(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
2001 年5 月31 日 (31.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/38286 A1

(51) 国際特許分類[7]: C07C 67/14, 69/753, G03F 7/004

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08182

(22) 国際出願日: 2000 年11 月21 日 (21.11.2000)

(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:
特願平 11/333484
1999 年11 月24 日 (24.11.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-8501 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上慶三 (INOUE, Keizo) [JP/JP]; 〒671-1254 兵庫県姫路市網干区余子浜1903-3-332 Hyogo (JP). 長野慎哉 (NAGANO, Shinya) [JP/JP]; 〒671-1262 兵庫県姫路市余部区上余部610-1-3-2 Hyogo (JP). 伊奈智秀 (INA, Tomohide) [JP/JP]; 〒671-1212 兵庫県姫路市勝原区勝原町61-15 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 弁理士 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒530-0044 大阪府大阪市北区東天満2丁目7番16号 マスダビル202 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

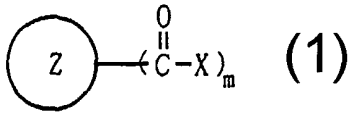
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

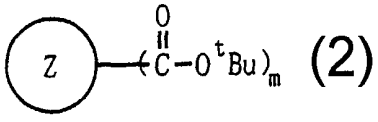
２文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING t-BUTYL ESTERS OF BRIDGED-RING POLYCARBOXYLIC ACIDS

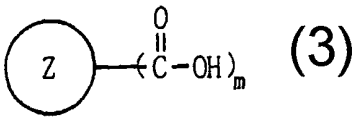
(54) 発明の名称: 架橋環式多価カルボン酸t－ブチルエステルの製造法



(1)



(2)



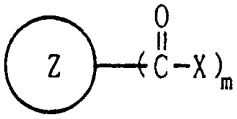
(3)

(57) Abstract: A process for producing t-butyl esters of bridged-ring polycarboxylic acids industrially efficiently, which comprises reacting a bridged-ring polycarboxylic halide of general formula (1): [wherein Z is a bridged carbocycle which may be substituted; X is halogeno; and m is an integer of 2 or above] with t-butyl alcohol or an alkali metal salt thereof to thereby obtain an ester of general formula (2): [wherein tBu is t-butyl; and Z and m are each as defined above]. The compounds of the general formula (1) can be prepared by reacting a bridged-ring polycarboxylic acid of general formula (3) with a halogenating agent: [wherein Z and m are each as defined above].

[続葉有]

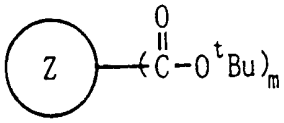
(57) 要約:

本発明の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルの製造法では、下記式（１）



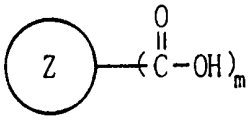
(1)

（式中、環Ｚは架橋環式炭素環を示し、Ｘはハロゲン原子を示し、ｍは２以上の整数を示す。環Ｚは置換基を有していてもよい）で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドと、ｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ金属塩とを反応させて、下記式（２）



(2)

（式中、'Ｂｕはｔ－ブチル基を示す。環Ｚ、ｍは前記に同じ）で表されるエステルを生成させる。この方法により、架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルを工業的に効率よく製造できる。前記式（１）で表される化合物は、下記式（３）



(3)

（式中、環Ｚは架橋環式炭素環を示し、ｍは２以上の整数を示す。環Ｚは置換基を有していてもよい）で表される架橋環式ポリカルボン酸とハロゲン化剤とを反応させることにより得ることができる。

明　細　書

架橋環式多価カルボン酸ｔ－ブチルエステルの製造法

技術分野

本発明は、レジスト用の増感剤等として有用な架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルの製造法、及び新規なノルボルナンポリカルボン酸ｔ－ブチルエステル化合物に関する。

背景技術

アダマンタンジカルボン酸ｔ－ブチルエステルなどの架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルは、耐エッチング性を向上させる多環脂環式基を有するとともに、光酸発生剤から生成する酸により分解してカルボキシル基を生成するｔ－ブトキシカルボニル基を有することから、フォトレジスト用の増感剤又は溶解阻止剤として注目されている。このような架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルをレジスト樹脂組成物中に添加すると、シャープなパターンを形成することができる。架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルをフォトレジスト用の増感剤等として用いる際には、レジストの性能を損なわないように、金属成分や着色物質等の不純物含量の少ない高純度品が求められる。

従来、上記アダマンタンジカルボン酸ｔ－ブチルエステルなどの架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルは、架橋環式ポリカルボン酸とイソブチレンとを酸触媒の存在下で反応させることにより製造されていた。しかし、この方法では、収率が２０％程度と著しく低く、工業的な製造法としては極めて不十分であった。また、上記架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルを高純度で得る方法も知られていない。

さらに、従来の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルは、前記フォトレジスト用の増感剤又は溶解阻止剤として必ずしも充分満足できるものではなく、より高性能の物質が求められている。

発明の開示

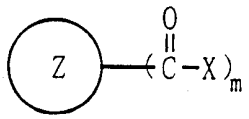
従って、本発明の目的は、架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルを工業的に効率よく製造できる方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、金属成分等の不純物含量の少ない高品質の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルを簡易に製造できる方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、フォトレジスト用の増感剤又は溶解阻止剤などして有用な新規な架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルを提供することにある。

本発明者らは前記目的を達成するため鋭意検討した結果、架橋環式ポリカルボン酸ハライドとｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ金属塩とを反応させると、両成分ともバルキーな化合物であるにも拘わらず、意外にも極めて高い収率で対応するエステルが生成すること、及び反応生成物に特定の処理を施すと高純度の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルが得られることを見出した。また、これらの研究過程で新規な架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

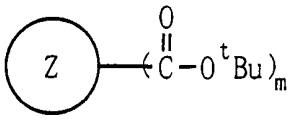
すなわち、本発明は、下記式（１）



(1)

（式中、環Ｚは架橋環式炭素環を示し、Ｘはハロゲン原子を示し、ｍは２以上の整数を示す。環Ｚは置換基を有していてもよい）

で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドと、ｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ金属塩とを反応させて、下記式（２）

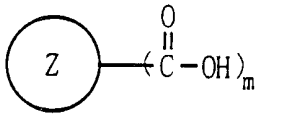


(2)

（式中、^{t}Ｂｕはｔ－ブチル基を示す。環Ｚ、ｍは前記に同じ）

で表されるエステルを生成させる架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルの製造法を提供する。

この製造法において、下記式（３）



(3)

（式中、環Ｚは架橋環式炭素環を示し、ｍは２以上の整数を示す。環Ｚは置換基を有していてもよい）

で表される架橋環式ポリカルボン酸とハロゲン化剤とを反応させて上記式（１）で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドを製造し、次いでこの架橋環式ポリカルボン酸ハライドとｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ金属塩とを反応させてもよい。

また、前記製造法は、式（１）で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドと、ｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ金属塩との反応生成物を吸着材による吸着処理に付す吸着処理工程を少なくとも含んでいてもよい。

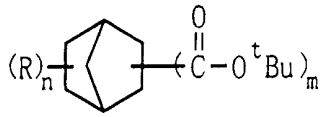
さらに、前記製造法は、式（１）で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドと、ｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ金属塩との反応生成物を、水と水混和性溶媒との混合溶媒を用いた晶析に付す晶析工程を少なくとも含んでいてもよい。

さらにまた、前記製造法において、式（１）で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドと、ｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ金属塩

との反応生成物を、（Ａ）水で洗浄する洗浄工程、（Ｂ）吸着材により吸着処理する吸着処理工程、及び（Ｃ）晶析工程に順次供して精製することにより、架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルを得てもよい。

式（１）中の環Ｚには、例えば、アダマンタン環、ノルボルナン環などの２～４環の架橋環式炭素環が含まれる。

本発明は、又、下記式（４）



(4)

（式中、Ｒはノルボルナン環に結合した置換基を示し、ｎは０～５の整数を示す。ｎが２以上のとき、Ｒはそれぞれ異なっていてもよい。^{t}Ｂｕはｔ－ブチル基を示し、ｍは２以上の整数を示す）

で表されるノルボルナンポリカルボン酸ｔ－ブチルエステル化合物を提供する。

図面の簡単な説明

第１図は本発明の方法の一例を示す製造工程図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の製造法において、環Ｚは架橋環式炭素環を示す。前記架橋環式炭素環としては、特に限定されず、例えば、パーヒドロナフタレン環（デカリン環）、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフェナントレン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロインデン環、イソボルナン環、ピナン環、ノルピナン環、ボルナン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環、ビシクロ［２．２．２］オクタン環、アダマンタン環、トリシクロ［５．２．１．$０^{2,6}$］デカン環、テトラシクロ［４．４．０．$１^{2,5}$．$１^{7,10}$］ド

デカン環などの２～４環程度の架橋環式炭素環が挙げられる。これらの架橋環式炭素環は置換基を１又は２以上（例えば、１～５個程度）有していてもよい。

このような置換基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素原子）、アルキル基（メチル、エチル、イソプロピル基などのC_{1-4}アルキル基など）、シクロアルキル基、アリール基（フェニル基、ナフチル基など）、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ基などのC_{1-4}アルコキシ基など）、アシルオキシ基（アセチルオキシ、プロピオニルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基などのC_{2-4}脂肪族アシルオキシ基など）、カルボキシル基、カルボキシメチル基、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル基などのC_{1-4}アルコキシーカルボニル基など）、シクロアルキルオキシカルボニル基（シクロヘキシルオキシカルボニル基など）、アリールオキシカルボニル基（フェニルオキシカルボニル基など）、アラルキルオキシカルボニル基（ベンジルオキシカルボニル基など）、置換又は無置換カルバモイル基（カルバモイル基；メチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル基などのモノ又はジC_{1-4}アルキルカルバモイル基など）、アシル基（アセチル、プロピオニル基などのC_{2-6}脂肪族アシル基、特にC_{2-4}脂肪族アシル基など）、オキソ基、置換又は無置換アミノ基（アミノ基；メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ基などのモノ又はジC_{1-4}アルキルアミノ基など）、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。前記ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基、カルボキシメチル基、アミノ基などは、慣用の保護基により保護されていてもよい。

これらの中でも、好ましい置換基には、ハロゲン原子、C_{1-4}アルキル基、オキソ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基等が含まれる。

前記式（１）において、Ｘで表されるハロゲン原子としては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素原子などが挙げられる。前記ｍは２以上の整数を示し、好ましくは２～４の整数である。

ｔ－ブチルアルコールのアルカリ金属塩におけるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられる。好ましいアルカリ金属は、ナトリウム又はカリウムであり、特にナトリウムが好ましい。

前記式（１）で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドとｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ金属塩との反応（脱ハロゲン化水素反応又は脱塩反応）は、通常、有機溶媒中で行われる。前記有機溶媒としては、反応を阻害しない溶媒であればよく、例えば、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドなどのアミド類；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；これらの混合溶媒等を使用できる。

ｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ金属塩の使用量は、式（１）で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドの－Ｃ（＝Ｏ）Ｘ基１モルに対して、例えば０．８～１．５モル程度である。

なお、反応成分としてｔ－ブチルアルコールを用いる場合には、通常、塩基の存在下で反応を行う。前記塩基としては、例えば、トリエチルア

ミン、ピリジンなどの有機塩基を使用できる。塩基の使用量は、式（１）で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドの－Ｃ（＝Ｏ）Ｘ基１モルに対して、例えば１～１．５モル程度である。塩基を大過剰用いることも可能である。

前記脱ハロゲン化水素反応又は脱塩反応（エステル化反応）の反応温度は、例えば、－２０℃～１００℃程度、好ましくは－１０℃～５０℃程度である。反応は、回分式、半回分式、連続式の何れの方法で行うこともできる。

反応終了後、生成した架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルは、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、洗浄、再結晶、吸着、カラムクロマトグラフィーなどの分離精製手段や、これらの組み合わせにより分離精製できる。

高純度の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルを得るには、精製工程において、前記式（１）で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドとｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ金属塩との反応生成物を吸着材による吸着処理に付す吸着処理工程、及び前記式（１）で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドとｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ金属塩との反応生成物を、水と水混和性溶媒との混合溶媒を用いた晶析に付す晶析工程のうち少なくとも１つの工程を設けるのが好ましい。また、前記反応生成物を、（Ａ）水で洗浄する洗浄工程、（Ｂ）吸着材により吸着処理する吸着処理工程、及び（Ｃ）晶析工程に順次供して精製するのも好ましい。

［洗浄工程（Ａ）］

前記反応生成物（反応混合液）は、そのまま吸着処理工程に供してもよいが、その前に、水で洗浄する洗浄工程（Ａ）に供するのが好ましい。なお、洗浄液は少なくとも水を含んでいればよい。この洗浄処理により、

反応混合液中に含まれている塩等の水溶性不純物を効率よく除去できる。洗浄液の使用量は、洗浄処理１回当たり、被洗浄液１００重量部に対して、例えば１０～２００重量部、好ましくは２０～１００重量部程度である。洗浄する際の温度は、例えば１０～１００℃程度である。洗浄は、回分式、連続式、多段式等の公知乃至慣用の方法により行うことができる。

［吸着処理工程（Ｂ）］

吸着処理工程（Ｂ）では、反応混合液又は前記洗浄工程（Ａ）で得られた洗浄処理液などを、必要に応じて溶媒置換（交換）した後、吸着処理する。吸着処理法としては、反応生成物中の不純物を除去できる処理法であれば特に限定されないが、活性炭、キレート樹脂、キレート繊維及びゼータ電位膜から選択された少なくとも１種の吸着材を用いた処理法が好ましい。また、シリカゲルを吸着剤として用いる処理法も好ましい。

吸着処理は、２以上の処理法を組み合わせて行ってもよい。２以上の処理法の組み合わせにより、より高純度の製品を得ることが可能となる。２以上の処理法の組み合わせとして、例えば、活性炭処理及びシリカゲル処理から選択された少なくとも１つの処理法と、キレート樹脂処理、キレート繊維処理及びゼータ電位膜処理から選択された少なくとも１つの処理法との組み合わせが挙げられる。２以上の処理法を組み合わせる場合、処理は１段で行ってもよく、段階的に行ってもよい。

溶媒置換は、例えば、反応混合液や洗浄工程（Ａ）で得られた洗浄処理液中の反応溶媒を留去し、吸着処理に用いる溶媒を添加することにより行うことができる。溶媒置換において、反応溶媒は必ずしも完全に留去する必要はなく、例えば４～１５倍程度に濃縮するだけでもよい。留去した反応溶媒は再利用できる。

活性炭処理に用いる活性炭としては、特に限定されず、ガス賦活活性炭及び薬品賦活活性炭の何れも使用できる。活性炭の起源も特に限定されず、木材、鋸屑、果実殻、果実殻炭などの植物系原料から得られた活性炭；泥炭、亜炭、褐炭、コークス、石炭ピッチ、石油ピッチなどの鉱物系原料から得られた活性炭；フェノール樹脂、アクリル樹脂などの合成樹脂原料から得られた活性炭の何れをも使用できる。活性炭の形状も特に限定されず、粉末状、粒状、繊維状等の何れであってもよい。また、活性炭の比表面積は、例えば１０～３０００m^2／ｇ程度である。

活性炭処理に付す被処理液としては、溶液であれば特に限定されないが、不純物の除去効果の点から、例えば、前記被処理液の溶媒として、メタノール、エタノールなどのアルコールなどが好ましい。活性炭処理に付す被処理液中の前記架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルの濃度は、処理効率や作業性等を損なわない範囲で適宜選択できるが、一般には１～５０重量％程度、好ましくは５～３０重量％程度である。なお、活性炭処理溶媒としてメタノール等のアルコールを用いる場合のアルコールの使用量は、架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステル１００重量部に対して、例えば２００～１０００重量部程度である。活性炭の使用量も処理効率や作業性等を考慮して適宜選択でき、例えば、被処理液中に含まれる架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステル１００重量部に対して、５～１０００重量部、好ましくは１０～１００重量部程度である。

活性炭処理における処理温度は、例えば１０～１５０℃程度である。活性炭処理は、バッチ式、連続式、固定床方式、流動床方式等の公知の方法を採用できる。活性炭処理により、主に着色成分を効率よく除去することができ、色相に優れた架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルを簡易に得ることができる。このように着色度の小さい架橋環式ポリ

カルボン酸ｔ－ブチルエステルは、フォトレジスト用の増感剤又は溶解阻止剤などとして極めて有用である。

前記キレート樹脂処理に用いられるキレート樹脂としては、金属とキレートを形成可能な官能基を有する樹脂であれば特に限定されないが、その代表的な例として、イミノジ酢酸型、ポリアミン型等のキレート樹脂が挙げられる。キレート樹脂の交換容量としては特に制限はないが、例えば０．１～２モル／１程度のものが使用される。

キレート樹脂処理に付す被処理液としては、溶液であれば特に限定されないが、不純物の除去効果の点から、例えば、前記被処理液の溶媒として、メタノール、エタノールなどのアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステルなどが好ましい。キレート樹脂処理に付す被処理液中の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルの濃度は、処理効率や作業性等を損なわない範囲で適宜選択できるが、一般には１～５０重量％程度、好ましくは５～３０重量％程度である。キレート樹脂の使用量も処理効率や作業性等を考慮して適宜選択でき、例えば、被処理液中に含まれる金属１モルに対して、交換基として１０００モル～１００００モル程度である。

キレート樹脂処理における処理温度は、例えば１０～１５０℃程度である。キレート樹脂処理は、バッチ式、連続式、固定床方式、流動床方式等の公知の方法を採用できる。キレート樹脂処理により、主に微量金属成分（例えば、Ｆｅ、Ａｌなど）を効率よく除去することができる。そのため、キレート樹脂処理が施された架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルは、フォトレジスト用の増感剤又は溶解阻止剤などとして好適に使用できる。

前記キレート繊維処理に用いられるキレート繊維としては、天然繊維に化学結合でキレート官能基（例えば、イミノジ酢酸型樹脂など）を固

定化させたものであれば特に限定されないが、その代表的な例としてセルロースを基材としたキレート繊維（商品名「キレストファイバー」、キレスト株式会社製等）などが挙げられる。

キレート繊維処理に付す被処理液としては、溶液であれば特に限定されないが、不純物の除去効果の点から、例えば、前記被処理液の溶媒として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、オクタノールなどのアルコール；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル；トルエン等の芳香族炭化水素；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；塩化メチレン、１，２－ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；テトラヒドロフランなどのエーテル類などが好ましい。キレート繊維処理に付す被処理液中の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルの濃度は、処理効率や作業性等を損なわない範囲で適宜選択できるが、一般には１～５０重量％程度、好ましくは５～３０重量％程度である。キレート繊維の使用量も処理効率や作業性等を考慮して適宜選択できる。

キレート繊維処理における処理温度は、例えば１０～１５０℃程度である。キレート繊維処理は、バッチ式、連続式、固定床方式、流動床方式等の公知の方法を採用できる。キレート繊維処理により、主に微量金属成分（例えば、Ｆｅ、Ａｌなど）を効率よく除去することができる。

前記ゼータ電位膜処理は、被処理液をしてゼータ電位膜を通過させることにより行われる。ゼータ電位膜処理に用いられるゼータ電位膜としては、ゼータ電位に基づいて微細粒子を吸着可能な濾過膜であれば特に限定されず、例えば、キュノ（株）製、商品名「ゼータプラス」などを使用できる。ゼータ電位膜の材質として、例えば、樹脂、セルロース、パーライト、ケイソウ土、ガラス繊維などが挙げられる。

ゼータ電位膜処理に付す被処理液の溶媒としては、特に限定されないが、代表的な例として、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコ

ール；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などが例示される。ゼータ電位膜処理に付す被処理液中の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルの濃度は、処理効率や作業性等を損なわない範囲で適宜選択できるが、一般には１～５０重量％、好ましくは５～３０重量％程度である。

被処理液の処理量は、ゼータ電位膜１m^2当たり、例えば１～３０ｋｇ程度である。また、処理速度は、例えば０．０２～２m^3／m^2／時程度である。

ゼータ電位膜処理における処理温度は、例えば１０～１５０℃程度である。ゼータ電位膜処理により、主に微量金属成分（例えば、Ｆｅ、Ａｌなど）を効率よく除去できる。そのため、ゼータ電位膜処理が施された架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルは、フォトレジスト用の増感剤又は溶解阻止剤などとして好適に使用できる。

シリカゲル処理に用いるシリカゲルとしては特に限定されない。シリカゲル処理に付す被処理液としては、溶液であれば特に限定されないが、例えば、前記キレート繊維処理に付す被処理液と同様の溶媒を使用できる。シリカゲル処理に付す被処理液中の前記架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルの濃度は、処理効率や作業性等を損なわない範囲で適宜選択できるが、一般には１～５０重量％程度、好ましくは５～３０重量％程度である。シリカゲルの使用量も処理効率や作業性等を考慮して適宜選択できる。

シリカゲル処理における処理温度は、例えば１０～１５０℃程度である。シリカゲル処理は、バッチ式、連続式、固定床方式、流動床方式等の公知の方法を採用できる。シリカゲル処理により、高沸点有機物、着色成分などを効率よく除去することができる。このように高沸点有機物等の含有量の極めて少ない架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステル

は、フォトレジスト用の増感剤又は溶解阻止剤などとして有用である。

［晶析工程（C）］

反応生成物は、前記吸着処理工程（B）を経た後、通常、晶析工程（C）に供される。晶析工程（C）では、前記吸着処理工程（B）で得られた吸着処理液から（必要に応じて溶媒置換した後）、前記架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルを晶析させる。なお、反応生成物（反応混合物）をそのまま晶析工程（C）に供してもよく、洗浄工程（A）で得られた洗浄処理液を晶析工程（C）に供してもよい。

晶析溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン、トリフルオロメチルベンゼン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、安息香酸エチルなどのエステル；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ｔ－ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、アニソール、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの鎖状又は環状エーテル類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドなどの非プロトン極性溶媒；二硫化炭素；水；これらの混合溶媒などが挙げられる。

好ましい晶析溶媒として、水と水混和性溶媒（例えば、テトラヒドロフラン等の環状エーテル、メタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールなど）との混合溶媒が挙げられる。晶析溶媒として水と水混和性溶媒との混合溶媒を用いる場合、両者の割合は、晶析化合物の種類に

よっても異なるが、例えば、前者（水）／後者（水混和性溶媒）（重量比）＝５／９５～９５／５、好ましくは１０／９０～８０／２０程度である。

なお、吸着処理工程における溶媒と晶析溶媒とが異なる場合には、溶媒置換を行う。溶媒置換は、吸着処理工程における溶媒の留去と晶析溶媒の添加により行うことができる。留去した溶媒は再利用できる。

晶析溶媒の使用量は、溶媒の種類によっても異なるが、一般には、架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステル１００重量部に対して、２０～１０００重量部、好ましくは２５～８００重量部程度である。晶析操作は、例えば３０～１００℃程度の温度から－２０～３０℃程度の温度まで冷却することによって行われることが多い。

前記晶析操作により、原料や副生物等を効率よく除去でき、高純度の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルを得ることができる。

晶析後、得られた結晶を溶媒で洗浄（リンス）することにより、より高純度の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルを取得することができる。前記洗浄に用いる溶媒としては、例えば、水と水混和性溶媒（例えば、メタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールなど）との混合溶媒などが好ましい。

洗浄に用いる溶媒（リンス溶媒）の使用量は、例えば、架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステル１００重量部に対して、１０～１０００重量部、好ましくは５０～４００重量部程度である。洗浄に用いる溶媒の温度は、室温程度であってもよいが、好ましくは－１０～１０℃程度である。

晶析により得られた結晶、又はさらに洗浄を施した結晶の乾燥条件は、品質及び作業効率を損なわない範囲で適宜設定でき、例えば温度１０～１００℃程度、及び常圧又は減圧下［例えば、０．１～７６０ｍｍＨｇ

（１３．３～１０１０００Ｐａ）程度］で乾燥が行われる。乾燥は、窒素等の不活性ガス気流中で行ってもよい。晶析で得られる母液、及び洗浄処理液からは、蒸留又は蒸発により溶媒を回収できる。回収した溶媒は再利用が可能である。

図１は本発明の製造法の一例を示す製造工程図である。この例では、原料である架橋環式ポリカルボン酸ハライドとｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ金属塩、及び反応溶媒が反応器１に供給される（反応工程）。

反応混合液は反応器１から洗浄槽２に移され、水などの洗浄液で洗浄される（洗浄工程）。洗浄後の有機層には、通常、反応で生成した架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステル、微量の副生物及び反応溶媒が含まれている。一方、洗浄後の水層にはアルカリ金属のハライドなどが含まれている。

洗浄後の有機層は蒸発器３に供給され、反応溶媒が留去される（脱溶媒工程）。缶残液は、メタノールなどの吸着処理溶媒及び吸着材とともに吸着処理槽４に供給され吸着処理に付される（吸着処理工程）。吸着処理においては、前記のように、２種以上の吸着法を組み合わせて実施することができる。なお、反応溶媒と吸着処理における溶媒とが同一である場合には、溶媒を置換する操作を省略できる。

吸着処理後の処理液は濾過器５により濾過され、得られた濾液は蒸発器６に供給され、吸着処理溶媒が留去される（脱溶媒工程）。この際、次の晶析工程で用いる晶析溶媒のうち前記吸着処理溶媒よりも沸点の高い溶媒（晶析溶媒１）を前記濾液に加えて蒸発器６に供給することにより、簡単に溶媒置換を行うことができる。蒸発器６の缶残液に、必要に応じて他の晶析溶媒２を加え、冷却することにより、架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルが晶析する（晶析工程）。なお、吸着処理溶

媒と晶析溶媒とが同一である場合には、溶媒を置換する操作を省略できる。

晶析した架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルは、濾過器８で濾過した後、洗浄用溶媒で洗浄し（リンス工程）、真空乾燥機９で乾燥することにより（乾燥工程）、製品化される。前記晶析工程及びリンス工程で得られた母液及び洗浄液（濾液）は、蒸発器１０に供給され、塔頂より回収される（溶剤回収工程）。

本発明の製造法によれば、原料として用いる架橋環式ポリカルボン酸ハライド及びｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ金属塩が何れも嵩高い化合物であるにも拘わらず、反応が円滑に進行して、目的のエステル化合物が高い収率で生成する。特に、ｔ－ブチルアルコールのアルカリ金属塩を用いる場合には極めて高い収率（例えば９０％以上）で目的物が生成する。そのため、架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルを工業的に効率よく製造できる。

なお、反応原料として用いる前記式（１）で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドは、例えば、前記式（３）で表される架橋環式ポリカルボン酸とハロゲン化剤とを反応させることにより得ることができる。この反応は、通常有機溶媒中で行われ、該有機溶媒として、例えば前記の溶媒を用いることができる。

ハロゲン化剤としては、例えば、塩化チオニル、臭化チオニルなどのハロゲン化チオニル；オキシ塩化リン、オキシ臭化リンなどのオキシハロゲン化リン；三塩化リン、五塩化リンなどのハロゲン化リン；ジクロロトリフェニルホスホラン、ジブロモトリフェニルホスホランなどのハロトリフェニルホスホラン；塩化オキザリルなどのハロゲン化オキザリル等の慣用のハロゲン化剤を使用することができる。なかでも、好ましいハロゲン化剤として、塩化チオニルなどのハロゲン化チオニル等が挙

げられる。

ハロゲン化剤の使用量は、式（３）で表される架橋環式ポリカルボン酸のカルボキシル基１モルに対して、例えば１モル以上であり、大過剰量用いることもできる。

この反応においては、反応促進剤として、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドなどを用いるのが好ましい。反応促進剤の使用量は、ハロゲン化剤に対して、０．０１～１０重量％程度、好ましくは０．１～５重量％程度である。反応促進剤を溶媒として用いることもできる。

ハロゲン化反応の反応温度は、ハロゲン化剤の種類などにより適宜選択できるが、一般には－１０℃～１５０℃程度である。反応は、回分式、半回分式、連続式の何れの方法で行うこともできる。

本反応によれば、前記式（１）で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドが非常に高い収率で生成する。生成した架橋環式ポリカルボン酸ハライドは、そのまま、又は濃縮等の簡単な処理、精製を施した後、前記脱塩反応に供することができる。

本発明の前記式（４）で表されるノルボルナンポリカルボン酸ｔ－ブチルエステル化合物において、Ｒはノルボルナン環に結合した置換基を示す。該置換基としては、前記例示の置換基などが挙げられる。なかでも、好ましい置換基には、ハロゲン原子、C_{1-4}アルキル基、オキソ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基等が含まれる。

ｎは０～５の整数を示し、ｎが２以上のとき、Ｒはそれぞれ異なっていてもよい。また、ｍは２以上の整数であり、好ましくは２～４程度、特に２である。

ｔ－ブトキシカルボニル基のノルボルナン環における結合位置は、特に限定されないが、少なくとも２位及び３位に結合しているのが好まし

い。なお、ノルボルナンポリカルボン酸ｔ－ブチルエステル化合物には、立体異性体が存在しうるが、それらの化合物は何れも本発明に含まれる。

式（４）で表されるノルボルナンポリカルボン酸ｔ－ブチルエステル化合物は、上記本発明の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルの製造法を利用することにより高収率で得ることができる。

この化合物は、耐エッチング性に寄与するノルボルナン環を有するとともに、光酸発生剤から生成する酸により容易に分解してカルボキシル基を生成可能なｔ－ブトキシカルボニル基を有するため、フォトレジスト用の添加剤、例えば、増感剤、溶解阻止剤等として利用できる。

産業上の利用可能性

本発明の方法によれば、架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルを工業的に効率よく製造できる。また、金属成分等の不純物含量の少ない高品質の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルを簡易に製造できる

また、本発明によれば、フォトレジスト用の増感剤又は溶解阻止剤などして有用な新規な架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルが提供される。

実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例１

攪拌機、冷却管、温度計、酸性ガストラップを備えた３Ｌの丸底フラスコに、１，３－アダマンタンジカルボン酸５００ｇ（２．２３０モル）、塩化チオニル１３２６ｇ（１１．１４８モル）を入れて攪拌し、これに

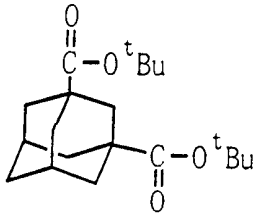
N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）８．１５ｇ（０．１１２モル）を室温にて滴下し、次いで、ゆっくりと加熱して７０℃で２時間撹拌した。反応混合液を室温まで冷却し、減圧下で残存する塩化チオニルとDMFを除去することにより、１，３－アダマンタンジカルボン酸ジクロリド５９９ｇ（２．２９４モル）を粗精製物として得た。

［１，３－アダマンタンジカルボン酸ジクロリドのスペクトルデータ］

^{13}C－NMR（５００MHz，CDCl$_3$） δ：２７．７，３４．６，３７．８，３９．９，１７８．６

撹拌機、温度計、滴下ロート、塩化カルシウム管を備えた５Ｌの丸底フラスコに、ナトリウムｔ－ブトキシド３６８ｇ（３．８２９モル）及びトルエン１８００ｍｌを入れ、氷冷下撹拌しながら、上記で得られた１，３－アダマンタンジカルボン酸ジクロリド４００ｇ（１．５３モル）のトルエン溶液（２４００ｍｌ）を１時間かけて滴下した。次いで、室温まで昇温し、さらに１時間撹拌した後、蒸留水（１０００ｍｌ×３）にて洗浄した。適量の硫酸ナトリウムで乾燥した後、ろ過し、濾液から減圧下で溶媒を留去することにより、下記式で表される１，３－アダマンタンジカルボン酸ジｔ－ブチルエステル４９０ｇ（１．４５５モル）を白色固体として得た［純度９９％（ガスクロマトグラフィーによる）］。

得られた白色固体を、メタノール－水系から再結晶し、１，３－アダマンタンジカルボン酸ジｔ－ブチルエステルの精製品を４６０ｇ（１．３６９ｇ）を白色粉末として得た［融点：６５－６６℃；純度９９．５％（ガスクロマトグラフィーによる）］。



［１，３－アダマンタンジカルボン酸ジｔ－ブチルエステルのスペクトルデータ］

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$） δ：１．４３（ｓ，１８Ｈ），１．６０－１．６９（ｍ，２Ｈ），１．７１－１．８７（ｍ，８Ｈ），１．９２（ｓ，２Ｈ），２．１２（ｔ，２Ｈ）

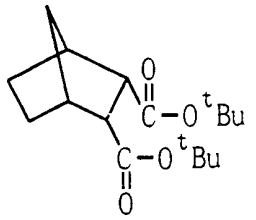
実施例２

撹拌機、温度計、水素供給ラインを備えた丸底フラスコに、ｃｉｓ－５－ノルボルネン－エンド－２，３－ジカルボン酸１０ｇ、１０重量％Ｐｄ－Ｃ１ｇ、及びエタノール２５ｍｌを入れ、水素雰囲気下（０．１０１ＭＰａ）、室温で３時間撹拌した。反応混合液をろ過し、濾液を濃縮することにより、ｃｉｓ－ノルボルナン－エンド－２，３－ジカルボン酸を９．９ｇ（収率９８％）得た。

撹拌機、冷却管、温度計、酸性ガストラップを備えた丸底フラスコに、上記で得られたｃｉｓ－ノルボルナン－エンド－２，３－ジカルボン酸９．９ｇ、塩化チオニル４２．６ｇ及びトルエン２０ｍｌを入れて撹拌し、これにＤＭＦ０．４ｇを室温にて滴下した。次いで、ゆっくりと加熱して８０℃で２時間撹拌した後、室温まで冷却し、減圧下で残存する塩化チオニルとＤＭＦを除去することにより、ｃｉｓ－ノルボルナン－エンド－２，３－ジカルボン酸ジクロリドを１１．７ｇ（収率９９％）得た。

撹拌機、温度計、滴下ロート、塩化カルシウム管を備えた丸底フラスコに、ナトリウムｔ－ブトキシド１２．３ｇ及びトルエン１５０ｍｌを入れ、氷冷下撹拌しながら、上記で得られたｃｉｓ－ノルボルナン－エンド－２，３－ジカルボン酸ジクロリド１１．７ｇのトルエン溶液（１５０ｍｌ）を１時間かけて滴下した。１０℃でさらに１時間撹拌した後、反応混合液を蒸留水（１００ｍｌ×３）にて洗浄し、適量の硫酸ナトリ

ウムで乾燥した後、ろ過し、濾液から減圧下で溶媒を留去することにより、下記式で表されるｃｉｓ－ノルボルナン－エンド－２，３－ジカルボン酸ジｔ－ブチルエステル１２．５ｇを得た（収率９２％）。



［ｃｉｓ－ノルボルナン－エンド－２，３－ジカルボン酸ジｔ－ブチルエステルのスペクトルデータ］

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$） δ：２６．８，２９．０，３０．９，３２．５，４１．２，７４．０，１７６．２

実施例３

実施例１と同様の方法により得られた１，３－アダマンタンジカルボン酸ジクロリド２．０ｇ（７．５６ミリモル）のトルエン溶液（３０ｍｌ）にトリエチルアミン１．６８ｇ（１６．６ミリモル）を加えた後、ｔ－ブチルアルコール１．１２ｇ（１５．１ミリモル）を１０分間かけて滴下し、室温下で２時間撹拌した。反応混合液を蒸留水（１５ｍｌ×３）にて洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した後、ろ過し、濾液から減圧下で溶媒を留去して得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、１，３－アダマンタンジカルボン酸ジｔ－ブチルエステル０．７７ｇ（２．７７ミリモル）を白色固体として得た。

実施例４

図１の製造工程図に従ってアダマンタン－１，３－ジカルボン酸－ジ－ｔ－ブチルエステルを製造した。

内容積１０Ｌのガラス製反応器１に、アダマンタン－１，３－ジカルボン酸３００ｇ、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド４．８ｇ及びトルエン

２１００ｇを入れ、窒素雰囲気下、塩化チオニル３３１．５ｇを１時間で滴下した。１時間熟成後、ｔ－ブチルカリウム４４６ｇとトルエン２１００ｇの混合液を３時間で滴下した。１時間熟成した後、反応終了とした。この間、液の温度を３０℃にコントロールした。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、アダマンタン－１，３－ジカルボン酸－ジ－ｔ－ブチルエステルが３８０ｇ生成していた。

この反応液を攪拌機を備えた洗浄槽２に移し、温度３０℃の条件下、水で３回洗浄した。なお、何れの場合も、被洗浄液１００重量部に対して６０重量部の洗浄液を用いた。この洗浄操作により、有機層としてアダマンタン－１，３－ジカルボン酸－ジ－ｔ－ブチルエステルのトルエン溶液が得られた。

この有機層を内容積１０Ｌのガラス製エバポレーター３を用いて濃縮し［５０ｍｍＨｇ（６６６４Ｐａ）、６０℃］、４３３．５ｇの濃縮液を得た。

得られた濃縮液に、メタノール１４６５ｇを加え、還流下、水５１５ｇを加え、氷冷下で３時間攪拌冷却すると、アダマンタン－１，３－ジカルボン酸－ジ－ｔ－ブチルエステルが結晶化し、スラリーが得られた。このスラリーの温度は２℃であった。晶析終了後、結晶を濾別し、これに冷５０重量％メタノール水溶液５００ｇを加え洗浄した。洗浄終了後、結晶を濾別し、真空乾燥機で２４時間乾燥することにより［１０ｍｍＨｇ（１３３０Ｐａ）、５０℃］、白色のアダマンタン－１，３－ジカルボン酸－ジ－ｔ－ブチルエステル３７０．５ｇを得た。得られたアダマンタン－１，３－ジカルボン酸－ジ－ｔ－ブチルエステルの純度は９９．９重量％であった。

実施例５

図１の製造工程図に従ってアダマンタン－１，３－ジカルボン酸－ジ

－ｔ－ブチルエステルを製造した。

内容積１０Ｌのガラス製反応器１に、アダマンタン－１，３－ジカルボン酸３００ｇ、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド４．８ｇ及びトルエン２１００ｇを入れ、窒素雰囲気下、塩化チオニル３３１．５ｇを１時間で滴下した。１時間熟成後、ｔ－ブチルカリウム４４６ｇとトルエン２１００ｇの混合液を３時間で滴下した。１時間熟成した後、反応終了とした。この間、液の温度を３０℃にコントロールした。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、アダマンタン－１，３－ジカルボン酸－ジ－ｔ－ブチルエステルが３８０ｇ生成していた。

この反応液を撹拌機を備えた洗浄槽２に移し、温度３０℃の条件下、水で３回洗浄した。なお、何れの場合も、被洗浄液１００重量部に対して６０重量部の洗浄液を用いた。この洗浄操作により、有機層としてアダマンタン－１，３－ジカルボン酸－ジ－ｔ－ブチルエステルのトルエン溶液が得られた。

この有機層を内容積１０Ｌのガラス製エバポレーター３を用いて濃縮し［５０ｍｍＨｇ（６６６４Ｐａ）、６０℃］、４３３．５ｇの濃縮液を得た。

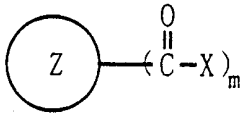
得られた濃縮液に、メタノール１４６５ｇを加えた。この溶液にキレスト樹脂（三菱化学（株）製、ＣＲ－１１）７０．２ｇを加え、温度４０℃の条件で吸着処理を行った。その後、キレスト樹脂を濾過器５により濾別した。

濾液を加熱して還流下、水５１５ｇを加え、氷冷下で３時間撹拌冷却すると、アダマンタン－１，３－ジカルボン酸－ジ－ｔ－ブチルエステルが結晶化し、スラリーが得られた。このスラリーの温度は２℃であった。晶析終了後、結晶を濾別し、これに冷５０重量％メタノール水溶液５００ｇを加え洗浄した。洗浄終了後、結晶を濾別し、真空乾燥機で２

４時間乾燥することにより［１０ｍｍＨｇ（１３３０Ｐａ）、５０℃］、白色のアダマンタン－１，３－ジカルボン酸－ジ－ｔ－ブチルエステル３７０．５ｇを得た。得られたアダマンタン－１，３－ジカルボン酸－ジ－ｔ－ブチルエステルの純度は９９．９重量％であり、不純物の金属成分であるＦｅ含有量は６３重量ｐｐｂであった。

請 求 の 範 囲

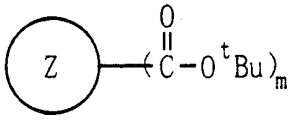
1. 下記式（1）



(1)

（式中、環Ｚは架橋環式炭素環を示し、Ｘはハロゲン原子を示し、ｍは２以上の整数を示す。環Ｚは置換基を有していてもよい）

で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドと、ｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ金属塩とを反応させて、下記式（２）

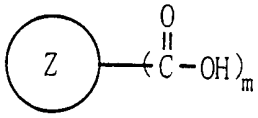


(2)

（式中、'Ｂｕはｔ－ブチル基を示す。環Ｚ、ｍは前記に同じ）

で表されるエステルを生成させる架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルの製造法。

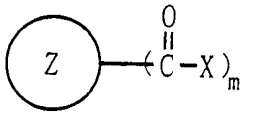
2. 下記式（３）



(3)

（式中、環Ｚは架橋環式炭素環を示し、ｍは２以上の整数を示す。環Ｚは置換基を有していてもよい）

で表される架橋環式ポリカルボン酸とハロゲン化剤とを反応させて下記式（１）



(1)

（式中、Ｘはハロゲン原子を示す。環Ｚ、ｍは前記に同じ）

で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドを製造し、次いでこの架橋環式ポリカルボン酸ハライドとｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ

金属塩とを反応させる請求の範囲第１項記載の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルの製造法。

３．式（１）で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドと、ｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ金属塩との反応生成物を吸着材による吸着処理に付す吸着処理工程を少なくとも含む請求の範囲第１項記載の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルの製造法。

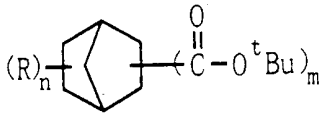
４．式（１）で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドと、ｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ金属塩との反応生成物を、水と水混和性溶媒との混合溶媒を用いた晶析に付す晶析工程を少なくとも含む請求の範囲第１項記載の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルの製造法。

５．式（１）で表される架橋環式ポリカルボン酸ハライドと、ｔ－ブチルアルコール又はそのアルカリ金属塩との反応生成物を、（Ａ）水で洗浄する洗浄工程、（Ｂ）吸着材により吸着処理する吸着処理工程、及び（Ｃ）晶析工程に順次供して精製された架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルを得る請求の範囲第１項記載の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルの製造法。

６．式（１）中の環Ｚが２～４環の架橋環式炭素環である請求の範囲第１項～第５項の何れかの項に記載の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルの製造法。

７．式（１）中の環Ｚがアダマンタン環又はノルボルナン環である請求の範囲第１項～第５項の何れかの項に記載の架橋環式ポリカルボン酸ｔ－ブチルエステルの製造法。

８．下記式（４）

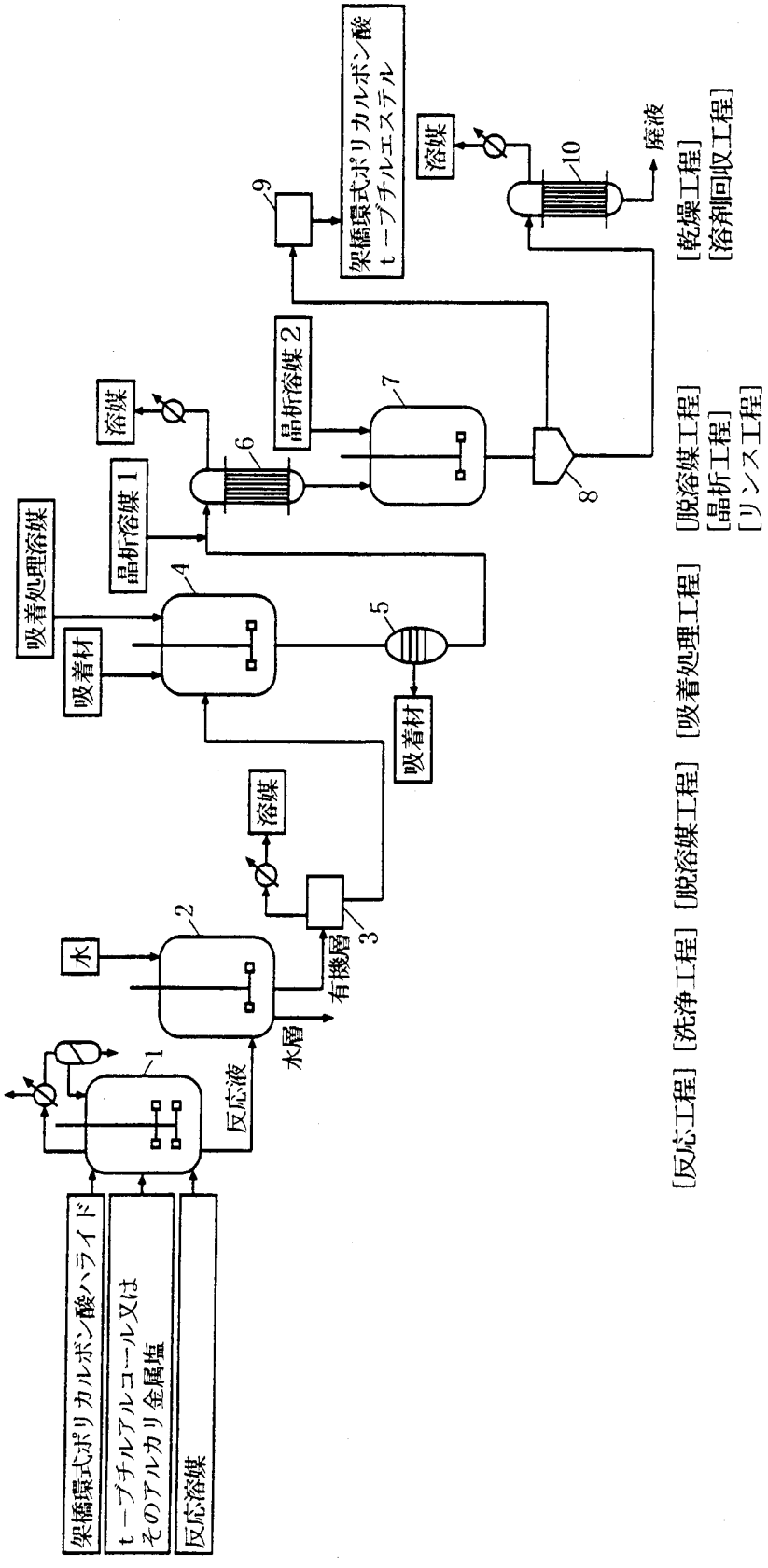


(4)

（式中、Ｒはノルボルナン環に結合した置換基を示し、ｎは０～５の整数を示す。ｎが２以上のとき、Ｒはそれぞれ異なっていてもよい。'Ｂｕはｔ－ブチル基を示し、ｍは２以上の整数を示す）

で表されるノルボルナンポリカルボン酸ｔ－ブチルエステル化合物。

第１図


架橋環式ポリカルボン酸ハライド
t－ブチルアルコール又は
そのアルカリ金属塩
反応溶媒
水
反応液
水層
有機層
溶媒
吸着処理溶媒
吸着材
晶析溶媒１
晶析溶媒２
架橋環式ポリカルボン酸
t－ブチルエステル
廃液
[反応工程] [洗浄工程] [脱溶媒工程] [吸着処理工程] [脱溶媒工程]
[晶析工程]
[リンス工程]
[乾燥工程]
[溶剤回収工程]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/08182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C07C67/14, C07C69/753, G03F7/004

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)
Int.Cl[7] C07C67/14, C07C69/753, G03F7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	L.T.Eremenko et al., "Cubane derivatives 2.Synthesis and structures of some esters of 1,4-cubanedicarboxylic acid", Russ.Chem.Bull., 1998, Vol.47, No.3, pp.441-446	1,2
P,X	US, 6143465, A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 07 November, 2000 (07.11.00) & KR, 2000-15770, A & JP, 2000-63441, A	1
A	US, 4931584, A (LAB UPSA SA), 05 June, 1990 (05.06.90) & EP, 283364, A1 & ES, 2008658, A1 & JP, 63-253048, A	1-8
A	JP, 58-110538, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 01 July, 1983 (01.07.83) (Family: none)	1-8
A	JP, 52-3046, A (Kao Corp.), 11 January, 1977 (11.01.77) (Family: none)	1-8
A	JP, 51-138665, A (Kao Corp.), 30 November, 1976 (30.11.76) (Family: none)	1-8

☐ 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 document 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	Date of mailing of the international search report
02 February, 2001 (02.02.01)	13 February, 2001 (13.02.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０８１８２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０７Ｃ６７／１４，Ｃ０７Ｃ６９／７５３，Ｇ０３Ｆ７／００４

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．Ｃｌ⁷　Ｃ０７Ｃ６７／１４，Ｃ０７Ｃ６９／７５３，Ｇ０３Ｆ７／００４

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

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）

ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）、ＣＡＰＬＵＳ（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	関連する請求の範囲の番号
X	L.T.Eremenko et al.,"Cubane derivatives 2.Synthesis and structures of some esters of 1,4-cubanedicarboxylic acid",Russ.Chem.Bull.,1998,Vol.47,No.3,p441-446	1,2
P,X	US,6143465,A(Samsung Electronics Co.,Ltd.)7.Nov.2000(07.11.00) & KR,2000-15770,A & JP,2000-63441,A	1
A	US,4931584,A(LAB UPSA SA)05.Jun.1990(05.06.90) & EP,283364,A1 & ES,2008658,A1 & JP,63-253048,A	1-8

☒ 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の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	国際調査報告の発送日
０２．０２．０１	13.02.01

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	穴吹　智子　印	４Ｈ	８４１３
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０８１８２

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP,58-110538,A(日本合成ゴム株式会社)1.7月.1983(01.07.83) (ファミリーなし)	1-8
A	JP,52-3046,A(花王石鹸株式会社)11.1月.1977(11.01.77) (ファミリーなし)	1-8
A	JP,51-138665,A(花王石鹸株式会社)30.11月.1976(30.11.76) (ファミリーなし)	1-8