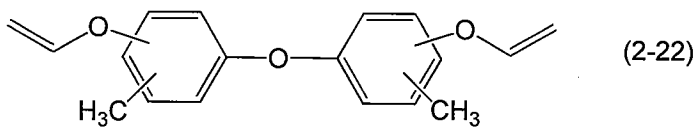
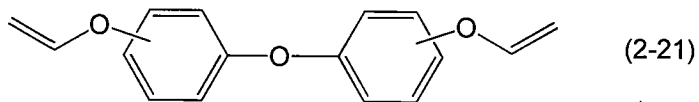
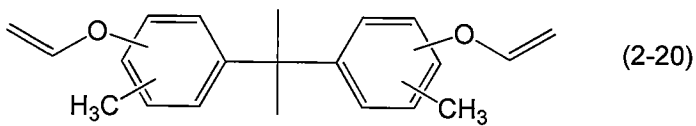
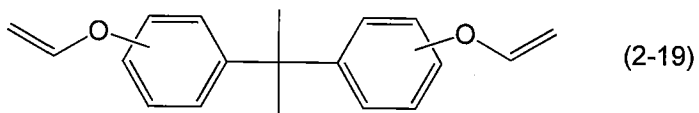
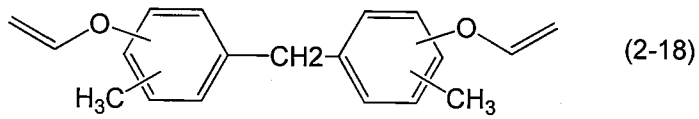
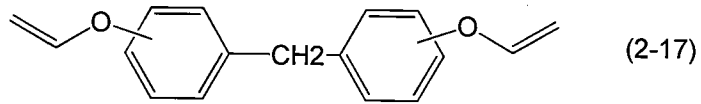
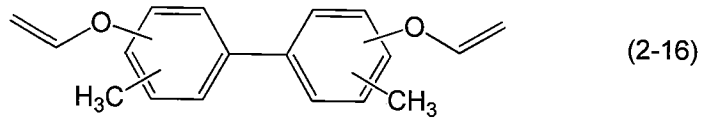
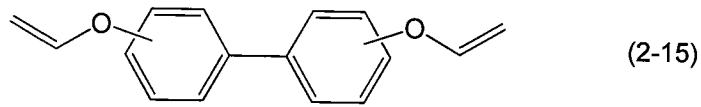
[0062]

[化11]

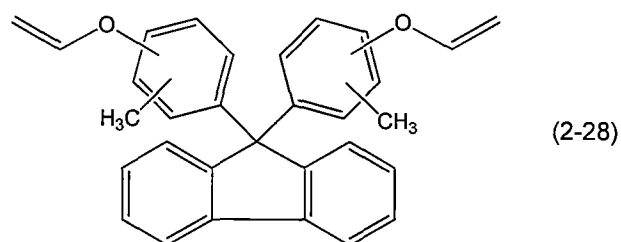
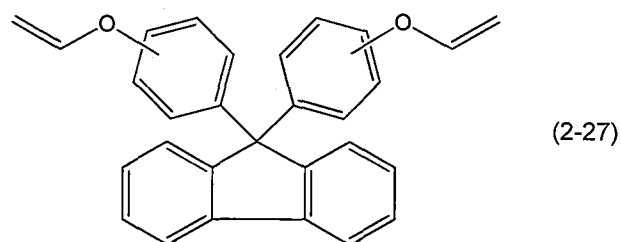
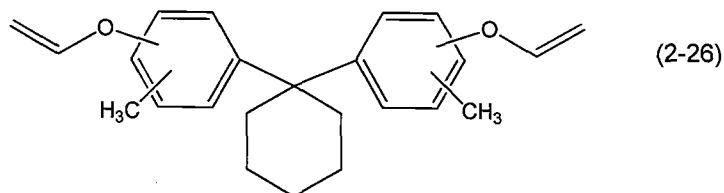
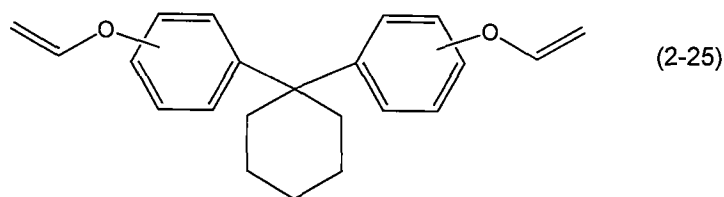


[0063]

[化12]



[0064] [化13]

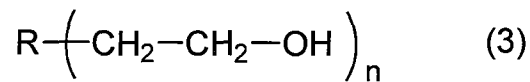


[0065] 原料となる芳香族ビニルエーテル(1)は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法により製造してもよい。公知の方法としては、対応する芳香族アルコールとアセチレンとの付加反応、アリールアルコールとビニルアセテートとのビニル交換反応、 α -ブromoエーテルからのHBrの脱離反応などが挙げられるが、経済性、安全性及び種々のビニルエーテルの合成が可能な点において、アセチレンと芳香族アルコールとの反応がより好ましい。

[0066] 具体的には、アセチレンと、下記式(3)

[0067]

[化14]



[0068] {式中、R及びnは式(1)と同義である}で示される芳香族アルコール(3)を、アルカリ金属水酸化物やアルカリ金属アルコラート等を触媒として、低アセチレン圧下(通常0.3MPa以下)で反応させる方法が好ましい。当該方法によれば、得られた芳香族ビニルエーテルを単離することなしに本発明の原料芳香族ビニルエーテル(1)として使用することが可能であり、芳香族アルコール(3)から原料芳香族ビニルエーテル(1)を得る反応と、原料芳香族ビニルエーテル(1)から目的とする芳香族ビニルエーテル(2)を得る本発明の反応とを、同一ポット内で行うことが可能である。

[0069] 原料芳香族ビニルエーテル(1)から目的とする芳香族ビニルエーテル(2)への変換反応において、触媒として用いられるアルカリ金属化合物(アルカリ触媒)としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムエチラート、ナトリウムメチラート、tert-ブトキシナトリウム、tert-ブトキシカリウム等のアルカリ金属アルコラートが挙げられる。これらのアルカリ触媒の中でも、反応性の点で、水酸化カリウム及びカリウムアルコラートが好ましく、水酸化カリウム及びtert-ブトキシカリウムが特に好ましい。

[0070] アルカリ触媒の使用量は、原料となる芳香族ビニルエーテル(1)に対して通常0.2~2モル倍量の範囲、好ましくは0.5~1モル倍量の範囲である。

[0071] 反応の温度は、原料である芳香族ビニルエーテル(1)の種類や触媒との接触時間によっても異なるが、通常50~200℃の範囲、好ましくは80~150℃の範囲である。又、反応時間は、通常2~24時間程度、好ましくは5~12時間程度である。

[0072] 反応は、無溶媒又は溶媒の存在下で行うことができる。反応に溶媒を用いる場合、溶媒としては、原料となる芳香族ビニルエーテルと混和し、且つ、アルカリ触媒を溶解する非プロトン性極性溶媒等が好ましい。具体的には、ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のアミド系溶媒；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含イオウ化合物系溶媒；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールジアルキルエーテル等が用いられる。これらの中でも、反応速度の点においてジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエチレングリコールジメチルエーテル等が好ましい。これらの溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0073] 以上の方法によって、得られた反応生成物は、反応終了後、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製することができる。

実施例

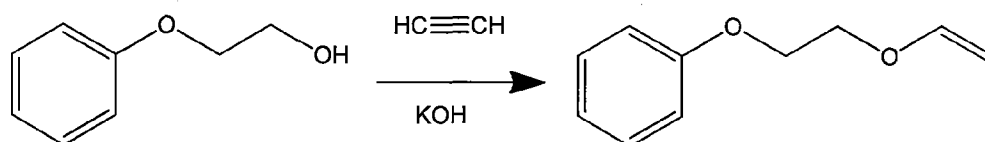
[0074] 以下に実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0075] 実施例1：フェニルビニルエーテルの製造<1>

1. (2-フェノキシエチルビニルエーテルの製造)

下記反応により、原料となる2-フェノキシエチルビニルエーテルを合成した。

[0076] [化15]

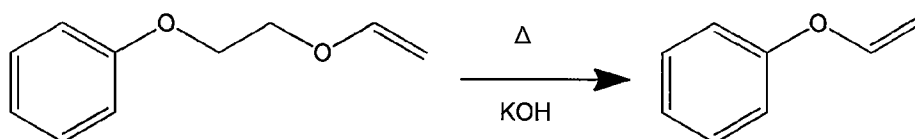


[0077] 即ち、攪拌器、圧力計、ガス導入ライン、ガスパーズライン、サンプリングラインを備えた内容量1LのSUS製耐圧容器に2-フェノキシエタノール100.0g(0.72mol)、ジメチルスルホキシド400.0g(5.11mol)、水酸化カリウム8.8g(0.14mol)を入れ、回転数600rpmで攪拌しながら系内を窒素ガスで置換した。続けて、反応液温度を100℃にした後、系内をアセチレンガスで置換し、圧力0.04MPaで一定になるように連続的にアセチレンを供給しながら、100℃で3時間反応させた。反応液のガスクロマトグラフィー分析の結果、原料の転化率は99.1%、2-フェノキシエチルビニルエーテルの収率は87.7%、フェニルビニルエーテルの収率は5.3%であった。

[0078] 2. (フェニルビニルエーテルの製造)

下記反応により、原料の2-フェノキシエチルビニルエーテルをフェニルビニルエーテルに変換した。

[0079] [化16]



[0080] 即ち、上記反応の系内を再度窒素ガスで置換し、水酸化カリウム75.3g(1.30mol)を加えて反応液温度を135℃に上げ、4時間加熱し、上記反応により得られた2-フェノキシエチルビニルエーテルをフェニルビニルエーテルに変換した。反応液のガスクロマトグラフィー分析の結果、フェニルビニルエーテルの収率は20.9%であった。

[0081] 実施例2：フェニルビニルエーテルの製造<2>

1. (2-フェノキシエチルビニルエーテルの製造)

攪拌器、圧力計、ガス導入ライン、ガスパーズライン、サンプリングラインを備えた内容量1LのSUS製耐圧容器に2-フェノキシエタノール100.0g(0.72mol)、ジメチルスルホキシド400.0g(5.1

1 mol)、水酸化カリウム8.8 g (0.14 mol)を入れ、回転数600 rpmで攪拌しながら系内を窒素ガスで置換した。続けて、反応液温度を100℃にした後、系内をアセチレンガスで置換し、圧力0.04 MPaで一定になるように連続的にアセチレンを供給しながら、100℃で3時間反応させた。反応液のガスクロマトグラフィー分析の結果、原料の転化率は99.1%、2-フェノキシエチルビニルエーテルの収率は87.7%、フェニルビニルエーテルの収率は5.3%であった。

[0082] 2. (フェニルビニルエーテルの製造)

上記反応の系内を再度窒素ガスで置換し、反応液温度を120℃に上げ、10時間加熱した。更に、水酸化カリウムを12.5 g (0.22 mol)加えて反応液内温を130℃に上げ、2時間加熱した。反応液のガスクロマトグラフィー分析の結果、フェニルビニルエーテルの収率は19.1%であった。

[0083] 実施例3:フェニルビニルエーテルの製造<3>

1. (2-フェノキシエチルビニルエーテルの製造)

攪拌器、圧力計、ガス導入ライン、ガスパーズライン、サンプリングラインを備えた内容量1 LのSUS製耐圧容器に2-フェノキシエタノール100.0 g (0.72 mol)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン400.0 g (3.50 mol)、水酸化カリウム8.8 g (0.14 mol)を入れ、回転数600 rpmで攪拌しながら系内を窒素ガスで置換した。その後、反応液温度を120℃にして1時間保持した。更に、ガスパーズラインに冷却器を介して真空ポンプを接続し、常圧から2.5 kPaまで緩やかに減圧して脱水反応をおこない、アルコール触媒を調整した。アルコール触媒調整後、系内をアセチレンガスで置換し、圧力0.04 MPaで一定になるように連続的にアセチレンを供給しながら、120℃で3.5時間反応させた。反応液のガスクロマトグラフィー分析の結果、原料の転化率は100%、2-フェノキシエチルビニルエーテルの収率は79.9%、フェニルビニルエーテルの収率は8.1%であった。

[0084] 2. (フェニルビニルエーテルの製造)

上記反応の系内を再度窒素ガスで置換し、水酸化カリウム75.3g(1.30mol)を加えて反応液温度を130℃に上げ、2時間加熱した。反応液のガスクロマトグラフィー分析の結果、フェニルビニルエーテルの収率は20.3%であった。

[0085] 実施例4:フェニルビニルエーテルの製造<4>

1. (2-フェノキシエチルビニルエーテルの製造)

攪拌器、圧力計、ガス導入ライン、ガスパーズライン、サンプリングラインを備えた内容量1LのSUS製耐圧容器に2-フェノキシエタノール50.0g(0.36mol)、1-メチル-2-ピロリドン450.0g(4.54mol)、tert-ブトキシカリウム8.1g(0.07mol)を入れ、回転数600rpmで攪拌しながら系内を窒素ガスで置換した。その後、反応液温度を100℃にして系内をアセチレンガスで置換し、圧力0.04MPaで一定になるように連続的にアセチレンを供給しながら、100℃で2時間反応させた。反応液のガスクロマトグラフィー分析の結果、原料の転化率は95.4%、2-フェノキシエチルビニルエーテルの収率は76.1%、フェニルビニルエーテルの収率は5.1%であった。

[0086] 2. (フェニルビニルエーテルの製造)

上記反応の系内を再度窒素ガスで置換し、tert-ブトキシカリウム8.1g(0.07mol)を加えて反応液温度を120℃に上げ、1時間加熱した。さらにtert-ブトキシカリウム8.1g(0.07mol)を1時間後、2時間後、3時間後、3.5時間後に加えた。反応液のガスクロマトグラフィー分析の結果、フェニルビニルエーテルの収率は38.7%であった。

[0087] 比較例1:フェニルビニルエーテルの製造

攪拌器、圧力計、ガス導入ライン、ガスパーズライン、サンプリングラインを備えた内容量1LのSUS製耐圧容器にフェノール50.0g(0.53mol)、ジメチルスルホキシド450.7g(5.76mol)、水酸

化カリウム6.0g (0.11mol)を入れ、回転数600rpmで攪拌しながら系内を窒素ガスで置換した。続けて、反応液温度を140℃にした後、系内をアセチレンガスで置換し、圧力0.04MPaに保ちながら、140℃で10時間保持した。反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、原料が全く減少していないことを確認した。

[0088] 比較例1で示されるように、フェノールのフェノール性水酸基はアセチレンによるビニル化が困難であり、フェノールを原料としてフェニルビニルエーテルを得ることはできない。一方、実施例1乃至4で示されるように、アセチレンを用いて2-フェノキシエタノールをビニル化し、更に本発明方法によりビニロキシエトキシ基をビニロキシ基に変換することにより、フェニルビニルエーテルを得ることができる。

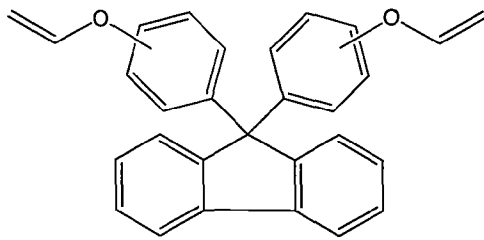
[0089] 実施例5：9,9-ビス-(4-ビニロキシフェニル)フルオレンの製造
攪拌器、圧力計、ガス導入ライン、ガスパーズライン、サンプリングラインを備えた内容量1LのSUS製耐圧容器に9,9-ビス-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン100.1g (0.23mol)、ジメチルスルホキシド400.9g (5.13mol)、水酸化カリウム2.7g (0.05mol)を入れ、回転数600rpmで攪拌しながら系内を窒素ガスで置換した。続けて、反応液温度を100℃にした後、系内をアセチレンガスで置換し、圧力0.04MPaで一定になるように連続的にアセチレンを供給しながら、100℃で6時間反応させた。

[0090] 続けて、上記反応の系内を再度窒素ガスで置換し、反応液温度100℃で3時間、水酸化カリウム10.5g (0.19mol)加えて10時間加熱した。更に、水酸化カリウムを13.2g (0.24mol)加え、反応液内温を120℃にして7時間加熱した。

[0091] 反応溶液を1L分液ロートに入れ、トルエン100g、イオン交換水100gを加えて、抽出操作をおこなった。上層-1を取分け、下層に再びトルエン100g、イオン交換水100gを加えて抽出操作をおこなった。上層-2をとりわけ、上層-1とあわせて500mL分液ロートに入れ、イオン

交換水 100 g を加えて、洗浄操作をおこなった。得られた上層を取分け、エバポレータを用いて濃縮し、黄褐色粘稠液体 22.8 g を得た。黄褐色粘稠液体をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、展開溶媒：トルエン）で精製し、生成物（淡黄色固体）9.0 g を得た。NMR および IR 測定を行い、得られた化合物が、下記式で示される 9,9-ビス-(4-ビニロキシフェニル)フルオレンであることを確認した（純度 90.8%、収率 8.8%）。

[0092] [化17]



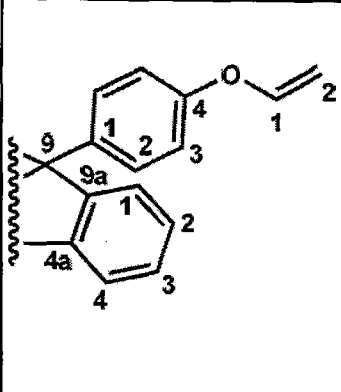
[0093] 得られた 9,9-ビス-(4-ビニロキシフェニル)フルオレンの¹H-NMR 測定結果（アセトン-d₆、400MHz）を表1及び図1に、¹³C-NMR 測定結果（アセトン-d₆、100MHz）を表1及び図2に示す。

[0094] [表1]

	δ / ppm		J / Hz		Assignment
		4.40	dd	7.9, 4.0	2H
	4.70	dd	13.9, 4.0	2H	Vinyl-H2
	6.71	dd	13.9, 7.9	2H	Vinyl-H3
	6.91	d	11.9	4H	Ph-H2
	7.18	d	11.9	4H	Ph-H1
	7.30	td	7.9, 4.0	2H	Flu-H2
	7.38	td	7.9, 4.0	2H	Flu-H3
	7.45	dt like	7.9	2H	Flu-H1
	7.88	dt like	7.9	2H	Flu-H4

[0095]

[表2]

	δ / ppm	Assignment
	65.08	Flu-C9
	95.24	Vinyl-C2
	117.20	Ph-C3
	121.13	Flu-C4
	126.88	Flu-C3
	128.47	Flu-C2
	128.61	Flu-C1
	130.12	Ph-C2
	140.77	Flu-C4a
	141.42	Ph-C1
	148.94	Flu-C9a
	152.08	Vinyl-C1
	156.40	Ph-C4

[0096] 又、得られた9,9-ビス-(4-ビニロキシフェニル)フルオレンの¹Rチャートを図3に示す。

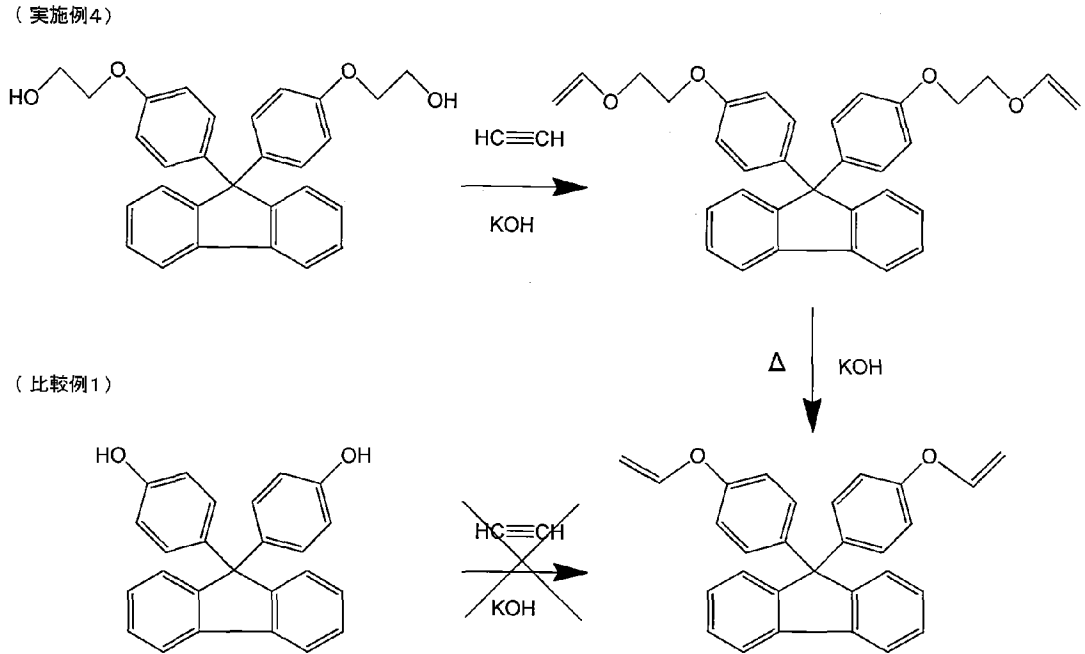
[0097] 比較例2：9,9-ビス-(4-ビニロキシフェニル)フルオレンの製造<2>

攪拌器、圧力計、ガス導入ライン、ガスパーズライン、サンプリングラインを備えた内容量1LのSUS製耐圧容器に9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン49.5g(0.14mol)、ジメチルスルホキシド450.7g(5.76mol)、水酸化カリウム1.6g(0.03mol)を入れ、回転数600rpmで攪拌しながら系内を窒素ガスで置換した。続けて、反応液温度を100℃にした後、系内をアセチレンガスで置換し、圧力0.04MPaに保ちながら、100℃で5時間保持した。更に、120℃で4時間、反応130℃で3時間保持した。反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、原料が全く減少していないことを確認した。

[0098] 比較例2で示されるように、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンのフェノール性水酸基はアセチレンによるビニル化が困難であり、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを原料として9,9-ビス-(4-ビニロキシフェニル)フルオレンを得ることはできない。一方、実施例5で示されるように、アセチレンを用いて9,9-ビス-(4-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンをビニル化し、更に本発明方法

によりビニロキシエトキシ基をビニロキシ基に変換することにより、9, 9-ビス-(4-ビニロキシフェニル)フルオレンを得ることができる。

[0099] [化18]

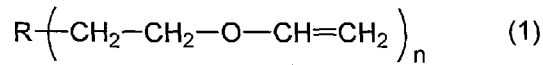


[0100] 尚、9, 9-ビス-(4-ビニロキシフェニル)フルオレンに関しては、CAS番号が付与されておらず、本発明者等の知るかぎりでは文献に記載が見当たらないので、この化合物は新規化合物であると考えられる。

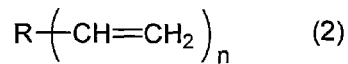
[0101] 9, 9-ビスフェニルフルオレン骨格は剛直な構造であると共に、共役構造を有し、かつ高炭素密度を有する構造であるため、9, 9-ビスフェニルフルオレン骨格を有する重合性化合物は、耐熱性、光学特性、密着性、エッチング耐性等において優れた硬化物を与えることが知られている。本発明で得られる9, 9-ビス-(4-ビニロキシフェニル)フルオレンも、レジスト、インキ、塗料、接着剤、光学材料の原料等に用いられる耐熱性、光学特性、密着性、エッチング耐性等において優れた重合性組成物原料として、或いは種々の合成試薬として有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (1)



(式中、Rはn個のフェノール性水酸基を有するフェノール類の残基であり、nは1～3の整数を示す)で表される、フェノール性水酸基の水素原子がビニロキシエチル基で置換された構造を有する芳香族ビニルエーテル(1)を、無溶媒又は非プロトン性極性溶媒中、アルカリ金属化合物の存在下で加熱することにより、下記式(2)



{式中、R及びnは式(1)と同義である}で表される、フェノール性水酸基の水素原子がビニル基で置換された構造を有する芳香族ビニルエーテル(2)に変換することを特徴とする芳香族ビニルエーテルの製造方法。

[請求項2] Rが、フェノール残基、アルキルフェノール類の残基、フェニルフェノール類の残基、ビフェノール類及びその誘導体の残基、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン類及びその誘導体の残基、ビス(ヒドロキシフェニル)フェニルアルカン類及びその誘導体の残基、シクロアルキリデンビスフェノール類及びその誘導体の残基、フルオレンビスフェノール類及びその誘導体の残基から選択されるフェノール類の残基である請求項1に記載の芳香族ビニルエーテルの製造方法。

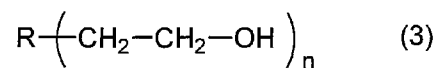
[請求項3] 前記アルカリ金属化合物が、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属アルコラートである請求項1又は2に記載の芳香族ビニルエーテルの製造方法。

[請求項4] 芳香族ビニルエーテルの変換反応を、80～150℃の温度範囲で

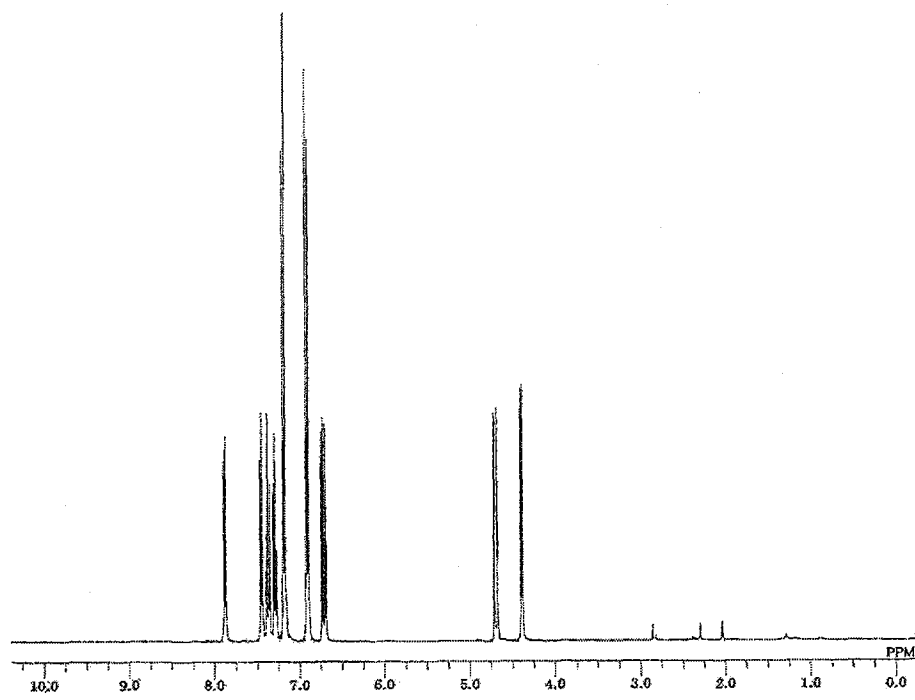
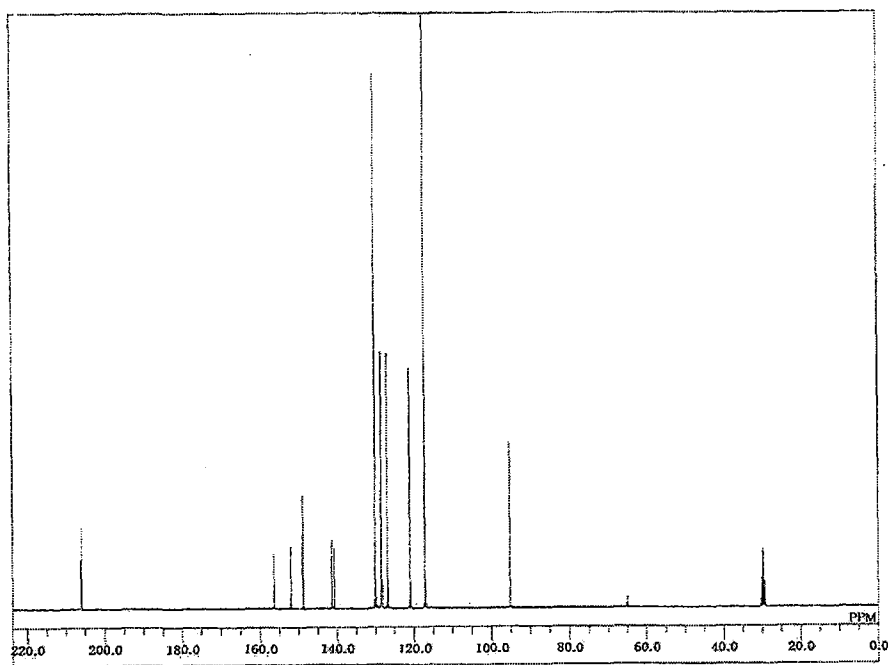
行う請求項 1～3 の何れか一項に記載の芳香族ビニルエーテルの製造方法。

[請求項5] 芳香族ビニルエーテルの変換反応を、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエチレングリコールジメチルエーテルから選択される1種又は2種以上の非プロトン性極性溶媒中で行う請求項 1～4 の何れか一項に記載の芳香族ビニルエーテルの製造方法。

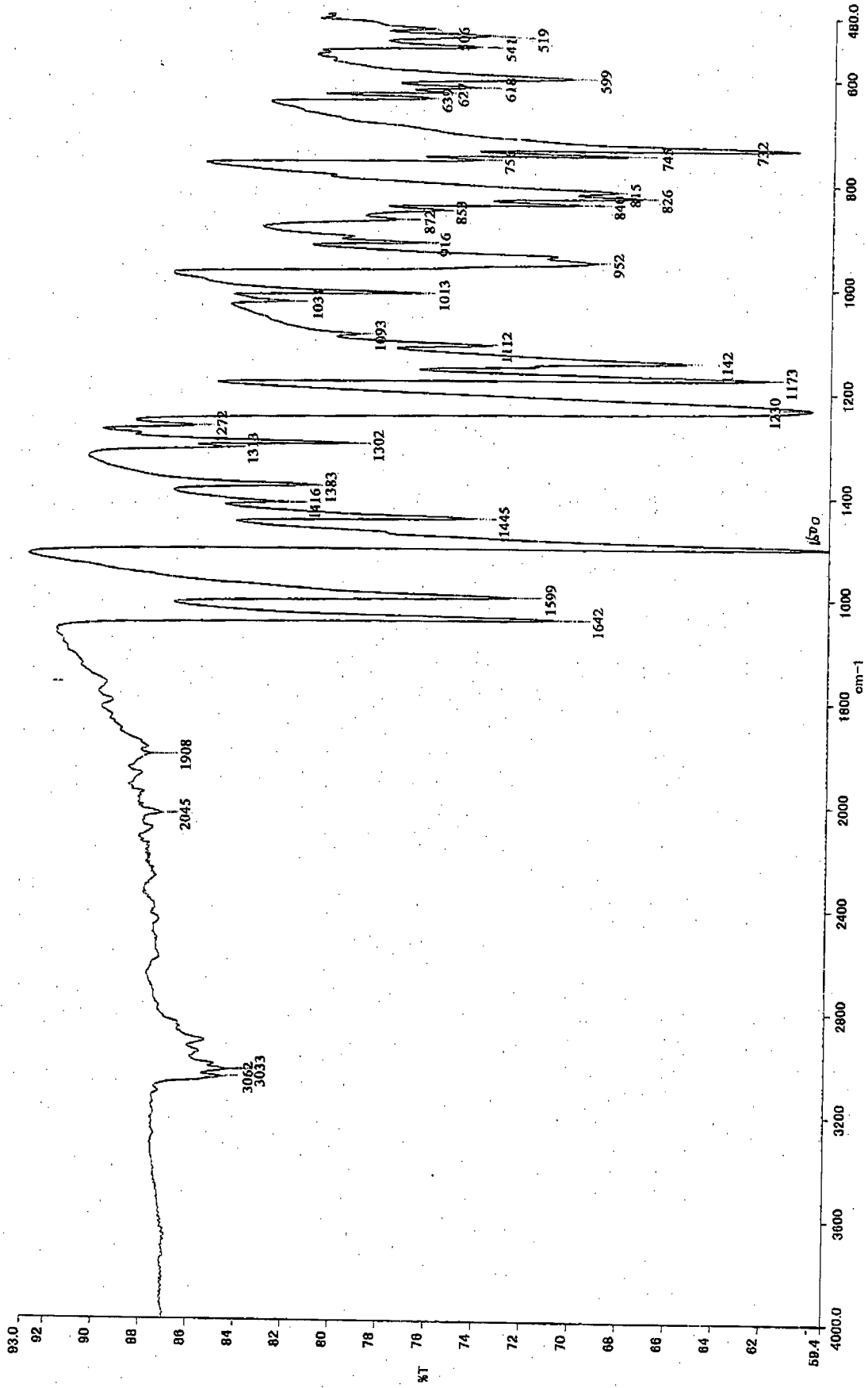
[請求項6] 前記芳香族ビニルエーテル (1) が、下記式 (3)



{式中、R及びnは式(1)と同義である} で表される芳香族アルコール(3)とアセチレンとの付加反応により得られたものである請求項 1～5 の何れか一項に記載の芳香族ビニルエーテルの製造方法。

[1][2]

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/004601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C41/18(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i, C07C43/215(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)

C07C41/18, C07B61/00, C07C43/215

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDREAMII), CAPLUS (STN), 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.
A	B.A.TROFIMOV, et al., Pyrolysis of vinyl monoethers of diols in the presence of alkali, Zhurnal Organicheskoi Khimii, Vol.22, No.8, p.1583-1587 (1986).	1-6
A	W.REPPE, et al., Vinylierung, Justus Liebigs Annalen der Chemie, Vol.601, p.81-111 (1956).	1-6
P, A	WO 2012/020688 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 16 February 2012 (16.02.2012), paragraphs [0074] to [0081]; preparation examples 1 to 7 (Family: none)	1-6

 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
01 October, 2012 (01.10.12)Date of mailing of the international search report
09 October, 2012 (09.10.12)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 (IPC))
 Int.Cl. C07C41/18(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i, C07C43/215(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 (IPC))
 Int.Cl. C07C41/18, C07B61/00, C07C43/215

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 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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)
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), CAplus(STN), 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
A	B. A. TROFIMOV, et al., Pyrolysis of vinyl monoethers of diols in the presence of alkali, Zhurnal Organicheskoi Khimii, Vol.22, No.8, p.1583-1587 (1986).	1-6
A	W. REPPE, et al., Vinylierung, Justus Liebig's Annalen der Chemie, Vol.601, p.81-111 (1956).	1-6

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 01.10.2012	国際調査報告の発送日 09.10.2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 小久保 敦規 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 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
P, A	WO 2012/020688 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2012. 02. 16, [0074]-[0081] 製造例 1-7 (ファミリーなし)	1-6