(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4186237号
(P4186237)
(45)発行日　平成20年11月26日(2008.11.26)　(24)登録日　平成20年9月19日(2008.9.19)

(51)Int.Cl.　　F I
C07C 67/24 (2006.01)　　C07C 67/24
C07C 69/157 (2006.01)　　C07C 69/157

請求項の数 2　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平9-144549
(22)出願日　平成9年5月20日(1997.5.20)
(65)公開番号　特開平10-316618
(43)公開日　平成10年12月2日(1998.12.2)
審査請求日　平成14年9月27日(2002.9.27)

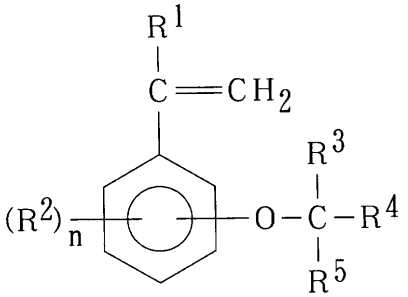
(73)特許権者　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都中央区築地五丁目６番１０号
(74)代理人　100100985
弁理士　福沢　俊明
(72)発明者　河口　和雄
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　岩永　伸一郎
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内

審査官　木村　敏康

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ヒドロキシスチレンエステル類の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）で表されるスチレン誘導体を、ぎ酸、酢酸、プロピオン酸およびしゅう酸の群の単独または２種以上の混合物の存在下で、モノカルボン酸無水物と反応させることを特徴とするヒドロキシスチレンエステル類の製造方法。
【化１】



...（1）

〔一般式（１）において、R^1 は水素原子またはメチル基を示し、R^2 は水素原子、炭素数１～４のアルキル基または炭素数１～４のアルコキシル基を示し、R^2 が複数存在するとき相互に同一でも異なってもよく、R^3 、R^4 およびR^5 は相互に同一でも異なってもよく、炭素数１～４のアルキル基を示し、ｎは０～４の整数である。〕
【請求項２】

モノカルボン酸無水物が飽和脂肪族モノカルボン酸無水物であることを特徴とする請求項１に記載のヒドロキシスチレンエステル類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レジスト用樹脂を含む各種の工業材料の中間原料として有用なヒドロキシスチレンエステル類の改良された製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

ヒドロキシスチレン類のフェノール性水酸基をエステル化したヒドロキシスチレンエステル類は、レジスト用樹脂を含む各種の工業材料の中間原料として広範な用途を有している。しかしながら、ヒドロキシスチレンエステル類の製造には、従来非常に複雑な多段階の工程を要しており、その結果その価格も高価となり、また生産性も低く、工業原料として使用する上で大きな障害となっている。

即ち、ヒドロキシスチレンエステル類は、商業的には、例えば、フェノールからヒドロキシアセトフェノンを合成したのち、エステル化、水添および脱水の諸工程を経て製造されており、全製造工程が長いばかりか、各工程における収率も低いため、目的とするヒドロキシスチレンエステル類が高価なものとなり、生産性も低かった。

また、他の製造方法として、（ｉ）エチルフェノールのエステルを臭素化したのち脱臭化水素化する方法、（ii）ヒドロキシフェニルアルデヒドのエステルからヒドロキシけい皮酸エステルを経て脱炭酸する方法、(iii) ヒドロキシフェニルアルデヒドのエステルのグリニア反応法、（iv）ヒドロキシフェニルアルデヒドのエステルのウイッティヒ反応法、（ｖ）ヨウ化フェノールのエステルとビニルｔ－ブチル錫とのカップリング反応法、（vi）ビニルフェノールとカルボン酸無水物とのエステル化反応法等も知られている。

これらの製造方法のうち、（ｉ）および（ii）の方法は、やはり全製造工程が長く、各工程の収率も低いため、従来の商業的方法における問題を解決できない。また(iii) および（iv）の方法は、実験室レベルでの合成法に止まっており、工業的には必ずしも採用できない。また（ｖ）の方法は、反応原料が高価であるため、製品も高価なものとならざるをえない。さらに（vi）の方法は、反応原料であるビニルフェノールが不安定で取扱が困難であり、工業的には問題がある。

以上のように、ヒドロキシスチレンエステル類を高純度かつ安価に製造しうる汎用性のある方法は、未だ確立されていないのが現状である。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、前記従来の問題点を克服し、高純度のヒドロキシスチレンエステル類を安価かつ高収率に製造することができるヒドロキシスチレンエステル類の製造方法を提供することにある。

【０００４】

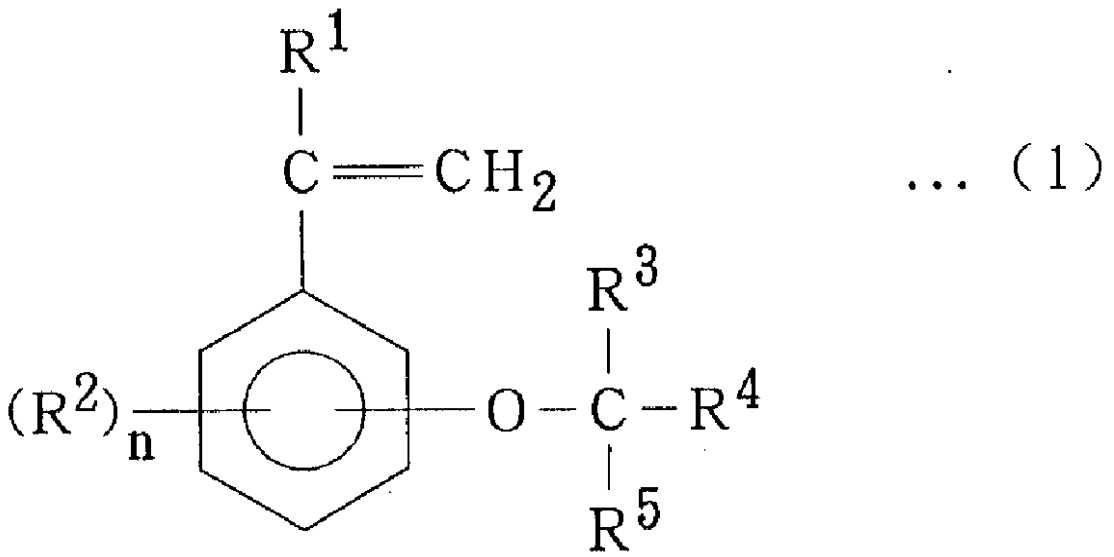
【課題を解決するための手段】

本発明の要旨は、

下記一般式（１）で表されるスチレン誘導体を、ぎ酸、酢酸、プロピオン酸およびしゅう酸の群の単独または２種以上の混合物の存在下で、モノカルボン酸無水物と反応させることを特徴とするヒドロキシスチレンエステル類の製造方法、からなる。

【０００５】

【化１】

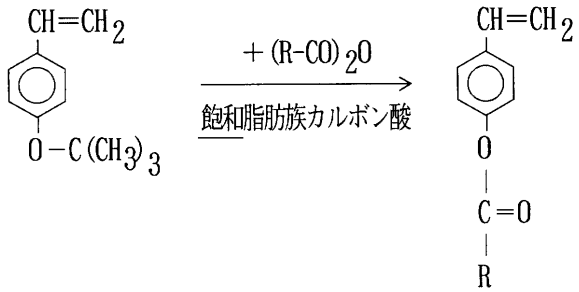


... (1)

【０００６】
〔一般式（１）において、R^1 は水素原子またはメチル基を示し、R^2 は水素原子、炭素数１～４のアルキル基または炭素数１～４のアルコキシル基を示し、
R^2 が複数存在するとき相互に同一でも異なってもよく、R^3 、R^4 およびR^5 は相互に同一でも異なってもよく、炭素数１～４のアルキル基を示し、ｎは０～４の整数である。〕

【０００７】
以下、本発明を詳細に説明する。
本発明における反応原料である前記一般式（１）で表されるスチレン誘導体（以下、「スチレン誘導体（１）」という。）は、従来から、医薬品、農薬製造用中間体、レジスト用樹脂の原料等として広く用いられている安価な汎用の化合物である。
本発明においては、このようなスチレン誘導体（１）を、ぎ酸、酢酸、プロピオン酸およびしゅう酸（以下、これらのカルボン酸をまとめて「飽和脂肪族カルボン酸」という。）の群の単独または２種以上の混合物の存在下で、モノカルボン酸無水物と反応させて、目的とするヒドロキシスチレンエステル類を製造する。
この反応は、典型的には、下記式で表される。

【０００８】
【化２】

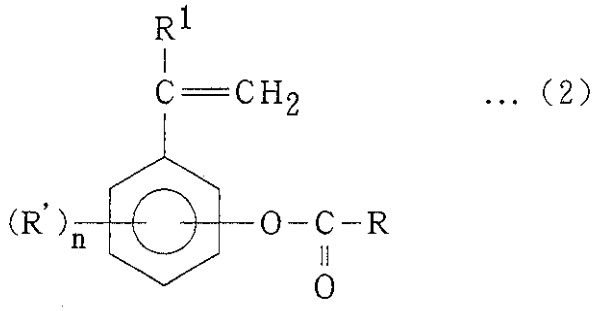


【０００９】
（但し、Ｒはモノカルボン酸無水物に由来する有機基である。）
前記式で表される反応過程では、スチレン誘導体（１）中のｔ－アルコキシル基（－ＯＣ（R^3）（R^4）（R^5））が水酸基に変換され、この水酸基がモノカルボン酸無水物によりエステル化される。また、スチレン誘導体（１）がR^2 としてｔ－ブトキシ基を１個以上有するときは、反応条件によっては該ｔ－ブトキシ基の少なくとも一部も同時に水酸基に変換され、この水酸基がモノカルボン酸無水物によりエステル化される場合もある。
本発明におけるスチレン誘導体（１）とモノカルボン酸無水物との反応により製造される

ヒドロキシスチレンエステル類は、一般に下記式（２）で表される。

【００１０】

【化３】



...（2）

【００１１】

〔一般式（２）において、R^1 およびｎは一般式（１）におけるそれぞれR^1 およびｎと同義であり、Ｒ’は水素原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシル基または－Ｃ（＝Ｏ）Ｒを示し、Ｒ’が複数存在するとき相互に同一でも異なってもよく、Ｒはモノカルボン酸無水物に由来する有機基を示す。〕

【００１２】

従来、ベンゼン環に結合したｔ－アルコキシル基（例えば、ｔ－ブトキシ基）を水酸基に変換する際には、一般に、硫酸等の鉱酸や、ｐ－トルエンスルホン酸等の有機酸などの強酸が触媒として用いられてきた。しかしながら、スチレン誘導体（１）は、強酸と接触すると、直ちにカチオン重合してしまうため、これまでスチレン誘導体（１）を反応原料としてヒドロキシスチレンエステル類を製造することができなかった。

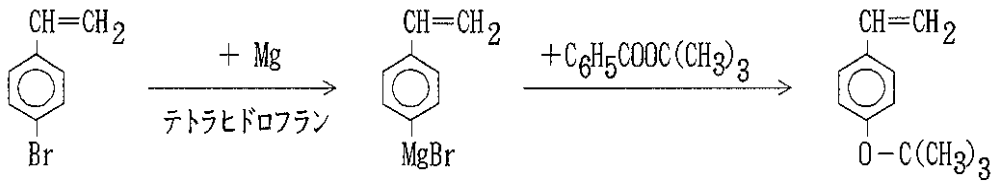
そこで、本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、酸触媒として飽和脂肪族カルボン酸を用いてｔ－アルコキシル基を水酸基に変換させ、不安定なヒドロキシスチレン類を一時的に生成させたのち、直ちにエステル化剤であるモノカルボン酸無水物を作用させることにより、目的とするヒドロキシスチレンエステル類を、定量的に製造することができることを見い出し、本発明をなすに至った。

【００１３】

前記一般式（１）において、R^2 、R^3 、R^4 およびR^5 の炭素数１～４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、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基を挙げることができ、またR^2 の炭素数１～４のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｉ－ブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基を挙げることができる。スチレン誘導体（１）は、例えば、Macromolecules, 22, 509(1989) 記載の方法により、例えば、下記するような反応経過を経て容易に合成することができる。

【００１４】

【化４】



【００１５】

スチレン誘導体（１）の具体例としては、

ｏ－ｔ－ブトキシスチレン、ｍ－ｔ－ブトキシスチレン、ｐ－ｔ－ブトキシスチレン、ｏ－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、ｍ－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、ｐ－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、
４－メチル－３－ｔ－ブトキシスチレン、５－メチル－３－ｔ－ブトキシスチレン、６－メチル－３－ｔ－ブトキシスチレン、２－メチル－４－ｔ－ブトキシスチレン、３－メチル－４－ｔ－ブトキシスチレン、４－メチル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、５－メチル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、６－メチル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、２－メチル－４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、３－メチル－４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、
４－エチル－３－ｔ－ブトキシスチレン、５－エチル－３－ｔ－ブトキシスチレン、６－エチル－３－ｔ－ブトキシスチレン、２－エチル－４－ｔ－ブトキシスチレン、３－エチル－４－ｔ－ブトキシスチレン、４－エチル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、５－エチル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、６－エチル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、２－エチル－４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、３－エチル－４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、
４－ｎ－プロピル－３－ｔ－ブトキシスチレン、５－ｎ－プロピル－３－ｔ－ブトキシスチレン、６－ｎ－プロピル－３－ｔ－ブトキシスチレン、２－ｎ－プロピル－４－ｔ－ブトキシスチレン、３－ｎ－プロピル－４－ｔ－ブトキシスチレン、４－ｎ－プロピル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、５－ｎ－プロピル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、６－ｎ－プロピル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、２－ｎ－プロピル－４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、３－ｎ－プロピル－４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、
４－ｉ－プロピル－３－ｔ－ブトキシスチレン、５－ｉ－プロピル－３－ｔ－ブトキシスチレン、６－ｉ－プロピル－３－ｔ－ブトキシスチレン、２－ｉ－プロピル－４－ｔ－ブトキシスチレン、３－ｉ－プロピル－４－ｔ－ブトキシスチレン、４－ｉ－プロピル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、５－ｉ－プロピル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、６－ｉ－プロピル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、２－ｉ－プロピル－４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、３－ｉ－プロピル－４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、
４－ｎ－ブチル－３－ｔ－ブトキシスチレン、５－ｎ－ブチル－３－ｔ－ブトキシスチレン、６－ｎ－ブチル－３－ｔ－ブトキシスチレン、２－ｎ－ブチル－４－ｔ－ブトキシスチレン、３－ｎ－ブチル－４－ｔ－ブトキシスチレン、４－ｎ－ブチル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、５－ｎ－ブチル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、６－ｎ－ブチル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、２－ｎ－ブチル－４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、３－ｎ－ブチル－４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、４－ｔ－ブチル－３－ｔ－ブトキシスチレン、５－ｔ－ブチル－３－ｔ－ブトキシスチレン、６－ｔ－ブチル－３－ｔ－ブトキシスチレン、２－ｔ－ブチル－４－ｔ－ブトキシスチレン、３－ｔ－ブチル－４－ｔ－ブトキシスチレン、４－ｔ－ブチル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、５－ｔ－ブチル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、６－ｔ－ブチル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、２－ｔ－ブチル－４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、３－ｔ－ブチル－４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、
４，６－ジメチル－３－ｔ－ブトキシスチレン、３，６－ジメチル－４－ｔ－ブトキシスチレン、４，６－ジメチル－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、３，６－ジメチル－４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、
４－メトキシ－３－ｔ－ブトキシスチレン、５－メトキシ－３－ｔ－ブトキシスチレン、６－メトキシ－３－ｔ－ブトキシスチレン、２－メトキシ－４－ｔ－ブトキシスチレン、３－メトキシ－４－ｔ－ブトキシスチレン、４－メトキシ－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、５－メトキシ－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、６－メトキシ－３－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、２－メトキシ－４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、３－メトキシ－４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、

２，４－ジ－ｔ－ブトキシスチレン、３，４－ジ－ｔ－ブトキシスチレン、３，５－ジ－ｔ－ブトキシスチレン、３，６－ジ－ｔ－ブトキシスチレン、２，４－ジ－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、３，４－ジ－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、３，５－ジ－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、３，６－ジ－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン等のｔ－ブトキシスチレンまたはｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン類；

【００１６】

ｍ－（２’－メチル－２’－ブトキシ）スチレン、ｐ－（２’－メチル－２’－ブトキシ）スチレン、ｍ－（２’－メチル－２’－ブトキシ）－α－メチルスチレン、ｐ－（２’－メチル－２’－ブトキシ）－α－メチルスチレン、４－メチル－３－（２’－メチル－２’－ブトキシ）スチレン、５－メチル－３－（２’－メチル－２’－ブトキシ）スチレン、６－メチル－３－（２’－メチル－２’－ブトキシ）スチレン、２－メチル－４－（２’－メチル－２’－ブトキシ）スチレン、３－メチル－４－（２’－メチル－２’－ブトキシ）スチレン、４－メチル－３－（２’－メチル－２’－ブトキシ）－α－メチルスチレン、５－メチル－３－（２’－メチル－２’－ブトキシ）－α－メチルスチレン、６－メチル－３－（２’－メチル－２’－ブトキシ）－α－メチルスチレン、２－メチル－４－（２’－メチル－２’－ブトキシ）－α－メチルスチレン、３－メチル－４－（２’－メチル－２’－ブトキシ）－α－メチルスチレン等の（２’－メチル－２’－ブトキシ）スチレンまたは（２’－メチル－２’－ブトキシ）－α－メチルスチレン類；

ｍ－（２’－メチル－２’－ペンチルオキシ）スチレン、ｐ－（２’－メチル－２’－ペンチルオキシ）スチレン、ｍ－（２’－メチル－２’－ペンチルオキシ）－α－メチルスチレン、ｐ－（２’－メチル－２’－ペンチルオキシ）－α－メチルスチレン、４－メチル－３－（２’－メチル－２’－ペンチルオキシ）スチレン、５－メチル－３－（２’－メチル－２’－ペンチルオキシ）スチレン、６－メチル－３－（２’－メチル－２’－ペンチルオキシ）スチレン、２－メチル－４－（２’－メチル－２’－ペンチルオキシ）スチレン、３－メチル－４－（２’－メチル－２’－ペンチルオキシ）スチレン、４－メチル－３－（２’－メチル－２’－ペンチルオキシ）－α－メチルスチレン、５－メチル－３－（２’－メチル－２’－ペンチルオキシ）－α－メチルスチレン、６－メチル－３－（２’－メチル－２’－ペンチルオキシ）－α－メチルスチレン、２－メチル－４－（２’－メチル－２’－ペンチルオキシ）－α－メチルスチレン、３－メチル－４－（２’－メチル－２’－ペンチルオキシ）－α－メチルスチレン等の（２’－メチル－２’－ペンチルオキシ）スチレンまたは（２’－メチル－２’－ペンチルオキシ）－α－メチルスチレン類；

ｍ－（２’－メチル－２’－ヘキシルオキシ）スチレン、ｐ－（２’－メチル－２’－ヘキシルオキシ）スチレン、ｍ－（２’－メチル－２’－ヘキシルオキシ）－α－メチルスチレン、ｐ－（２’－メチル－２’－ヘキシルオキシ）－α－メチルスチレン、４－メチル－３－（２’－メチル－２’－ヘキシルオキシ）スチレン、５－メチル－３－（２’－メチル－２’－ヘキシルオキシ）スチレン、６－メチル－３－（２’－メチル－２’－ヘキシルオキシ）スチレン、２－メチル－４－（２’－メチル－２’－ヘキシルオキシ）スチレン、３－メチル－４－（２’－メチル－２’－ヘキシルオキシ）スチレン、４－メチル－３－（２’－メチル－２’－ヘキシルオキシ）－α－メチルスチレン、５－メチル－３－（２’－メチル－２’－ヘキシルオキシ）－α－メチルスチレン、６－メチル－３－（２’－メチル－２’－ヘキシルオキシ）－α－メチルスチレン、２－メチル－４－（２’－メチル－２’－ヘキシルオキシ）－α－メチルスチレン、３－メチル－４－（２’－メチル－２’－ヘキシルオキシ）－α－メチルスチレン等の（２’－メチル－２’－ヘキシルオキシ）スチレンまたは（２’－メチル－２’－ヘキシルオキシ）－α－メチルスチレン類；

【００１７】

ｍ－（３’－メチル－３’－ペンチルオキシ）スチレン、ｐ－（３’－メチル－３’－ペンチルオキシ）スチレン、ｍ－（３’－メチル－３’－ペンチルオキシ）－α－メチルス

チレン、ｐ－（３’－メチル－３’－ペンチルオキシ）－α－メチルスチレン、
４－メチル－３－（３’－メチル－３’－ペンチルオキシ）スチレン、５－メチル－３－（３’－メチル－３’－ペンチルオキシ）スチレン、６－メチル－３－（３’－メチル－３’－ペンチルオキシ）スチレン、２－メチル－４－（３’－メチル－３’－ペンチルオキシ）スチレン、３－メチル－４－（３’－メチル－３’－ペンチルオキシ）スチレン、
４－メチル－３－（３’－メチル－３’－ペンチルオキシ）－α－メチルスチレン、５－メチル－３－（３’－メチル－３’－ペンチルオキシ）－α－メチルスチレン、６－メチル－３－（３’－メチル－３’－ペンチルオキシ）－α－メチルスチレン、２－メチル－４－（３’－メチル－３’－ペンチルオキシ）－α－メチルスチレン、３－メチル－４－（３’－メチル－３’－ペンチルオキシ）－α－メチルスチレン
等の（３’－メチル－３’－ペンチルオキシ）スチレンまたは（３’－メチル－３’－ペンチルオキシ）－α－メチルスチレン類；
ｍ－（３’－メチル－３’－ヘキシルオキシ）スチレン、ｐ－（３’－メチル－３’－ヘキシルオキシ）スチレン、ｍ－（３’－メチル－３’－ヘキシルオキシ）－α－メチルスチレン、ｐ－（３’－メチル－３’－ヘキシルオキシ）－α－メチルスチレン、
４－メチル－３－（３’－メチル－３’－ヘキシルオキシ）スチレン、５－メチル－３－（３’－メチル－３’－ヘキシルオキシ）スチレン、６－メチル－３－（３’－メチル－３’－ヘキシルオキシ）スチレン、２－メチル－４－（３’－メチル－３’－ヘキシルオキシ）スチレン、３－メチル－４－（３’－メチル－３’－ヘキシルオキシ）スチレン、
４－メチル－３－（３’－メチル－３’－ヘキシルオキシ）－α－メチルスチレン、５－メチル－３－（３’－メチル－３’－ヘキシルオキシ）－α－メチルスチレン、６－メチル－３－（３’－メチル－３’－ヘキシルオキシ）－α－メチルスチレン、２－メチル－４－（３’－メチル－３’－ヘキシルオキシ）－α－メチルスチレン、３－メチル－４－（３’－メチル－３’－ヘキシルオキシ）－α－メチルスチレン
等の（３’－メチル－３’－ヘキシルオキシ）スチレンまたは（３’－メチル－３’－ヘキシルオキシ）－α－メチルスチレン類；
【００１８】
ｍ－（３’－メチル－３’－ヘプチルオキシ）スチレン、ｐ－（３’－メチル－３’－ヘプチルオキシ）スチレン、ｍ－（３’－メチル－３’－ヘプチルオキシ）－α－メチルスチレン、ｐ－（３’－メチル－３’－ヘプチルオキシ）－α－メチルスチレン、
４－メチル－３－（３’－メチル－３’－ヘプチルオキシ）スチレン、５－メチル－３－（３’－メチル－３’－ヘプチルオキシ）スチレン、６－メチル－３－（３’－メチル－３’－ヘプチルオキシ）スチレン、３－メチル－４－（３’－メチル－３’－ヘプチルオキシ）スチレン、２－メチル－４－（３’－メチル－３’－ヘプチルオキシ）スチレン、
４－メチル－３－（３’－メチル－３’－ヘプチルオキシ）－α－メチルスチレン、５－メチル－３－（３’－メチル－３’－ヘプチルオキシ）－α－メチルスチレン、６－メチル－３－（３’－メチル－３’－ヘプチルオキシ）－α－メチルスチレン、２－メチル－４－（３’－メチル－３’－ヘプチルオキシ）－α－メチルスチレン、３－メチル－４－（３’－メチル－３’－ヘプチルオキシ）－α－メチルスチレン
等の（３’－メチル－３’－ヘプチルオキシ）スチレンまたは（３’－メチル－３’－ヘプチルオキシ）－α－メチルスチレン類；
ｍ－（４’－メチル－４’－ヘプチルオキシ）スチレン、ｐ－（４’－メチル－４’－ヘプチルオキシ）スチレン、ｍ－（４’－メチル－４’－ヘプチルオキシ）－α－メチルスチレン、ｐ－（４’－メチル－４’－ヘプチルオキシ）－α－メチルスチレン、
４－メチル－３－（４’－メチル－４’－ヘプチルオキシ）スチレン、５－メチル－３－（４’－メチル－４’－ヘプチルオキシ）スチレン、６－メチル－３－（４’－メチル－４’－ヘプチルオキシ）スチレン、２－メチル－４－（４’－メチル－４’－ヘプチルオキシ）スチレン、３－メチル－４－（４’－メチル－４’－ヘプチルオキシ）スチレン、
４－メチル－３－（４’－メチル－４’－ヘプチルオキシ）－α－メチルスチレン、５－メチル－３－（４’－メチル－４’－ヘプチルオキシ）－α－メチルスチレン、６－メチ

ル－３－（４’－メチル－４’－ヘプチルオキシ）－α－メチルスチレン、２－メチル－４－（４’－メチル－４’－ヘプチルオキシ）－α－メチルスチレン、３－メチル－４－（４’－メチル－４’－ヘプチルオキシ）－α－メチルスチレン
等の（４’－メチル－４’－ヘプチルオキシ）スチレンまたは（４’－メチル－４’－ヘプチルオキシ）－α－メチルスチレン類；

【００１９】

ｍ－（４’－メチル－４’－オクチルオキシ）スチレン、ｐ－（４’－メチル－４’－オクチルオキシ）スチレン、ｍ－（４’－メチル－４’－オクチルオキシ）－α－メチルスチレン、ｐ－（４’－メチル－４’－オクチルオキシ）－α－メチルスチレン、４－メチル－３－（４’－メチル－４’－オクチルオキシ）スチレン、５－メチル－３－（４’－メチル－４’－オクチルオキシ）スチレン、６－メチル－３－（４’－メチル－４’－オクチルオキシ）スチレン、２－メチル－４－（４’－メチル－４’－オクチルオキシ）スチレン、３－メチル－４－（４’－メチル－４’－オクチルオキシ）スチレン、４－メチル－３－（４’－メチル－４’－オクチルオキシ）－α－メチルスチレン、５－メチル－３－（４’－メチル－４’－オクチルオキシ）－α－メチルスチレン、６－メチル－３－（４’－メチル－４’－オクチルオキシ）－α－メチルスチレン、２－メチル－４－（４’－メチル－４’－オクチルオキシ）－α－メチルスチレン、３－メチル－４－（４’－メチル－４’－オクチルオキシ）－α－メチルスチレン
等の（４’－メチル－４’－オクチルオキシ）スチレンまたは（４’－メチル－４’－オクチルオキシ）－α－メチルスチレン類；

ｍ－（５’－メチル－５’－ノニルオキシ）スチレン、ｐ－（５’－メチル－５’－ノニルオキシ）スチレン、ｍ－（５’－メチル－５’－ノニルオキシ）－α－メチルスチレン、ｐ－（５’－メチル－５’－ノニルオキシ）－α－メチルスチレン、４－メチル－３－（５’－メチル－５’－ノニルオキシ）スチレン、５－メチル－３－（５’－メチル－５’－ノニルオキシ）スチレン、６－メチル－３－（５’－メチル－５’－ノニルオキシ）スチレン、２－メチル－４－（５’－メチル－５’－ノニルオキシ）スチレン、３－メチル－４－（５’－メチル－５’－ノニルオキシ）スチレン、４－メチル－３－（５’－メチル－５’－ノニルオキシ）－α－メチルスチレン、５－メチル－３－（５’－メチル－５’－ノニルオキシ）－α－メチルスチレン、６－メチル－３－（５’－メチル－５’－ノニルオキシ）－α－メチルスチレン、２－メチル－４－（５’－メチル－５’－ノニルオキシ）－α－メチルスチレン、３－メチル－４－（５’－メチル－５’－ノニルオキシ）－α－メチルスチレン
等の（５’－メチル－５’－ノニルオキシ）スチレンまたは（５’－メチル－５’－ノニルオキシ）－α－メチルスチレン類
等を挙げることができる。

【００２０】

これらのスチレン誘導体（１）のうち、ｏ－ｔ－ブトキシスチレン、ｍ－ｔ－ブトキシスチレン、ｐ－ｔ－ブトキシスチレン、ｏ－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、ｍ－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、ｐ－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン等が好ましい。

【００２１】

本発明において使用する飽和脂肪族カルボン酸は、ヒドロキシスチレン誘導体（１）とモノカルボン酸無水物との反応時に、触媒および溶媒として作用するものである。

【００２３】

本発明における飽和脂肪族カルボン酸の使用量は、用いる飽和脂肪族カルボン酸の酸性度に応じて適宜選定されるが、スチレン誘導体（１）１００重量部に対して、通常、１～１００００重量部、好ましくは５～５０００重量部、さらに好ましくは１０～１０００重量部である。

【００２４】

また、本発明において、ヒドロキシスチレン類に対するエステル化剤として使用されるモノカルボン酸無水物は、目的とするヒドロキシスチレンエステル類に応じて適宜選択さ

れ、ぎ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ｎ－ウンデシレン酸等の飽和脂肪族モノカルボン酸類；フルオル酢酸、ジフルオル酢酸、トリフルオル酢酸、クロル酢酸、ジクロル酢酸、トリクロル酢酸、ブロム酢酸、ジブロム酢酸、トリブロム酢酸、ヨード酢酸、ジヨード酢酸、トリヨード酢酸、α－クロルプロピオン酸、β－クロルプロピオン酸、α－ブロムプロピオン酸、β－ブロムプロピオン酸、α－ヨードプロピオン酸、β－ヨードプロピオン酸等のハロゲン化飽和脂肪族モノカルボン酸類のほか、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、アンゲリカ酸、チグリン酸、２－ペンテン酸、３－ペンテン酸、４－ペンテン酸、α－エチルアクリル酸、β，β－ジメチルアクリル酸、２－ヘキセン酸、３－ヘキセン酸、４－ヘキセン酸、５－ヘキセン酸、２－メチル－２－ペンテン酸、３－メチル－２－ペンテン酸、４－メチル－２－ペンテン酸、４－メチル－３－ペンテン酸、２－ヘプテン酸、２－オクテン酸、４－デセン酸、９－デセン酸、９－ウンデセン酸、１０－ウンデセン酸、４－ドデセン酸、５－ドデセン酸等のモノエチレン性不飽和脂肪族モノカルボン酸類；プロピオール酸、テトロール酸、エチルプロピオール酸、ｎ－プロピルプロピオール酸、ｉ－プロピルプロピオール酸、ｎ－ブチルプロピオール酸、ｔ－ブチルプロピオール酸、ｎ－アミルプロピオール酸、９－ウンデシン酸等のモノアセチレン性不飽和脂肪族モノカルボン酸類；２，４－ペンタジエン酸、２，４－ヘキサジエン酸、シアリル酢酸等のジエン性不飽和脂肪族モノカルボン酸類；α－クロルアクリル酸、β－クロルアクリル酸、トリクロルアクリル酸、α－ブロムアクリル酸、β－ブロムアクリル酸、α－ヨードアクリル酸、β－ヨードアクリル酸、α－クロルクロトン酸、β－クロルクロトン酸、γ－クロルクロトン酸、α－ブロムクロトン酸、β－ブロムクロトン酸、γ－ブロムクロトン酸等のハロゲン化モノエチレン性不飽和脂肪族モノカルボン酸類のうち、酸無水物を形成しうるものであれば全て使用することができる。

モノカルボン酸無水物の具体例としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸等の飽和脂肪族モノカルボン酸無水物類；無水アクリル酸、無水メタクリル酸、無水クロトン酸等のモノエチレン性不飽和脂肪族モノカルボン酸無水物類；無水プロピオール酸、無水テトロール酸、無水エチルプロピオール酸等のモノアセチレン性不飽和脂肪族モノカルボン酸無水物類；無水２，４－ペンタジエン酸、無水２，５－ヘキサジエン酸等のジエン性不飽和脂肪族モノカルボン酸無水物類；無水フルオル酢酸、無水クロル酢酸、無水ブロム酢酸等のハロゲン化飽和脂肪族モノカルボン酸無水物類；無水α－クロルアクリル酸、無水α－ブロムアクリル酸等のハロゲン化モノエチレン性不飽和脂肪族モノカルボン酸無水物類等を挙げることができる。

本発明におけるモノカルボン酸無水物の使用量は、スチレン誘導体（１）１００重量部に対して、通常、１００～１００００重量部、好ましくは１００～８０００重量部、さらに好ましくは１００～５０００重量部である。

【００２５】

本発明におけるスチレン誘導体（１）とモノカルボン酸無水物との反応は、共存する飽和脂肪族カルボン酸が溶媒として作用するため、他の溶媒を使用しなくても実施することができるが、所望により、他の溶媒を併用することもできる。

このような他の溶媒としては、例えば、

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテル、エチレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ－ｎ－ブチエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；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、ジエチレングリコールジ－ｎ－プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ－ｎ－ブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテルアセテート類；

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、

プロピレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ－ｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールジ－ｎ－ブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；
乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ｎ－プロピル、乳酸ｉ－プロピル、乳酸ｎ－ブチル、乳酸ｉ－ブチル等の乳酸エステル類；ぎ酸メチル、ぎ酸エチル、ぎ酸ｎ－プロピル、ぎ酸ｉ－プロピル、ぎ酸ｎ－ブチル、ぎ酸ｉ－ブチル、ぎ酸ｎ－アミル、ぎ酸ｉ－アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｉ－プロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｉ－ブチル、酢酸ｎ－アミル、酢酸ｉ－アミル、酢酸ｎ－ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ｎ－プロピル、プロピオン酸ｉ－プロピル、プロピオン酸ｎ－ブチル、プロピオン酸ｉ－ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ｎ－プロピル、酪酸ｉ－プロピル、酪酸ｎ－ブチル、酪酸ｉ－ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；
ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、３－メトキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－ヒドロキシ－３－メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルプロピオネート、３－メチル－３－メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルｎ－プロピルケトン、メチルｎ－ブチルケトン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類；γ－ブチロラクトン等のラクトン類；ジエチルエーテル、アニソール等の他のエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類
等を挙げることができる。

これらの他の溶媒は、単独でまたは２種以上を混合して使用される。

本発明における他の溶媒の使用量は、スチレン誘導体（１）、飽和脂肪族カルボン酸およびモノカルボン酸無水物の合計１００重量部に対して、通常、１００００重量部以下、好ましくは８０００重量部以下である。

【００２６】

本発明においては、本発明の所期の効果を損なわない限り、スチレン誘導体（１）とモノカルボン酸無水物との反応時に、他の添加剤を使用することができる。

このような他の添加剤としては、例えば、重合禁止剤を挙げることができる。

前記重合禁止剤の具体例としては、ｐ－メトキシフェノール、ｏ－ｔ－ブチルフェノールや、以下商品名で、イルガノックス１０７６、イルガノックス１０１０、イルガノックス１０８１（以上、チバガイギー社製）、ホスタノックス０３、ホスタノックスＳＥ１０、ホスタノックスＴＭ　ＰＡＲ２４、ホスタノックスＶＰＯＳＰＩ（以上、ヘキスト社製）等のヒンダードフェノール類を挙げることができる。

これらの重合禁止剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

重合禁止剤の使用量は、スチレン誘導体（１）１００重量部に対して、通常、１５重量部以下、好ましくは１０重量部以下である。

【００２７】

本発明において、スチレン誘導体（１）とモノカルボン酸無水物とを反応させる際には、飽和脂肪族カルボン酸とモノカルボン酸無水物との混合物を、所定温度に保持しておき、これにスチレン誘導体（１）を分割してあるいは連続的に添加し、添加終了後、所定時

間攪拌して反応させる。この場合、スチレン誘導体（１）を一括して短時間に添加することもできるが、反応生成物中にヒドロキシスチレン類の一部が未反応のまま残存し、収率がやや低下する傾向があるので、必ずしも好ましい方法とはいえない。

前記反応は、通常、空気中、常圧あるいは加圧下で実施することができるが、場合により、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中、常圧あるいは加圧下で実施することもできる。

前記反応の反応温度は、目的とするヒドロキシスチレンエステル類の種類に応じて適宜選定されるが、通常、２０～３００℃、好ましくは３０～２５０℃、さらに好ましくは５０～２００℃である。

前記反応に際して添加されるスチレン誘導体（１）の量は、その添加が、通常、１０分～１００時間、好ましくは１～５０時間程度の範囲内に終了するように選択される。

また、前記反応の反応時間は、目的とするヒドロキシスチレンエステル類の種類や反応条件に応じて適宜選定されるが、通常、７２時間以下である。

反応終了後、反応溶液中のヒドロキシスチレンエステル類は、例えば、飽和脂肪族カルボン酸とモノカルボン酸無水物を含む低沸点留分を減圧蒸留したのち、さらに減圧蒸留を継続して、目的とするヒドロキシスチレンエステル類に相当する特定留分を回収するか、あるいは溶液から再結晶させることにより、精製した形で得ることができる。精製法としては、経済的観点から、減圧蒸留法が好ましい。

前記再結晶に使用される溶媒としては、ヒドロキシスチレンエステル類に不活性なもの、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル等のエステル類、ジエチルエーテル、アニソール等のエーテル類；ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等を挙げることができる。

このような本発明のヒドロキシスチレンエステル類の製造方法によると、目的とする高純度のヒドロキシスチレンエステル類を安価かつ高収率に製造することができる。

【００２８】

【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

ここで、部および％は特記しない限り重量基準である。

各実施例における純度測定は、下記のようにして行った。

純度測定法：

（株）島津製作所製ＧＣ－１４Ａガスクロマトグラフにより、ＰＥＧ２０Ｍ－Ｐカラムを用い、インジェクション温度を２５０℃、ディテクター温度を２５０℃とし、１５０～２２０℃の温度範囲において１０℃／分の速度で昇温して測定した。

【００２９】

【実施例】

実施例１

温度計と冷却管を備えたセパラブルフラスコに、ぎ酸５０部、無水酢酸３００部を加えて、１２０℃に昇温したのち、ｍ－ｔ－ブトキシスチレン１００部を２時間かけて徐々に滴下し、滴下終了後同温度でさらに６時間攪拌して反応させた。次いで、反応溶液を減圧蒸留し、圧力０．７ｍｍＨｇで沸点７３℃の留分を採取して、純度９９．５％以上のｍ－アセトキシスチレンを収率９０％で得た。

【００３０】

実施例２

温度計と冷却管を備えたセパラブルフラスコに、ぎ酸５０部、無水酢酸３００部を加えて、１２０℃に昇温したのち、ｐ－ｔ－ブトキシスチレン１００部を２時間かけて徐々に滴下し、滴下終了後同温度でさらに６時間攪拌して反応させた。次いで、反応溶液を減圧蒸留し、圧力１ｍｍＨｇで沸点８３～８６℃の留分を採取して、純度９９．５％以上のｐ－アセトキシスチレンを収率９４％で得た。

【００３１】
実施例３
ぎ酸５０部に代えて、しゅう酸１０部を用いた以外は、実施例１と同様にして、純度９９．５％以上のｍ－アセトキシスチレンを収率９０％で得た。
【００３２】
実施例４
ぎ酸５０部に代えて、しゅう酸１０部を用いた以外は、実施例２と同様にして、純度９９．５％以上のｐ－アセトキシスチレンを収率９２％で得た。
【００３３】
実施例５
ぎ酸５０部に代えて、酢酸５００部を用いた以外は、実施例１と同様にして、純度９９．５％以上のｍ－アセトキシスチレンを収率９３％で得た。
【００３４】
実施例６
ぎ酸５０部に代えて、酢酸５００部を用いた以外は、実施例２と同様にして、純度９９．５％以上のｐ－アセトキシスチレンを収率９５％で得た。
【００３５】
【発明の効果】
本発明のヒドロキシスチレンエステル類の製造方法は、高純度のヒドロキシスチレンエステル類を安価かつ高収率に製造することができる。したがって、本発明は、ヒドロキシスチレンエステル類を使用している各種の技術分野における品質向上およびコスト低減に寄与するところが大である。

フロントページの続き

(56)参考文献　特開昭６３－１５０２４５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C 67/24