

(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
2018年1月11日(11.01.2018)



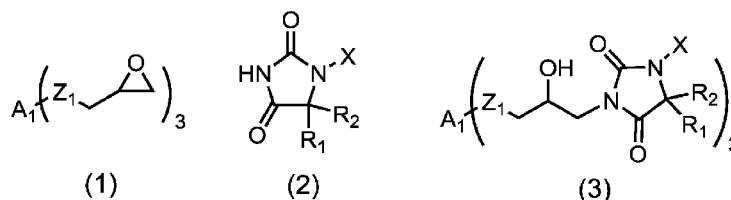
(10) 国際公開番号

WO 2018/008341 A1

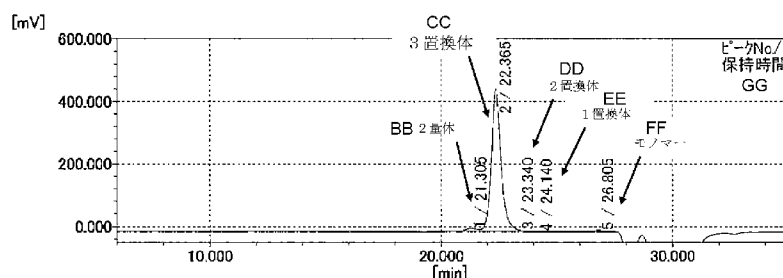
- (51) 国際特許分類:
C07D 403/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/021842
- (22) 国際出願日: 2017年6月13日(13.06.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-134953 2016年7月7日(07.07.2016) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社
(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/
JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町
三丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 後藤 裕一 (GOTO, Yuichi); 〒9392792
富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株
式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 遠藤 雅
久 (ENDO, Masahisa); 〒9392792 富山県富山市
婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社 材料
科学研究所内 Toyama (JP). 緒方 裕斗 (OGATA,
Hiroto); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉6
35 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内
Toyama (JP). 孫 軍 (SON, Gun); 〒9392792 富
山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株
式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標
事務所 (HANABUSA PATENT & TRADEMARK
OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田

(54) Title: METHOD OF PRODUCING COMPOUND HAVING HYDANTOIN RING

(54) 発明の名称: ヒダントイン環を有する化合物の製造方法



【図2】 AA
イオン交換処理工程後



AA... AFTER ION EXCHANGE TREATMENT STEP
BB... DIMERS
CC... TRISUBSTITUTED FORM
DD... DISUBSTITUTED FORM
EE... MONOSUBSTITUTED FORM
FF... MONOMERS
GG... PEAK NO./RETENTION TIME

(57) Abstract: [Problem] To provide a novel method of producing compound having a hydantoin ring. [Solution] This method of producing compound having hydantoin ring involves: a reaction step in which, in an alcohol containing at least 30 mass percent ethanol and/or at least 10 mass% propanol, reacts a compound represented by formula (1) and a compound represented by formula (2) in the presence of a catalyst, in a ratio of 3 mole equivalents of the compound represented by formula (2) per 1 mole equivalent of the compound represented by formula (1) to obtain a solution containing a compound represented in formula (3); and an ion exchange treatment step in which a positive ion exchange resin and a negative ion exchange resin are added to the aforementioned solution and this is

駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバン
ントリニティ 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

subsequently agitated and then filtered. (In the formulas, A_1 is a trivalent aliphatic group or a trivalent group having an aromatic ring or a heterocyclic ring, Z_1 represents a direct bond, an -O- group or a -C(=O)O- group, R_1 and R_2 each independently represents a hydrogen atom or a methyl group, X represents a hydroxyalkyl group of 1 to 3 carbon atoms, an alkoxyalkyl group of 2 to 5 carbon atoms or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms.)

(57) 要約: 【課題】 ヒダントイン環を有する化合物の新規な製造方法を提供する。【解決手段】 エタノールを少なくとも 30 質量% 及び/又はプロパノールを少なくとも 10 質量% 含むアルコール類中で、触媒の存在下、下記式 (1) で表される化合物と下記式 (2) で表される化合物とを、該式 (1) で表される化合物 1 モル当量に対し該式 (2) で表される化合物を 3 モル当量の割合で反応させ下記式 (3) で表される化合物を含む溶液を得る反応工程、及び前記溶液に陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂を加え続いてこれを攪拌した後ろ過するイオン交換処理工程を有する、ヒダントイン環を有する化合物の製造方法。(式中、 A_1 は三価の脂肪族基、又は芳香族環もしくは複素環を有する三価の基を表し、 Z_1 は直接結合、-O- 基又は -C(=O)O- 基を表し、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、X は炭素原子数 1 乃至 3 のヒドロキシアルキル基、炭素原子数 2 乃至 5 のアルコキシアルキル基又は炭素原子数 1 乃至 3 のアルキル基を表す。)

明 細 書

発明の名称： ヒダントイン環を有する化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、トリグリシジル化合物 1 分子中の 3 つのエポキシ基全てがヒダントイン誘導体と反応した 3 置換体が優先的に得られる、ヒダントイン環を有する化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物を含む反射防止膜形成組成物が知られている（特許文献 1 参照）。同文献には、トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート、及びエポキシ基と反応する置換基を有する化合物を、触媒の存在下、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン及びジメチルホルムアミドからなる群より選択される溶媒中で反応させる、該トリアジントリオン化合物の合成例が開示されている。

[0003] 特許文献 1 に記載のトリアジントリオン化合物と類似する化合物を含む反射防止膜形成組成物は、特許文献 2 にも開示されている。特許文献 2 の実施例には、トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート、及びエポキシ基と反応する置換基を有する化合物を、触媒の存在下、プロピレングリコール n－プロピルエーテル中で反応させる、反射防止膜形成組成物の製造工程が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第 2004／034148 号

特許文献2：国際公開第 2004／034435 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来知られている、トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレ

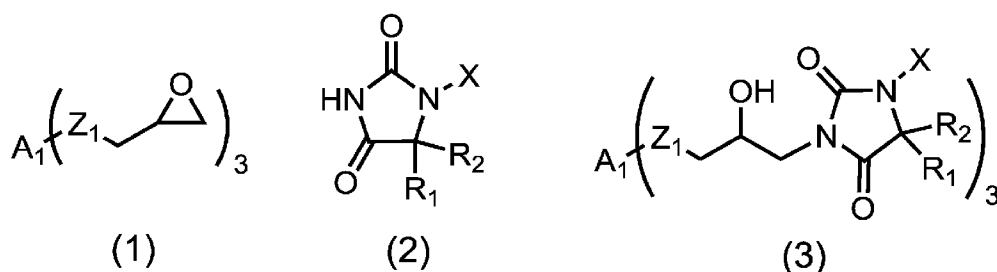
ート、及びエポキシ基と反応する置換基を有する化合物を反応させる方法は、反応生成物の選択性が高くないため、目的とする化合物を得る方法として工業的に有用とはいえなかった。本発明は、トリグリシジル化合物 1 分子中の 3 つのエポキシ基全てがヒダントイン誘導体と反応した 3 置換体の新規な製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の発明者は、特定のアルコール類を溶媒として用い、該アルコール類中で原料化合物を反応させることにより目的の 3 置換体が優先的に生成すること、その反応生成物にイオン交換処理を行うことにより該反応生成物に占める該 3 置換体の生成比率が高まること、を見出した。

すなわち本発明は、エタノールを少なくとも 30 質量%及び／又はプロパノールを少なくとも 10 質量%含むアルコール類中で、触媒の存在下、下記式 (1) で表される化合物と下記式 (2) で表される化合物とを、該式 (1) で表される化合物 1 モル当量に対し該式 (2) で表される化合物を 3 モル当量の割合で反応させ下記式 (3) で表される化合物を含む溶液を得る反応工程、及び前記溶液に陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂を加え続いてこれを攪拌した後ろ過するイオン交換処理工程を有する、ヒダントイン環を有する化合物の製造方法である。

[化1]

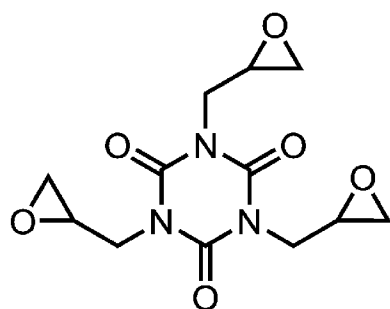


(式中、 A_1 は三価の脂肪族基、又は芳香族環もしくは複素環を有する三価の基を表し、 Z_1 は直接結合、 $-\text{O}-$ 基又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 基を表し、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 X は炭素原子数 1 乃至 3 のヒドロキシアシル基、炭素原子数 2 乃至 5 のアルコキシアシル基又

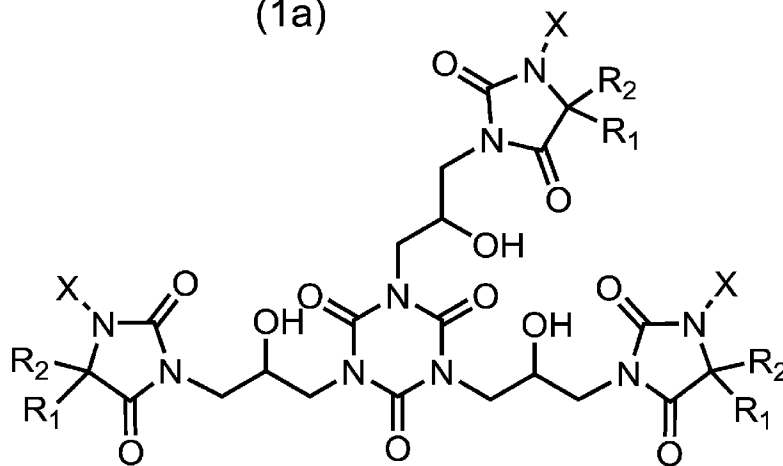
は炭素原子数 1 乃至 3 のアルキル基を表す。)

[0007] 前記式 (1) で表される化合物及び前記式 (3) で表される化合物において、 A_1 が三価の複素環基を表すとき、該式 (1) で表される化合物は例えば下記式 (1 a) で表される化合物であり、該式 (3) で表される化合物は例えば下記式 (3 a) で表される化合物である。

[化2]



(1a)



(3a)

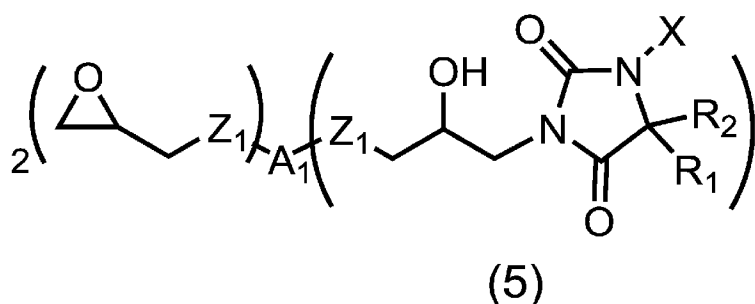
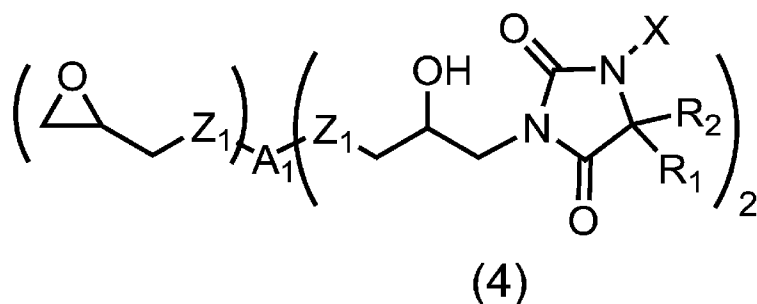
(式 (3 a) 中、 R_1 、 R_2 及び X はそれぞれ前記式 (2) 及び式 (3) における定義と同義である。)

[0008] 前記反応工程により得られた溶液から前記アルコール類を留去し次いでこれに有機溶媒を加えた溶液に対し、前記イオン交換処理工程をおこなってもよい。該有機溶媒として、例えば、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メチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、エチルラクテートが挙げられる。

[0009] 前記反応工程により得られた溶液は下記式 (4) で表される化合物及び下記

式（５）で表される化合物からなる群から選択される副生成物をさらに含み、前記イオン交換処理工程を経ることにより該副生成物を減少させることができる。

[化3]



（式中、 A_1 及び Z_1 はそれぞれ前記式（１）及び式（３）における定義と同義であり、 R_1 、 R_2 及び X はそれぞれ前記式（２）及び式（３）における定義と同義である。）

発明の効果

[0010] 本発明により、目的とする、トリグリシジル化合物１分子中の３つのエポキシ基全てがヒダントイン誘導体と反応した３置換体が優先的に得られ、且つ該３置換体を従来の方法よりも高い生成比率で得ることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、実施例１の製造方法において反応工程により得られた生成物を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した結果を示すクロマトグラムである。

[図2]図２は、実施例１の製造方法においてイオン交換処理工程で得られた生成物を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した結果を示すク

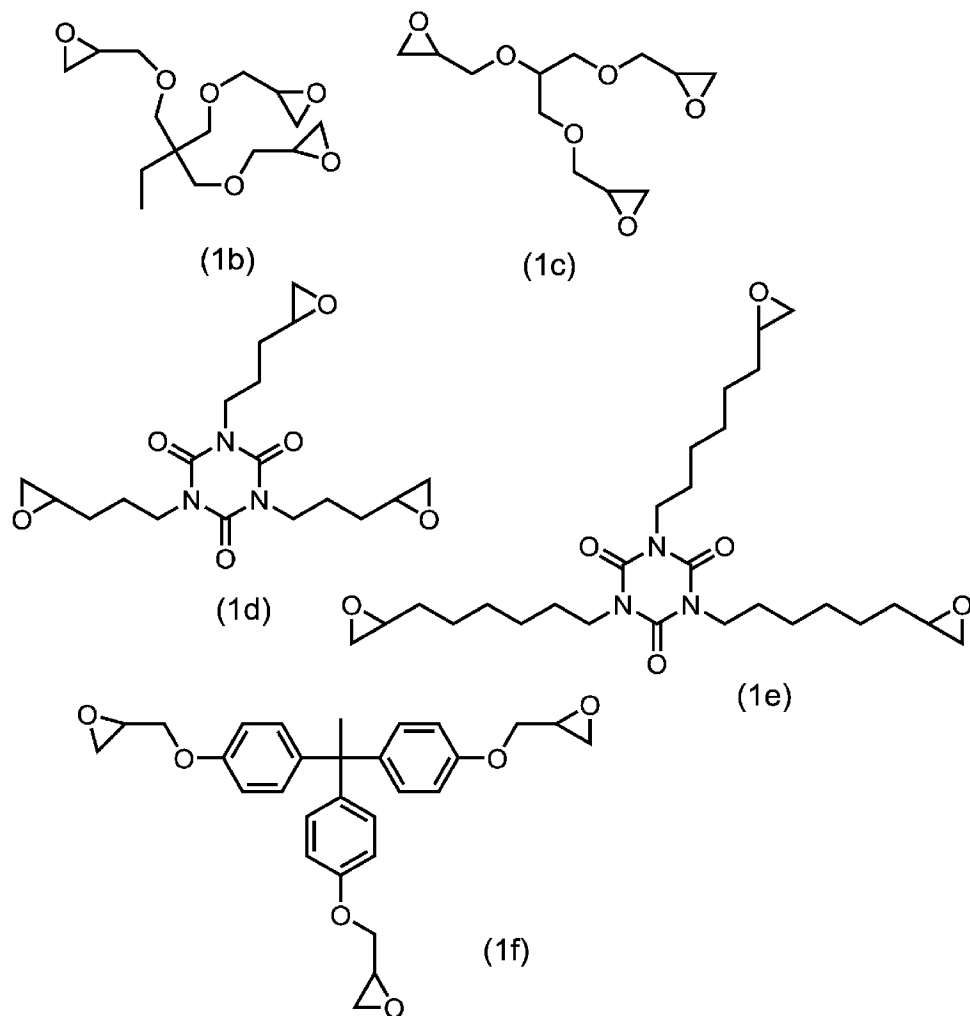
ロマトグラムである。

発明を実施するための形態

[0012] [式(1)で表される化合物]

前記式(1)で表される化合物はトリグリシジル化合物である。該トリグリシジル化合物の具体例として、前記式(1a)で表される化合物の他、例えば、下記式(1b)乃至式(1f)で表される化合物が挙げられる。

[化4]



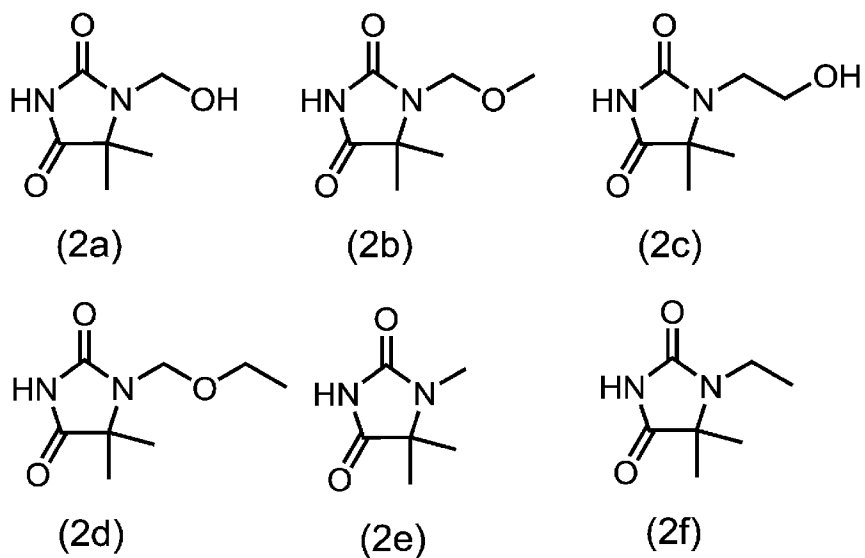
[0013] [式(2)で表される化合物]

前記式(2)で表される化合物において、Xは炭素原子数1乃至3のヒドロキシアルキル基、炭素原子数2乃至5のアルコキシアルキル基又は炭素原子数1乃至3のアルキル基を表す。炭素原子数1乃至3のヒドロキシアルキル

基として、例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル基及び2-ヒドロキシ-1-メチルエチル基が挙げられる。炭素原子数2乃至5のアルコキシアルキル基として、例えば、メトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-メトキシプロピル基、2-メトキシプロピル基、3-メトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチルエチル基、2-メトキシ-1-メチルエチル基、エトキシメチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、2-エトキシプロピル基、3-エトキシプロピル基、1-エトキシ-1-メチルエチル基、2-エトキシ-1-メチルエチル基、プロポキシメチル基、1-プロポキシエチル基、2-プロポキシエチル基、1-プロポキシ-1-メチルエチル基、2-プロポキシ-1-メチルエチル基、イソプロポキシメチル基、1-イソプロポキシエチル基、2-イソプロポキシエチル基、ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、イソブトキシメチル基、及びtert-ブトキシメチル基が挙げられる。炭素原子数1乃至3のアルキル基として、メチル基、エチル基、n-プロピル基及びイソプロピル基が挙げられる。

[0014] 前記式(2)で表される化合物の具体例として、例えば下記式(2a)乃至式(2f)で表される化合物が挙げられる。

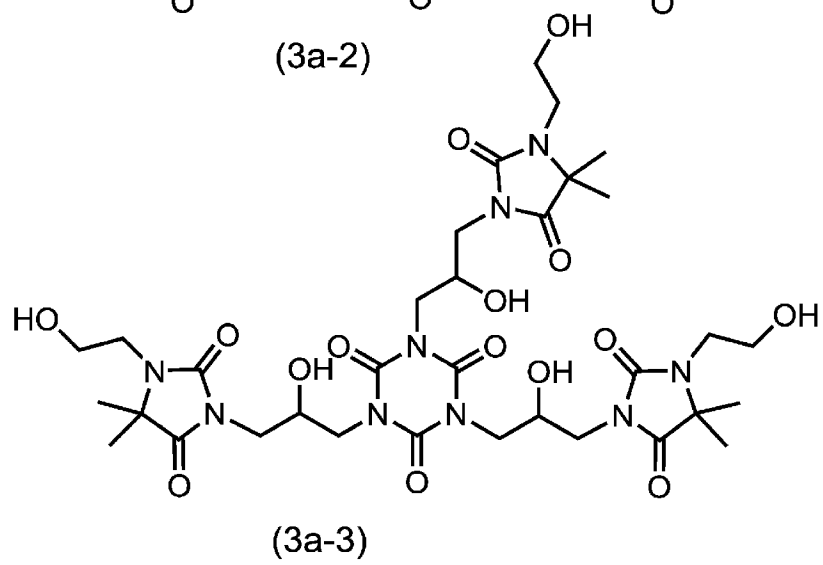
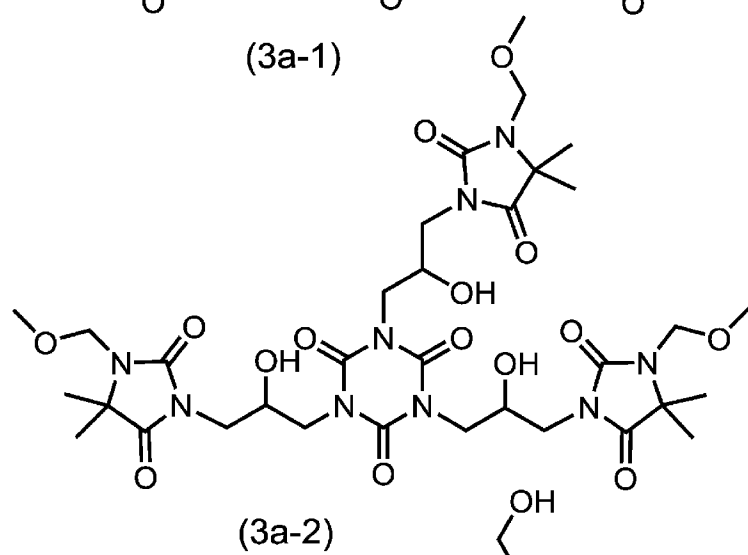
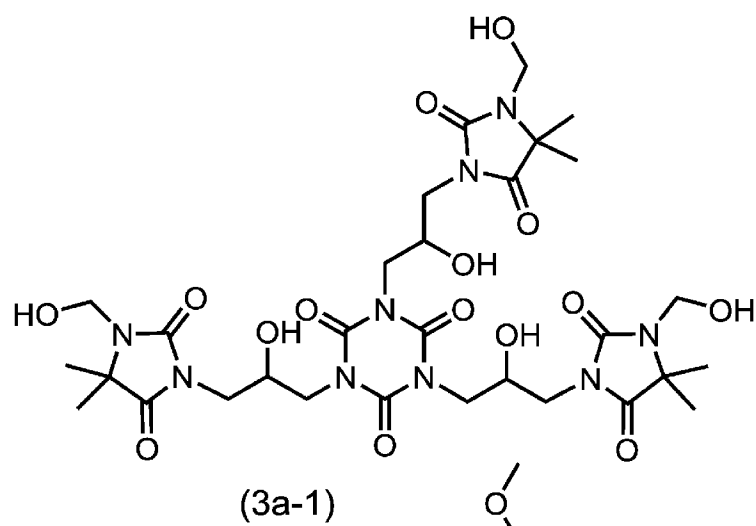
[化5]



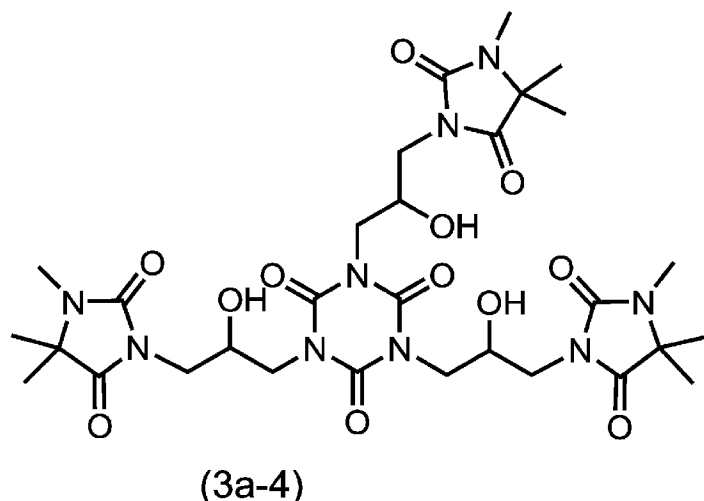
[0015] [式(3)で表される化合物]

前記式(3)で表される化合物は、本発明が目的とする3置換体である。トリグリシジル化合物として前記式(1a)で表される化合物を用いて得られる該3置換体は、前記式(3a)で表される化合物である。該3置換体の具体例として、例えば下記式(3a-1)乃至式(3a-4)で表される化合物が挙げられる。

[化6]



[化7]



[0016] [反応工程]

本発明のヒダントイン環を有する化合物の製造方法における反応工程は、前記式（１）で表される化合物と下記式（２）で表される化合物とを、式（１）で表される化合物１モル当量に対し式（２）で表される化合物を３モル当量の割合で反応させ下記式（３）で表される化合物を含む溶液を得る反応工程であって、エタノールを少なくとも３０質量％及び／又はプロパノールを少なくとも１０質量％含むアルコール類中で、触媒の存在下でおこなわれることを特徴とする。本工程において、反応温度は例えば６０℃乃至８０℃、反応時間は例えば１２時間乃至３０時間である。

[0017] 本工程で使用するアルコール類は、前記エタノール、プロパノールの他、例えばメタノール又はブタノールをさらに含有してもよい。ここで、上記プロパノール及びブタノールは、全ての異性体、即ちｎ－プロピルアルコール及びイソプロパノール、並びにｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール及びｔｅｒｔ－ブチルアルコールを含む。前記アルコール類がメタノール又はブタノールを含有する場合、その含有量は、該アルコール類の質量に対し例えば１質量％乃至９０質量％である。また、前記アルコール類は水を含有してもよい。該アルコール類が水を含有する場合、その含有量は、該アルコール類の質量に対し例えば０．１質量％乃至８

質量%である。ここで、アルコール類中の水は、試薬中に当初から含有する水、保存中に吸湿して混入した水、及び意図的に添加された水、のいずれに由来するかは限定されない。

[0018] 本工程で使用する触媒は、前記式（１）で表されるトリグリシジル化合物と前記式（２）で表される化合物との反応を促進するホスホニウム塩又はアンモニウム塩であればよい。例えば、ホスホニウム塩として、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド及びベンジルトリフェニルホスホニウムクロライドが挙げられ、アンモニウム塩として、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムヨード及びトリブチルメチルアンモニウムクロライドが挙げられる。本工程における上記触媒の使用量は、前記式（１）で表されるトリグリシジル化合物の質量に対し、例えば１０質量%乃至３０質量%、好ましくは１５質量%乃至２５質量%である。

[0019] 前記反応工程により得られた溶液は、前記式（３）で表される化合物の他に、前記式（４）で表される化合物及び前記式（５）で表される化合物から選択される副生成物をさらに含む。該副生成物は主に、前記式（４）で表される化合物、すなわちトリグリシジル化合物１分子中の３つのエポキシ基のうち２つがヒダントイン誘導体と反応した２置換体から成る。

[0020] [イオン交換処理工程]

本発明のイオン交換処理工程は、前記反応工程後におこなわれる。すなわち、前記反応工程により得られた溶液を必要に応じて溶媒置換した後、該溶液に陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂を加え続いてこれを攪拌した後、ろ過により該陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂を除去することを特徴とする。前記攪拌をおこなう際、溶液の温度は例えば２０℃乃至３０℃、攪拌時間は例えば２時間乃至６時間である。本工程により、前記２置換体の生成比率は大幅に減少する。その理由は、残存したエポキシ部位が、イオン交換樹脂と相互作用することにより、開環し吸着するからである。本工程で使用する陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂は、例えば、陽イオン交換樹

脂としてアンバーリスト[登録商標]15JWET、ダウエックス[登録商標]MONOSPHERE[登録商標]650C及びアンバーリスト[登録商標]35WETが挙げられ、陰イオン交換樹脂としてダウエックス[登録商標]MONOSPHERE[登録商標]550A、アンバーライト[登録商標]IRA96SB及びアンバーリスト[登録商標]A21が挙げられる。

実施例

[0021] 以下、実施例を挙げて本発明の製造方法を説明する。しかし、本発明は以下に挙げる実施例に限定されない。

[0022] [GPC分析方法]

下記実施例で得られた3置換体の生成比率は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略称する。）による測定で得られたクロマトグラムの各ピークを、図1及び図2に示すように分割し、該ピークそれぞれの面積を百分率で算出した結果である。GPCによる測定には東ソー（株）製GPC装置を用い、測定条件等は次のとおりである。

GPCカラム：KF-803L，KF-802，KF-801（昭和電工（株）製）

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン

流量：1.0mL／分

注入量：50μL

測定時間：35分

標準試料：ポリスチレン（昭和電工（株）製）

検出器：RI

[0023] [イオン交換樹脂の前処理方法]

陰イオン交換樹脂（2.0kg）にプロピレングリコールモノメチルエーテル（2.0kg）を加え、これを4時間攪拌した後ろ過し、続いてそれに再度プロピレングリコールモノメチルエーテル（2.0kg）を加えこれを8時間攪拌した後ろ過した。更に、それにプロピレングリコールモノメチルエ

ーテル（2.0 kg）を加えこれを4時間攪拌した後保管した。このプロピレングリコールモノメチルエーテルを加えて保管した陰イオン交換樹脂を、下記実施例及び比較例で使用する直前にろ過した。

陽イオン交換樹脂（2.0 kg）にプロピレングリコールモノメチルエーテル（4.0 kg）を加え、これを4時間攪拌した後ろ過し、続いてそれに再度プロピレングリコールモノメチルエーテル（2.0 kg）を加えこれを8時間攪拌した後ろ過した。更に、それにプロピレングリコールモノメチルエーテル（2.0 kg）を加えこれを4時間攪拌した後保管した。このプロピレングリコールモノメチルエーテルを加えて保管した陽イオン交換樹脂を、下記実施例及び比較例で使用する直前にろ過した。

[0024] <実施例1>

窒素雰囲気下、200 mL 反応フラスコにイソシアヌル酸トリグリシジル（日産化学工業(株)製）15.0 g、1-ヒドロキシメチル-5,5-ジメチルヒダントイン（東京化成工業(株)製）23.8 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド2.8 g、及びエタノール97.1 gを仕込んだ。この溶液を78℃にて加熱還流を行い24時間反応させた。得られた生成物のGPC測定を行ったところ3置換体の生成比率は86.7%であった。測定結果のクロマトグラムを図1に示す。引き続き、濃縮により反応溶液から前記エタノールを留去し、次いでこれにプロピレングリコールモノメチルエーテル166.5 gを加えた。そこへ陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス[登録商標] MONOSPHERE[登録商標] 550A、ムロマチテクノス（株））62.4 gと陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーリスト[登録商標] 15 JWE T、オルガノ（株））62.4 gを加え、続いてこれを25℃乃至30℃で4時間攪拌した後ろ過した。得られた生成物のGPC測定を行ったところ、イオン交換処理後の3置換体の生成比率は96.6%であった。測定結果のクロマトグラムを図2に示す。

[0025] <実施例2>

窒素雰囲気下、200 mL 反応フラスコにイソシアヌル酸トリグリシジル（

日産化学工業(株)製) 5.0 g、1-ヒドロキシメチルー5, 5-ジメチルヒダントイン(東京化成工業(株)製) 7.9 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.9 g、及びイソプロパノール32.4 gを仕込んだ。この溶液を78℃にて加熱還流を行い24時間反応させた。得られた生成物のGPC測定を行ったところ3置換体の生成比率は87.9%であった。引き続き、濃縮により反応溶液から前記イソプロパノールを留去し、次いでこれにプロピレングリコールモノメチルエーテル55.5 gを加えた。そこへ陰イオン交換樹脂(製品名:ダウエックス[登録商標] MONOSPHERE [登録商標] 550A、ムロマチテクノス(株)) 20.8 gと陽イオン交換樹脂(製品名:アンバーリスト[登録商標] 15 JWET、オルガノ(株)) 20.8 gを加え、続いてこれを25℃乃至30℃で4時間攪拌した後ろ過した。得られた生成物のGPC測定を行ったところ、イオン交換処理後の3置換体の生成比率は94.0%であった。

[0026] <実施例3>

窒素雰囲気下、200 mL 反応フラスコにイソシアヌル酸トリグリシジル(日産化学工業(株)製) 5.0 g、1-ヒドロキシメチルー5, 5-ジメチルヒダントイン(東京化成工業(株)製) 7.9 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.9 g、及び86%エタノールIP(エタノール; 85.0質量%~87.0質量%, イソプロパノール; 13.0質量%~14.0質量%, 1-ブタノール; 1質量%) (和光純薬工業(株)製) 32.4 gを仕込んだ。この溶液を78℃にて加熱還流を行い24時間反応させた。得られた生成物のGPC測定を行ったところ3置換体の生成比率は88.3%であった。引き続き、濃縮により反応溶液から前記エタノールIPを留去し、次いでこれにプロピレングリコールモノメチルエーテル55.5 gを加えた。そこへ陰イオン交換樹脂(製品名:ダウエックス[登録商標] MONOSPHERE [登録商標] 550A、ムロマチテクノス(株)) 20.8 gと陽イオン交換樹脂(製品名:アンバーリスト[登録商標] 15 JWET、オルガノ(株)) 20.8 gを加え、続いてこれを25℃乃至30℃で4時間攪

拌した後ろ過した。得られた生成物のGPC測定を行ったところ、イオン交換処理後の3置換体の生成比率は95.6%であった。

[0027] <実施例4>

窒素雰囲気下、200 mL 反応フラスコにイソシアヌル酸トリグリシジル（日産化学工業(株)製）5.0 g、1-ヒドロキシメチルー5,5-ジメチルヒダントイン（東京化学工業(株)製）7.9 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.9 g、及び99%メタノール変性アルコール（エタノール；89.84質量%，メタノール；10.16質量%）（今津薬品工業（株）製）32.4 gを仕込んだ。この溶液を78℃にて加熱還流を行い24時間反応させた。得られた生成物のGPC測定を行ったところ3置換体の生成比率は87.6%であった。引き続き、濃縮により反応溶液から前記99%メタノール変性アルコールを留去し、次いでこれにプロピレングリコールモノメチルエーテル55.5 gを加えた。そこへ陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス[登録商標] MONOSPHERE[登録商標]550A、ムロマチテクノス（株））20.8 gと陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーリスト[登録商標]15JWET、オルガノ（株））20.8 gを加え、続いてこれを25℃乃至30℃で4時間攪拌した後ろ過した。得られた生成物のGPC測定を行ったところ、イオン交換処理後の3置換体の生成比率は95.2%であった。

[0028] <実施例5>

窒素雰囲気下、200 mL 反応フラスコにイソシアヌル酸トリグリシジル（日産化学工業(株)製）5.0 g、1-ヒドロキシメチルー5,5-ジメチルヒダントイン（東京化学工業(株)製）7.9 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.9 g、及び99%IPA変性アルコール（エタノール；88.40質量%，イソプロパノール；10.49質量%，エチルメチルケトン1.11質量%）（今津薬品工業（株）製）32.4 gを仕込んだ。この溶液を78℃にて加熱還流を行い24時間反応させた。得られた生成物のGPC測定を行ったところ3置換体の生成比率は88.1%であった。引

き続き、濃縮により反応溶液から前記99%IPA変性アルコールを留去し、次いでこれにプロピレングリコールモノメチルエーテル55.5gを加えた。そこへ陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス[登録商標] MONOSPHERE[登録商標]550A、ムロマチテクノス（株））20.8gと陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーリスト[登録商標]15JWET、オルガノ（株））20.8gを加え、続いてこれを25℃乃至30℃で4時間攪拌した後ろ過した。得られた生成物のGPC測定を行ったところ、イオン交換処理後の3置換体の生成比率は94.6%であった。

[0029] <実施例6>

窒素雰囲気下、200mL反応フラスコにイソシアヌル酸トリグリシジル（日産化学工業(株)製）5.0g、1-ヒドロキシメチルー5,5-ジメチルヒダントイン（東京化学工業(株)製）7.9g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.9g、エタノール16.2g、及びイソプロパノール16.2gを仕込んだ。この溶液を78℃にて加熱還流を行い24時間反応させた。得られた生成物のGPC測定を行ったところ3置換体の生成比率は89.7%であった。引き続き、濃縮により反応溶液から前記エタノール及びイソプロパノールを留去し、次いでこれにプロピレングリコールモノメチルエーテル55.5gを加えた。そこへ陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス[登録商標] MONOSPHERE[登録商標]550A、ムロマチテクノス（株））20.8gと陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーリスト[登録商標]15JWET、オルガノ（株））20.8gを加え、続いてこれを25℃乃至30℃で4時間攪拌した後ろ過した。得られた生成物のGPC測定を行ったところ、イオン交換処理後の3置換体の生成比率は95.3%であった。

[0030] <実施例7>

窒素雰囲気下、200mL反応フラスコにイソシアヌル酸トリグリシジル（日産化学工業(株)製）5.0g、1-ヒドロキシメチルー5,5-ジメチルヒダントイン（東京化学工業(株)製）7.9g、エチルトリフェニルホスホ

ニウムブロマイド 0.9 g、エタノール 9.7 g、及びメタノール 22.7 g を仕込んだ。この溶液を 69℃ にて加熱還流を行い 24 時間反応させた。得られた生成物の GPC 測定を行ったところ 3 置換体の生成比率は 82.1% であった。引き続き、濃縮により反応溶液から前記エタノール及びメタノールを留去し、次いでこれにプロピレングリコールモノメチルエーテル 55.5 g を加えた。そこへ陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス[登録商標] MONOSPHERE[登録商標] 550A、ムロマチテクノス（株））20.8 g と陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーリスト[登録商標] 15 JWE T、オルガノ（株））20.8 g を加え、続いてこれを 25℃ 乃至 30℃ で 4 時間攪拌した後ろ過した。得られた生成物の GPC 測定を行ったところ、イオン交換処理後の 3 置換体の生成比率は 96.7% であった。

[0031] <実施例 8>

窒素雰囲気下、200 mL 反応フラスコにイソシアヌル酸トリグリシジル（日産化学工業（株）製）5.0 g、1-ヒドロキシメチル-5,5-ジメチルヒダントイン（東京化成工業（株）製）7.9 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド 0.9 g、イソプロパノール 3.2 g、及びメタノール 29.1 g を仕込んだ。この溶液を 65℃ にて加熱還流を行い 24 時間反応させた。得られた生成物の GPC 測定を行ったところ 3 置換体の生成比率は 80.2% であった。引き続き、濃縮により反応溶液から前記イソプロパノール及びメタノールを留去し、次いでこれにプロピレングリコールモノメチルエーテル 55.5 g を加えた。そこへ陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス[登録商標] MONOSPHERE[登録商標] 550A、ムロマチテクノス（株））20.8 g と陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーリスト[登録商標] 15 JWE T、オルガノ（株））20.8 g を加え、続いてこれを 25℃ 乃至 30℃ で 4 時間攪拌した後ろ過した。得られた生成物の GPC 測定を行ったところ、イオン交換処理後の 3 置換体の生成比率は 96.5% であった。

[0032] <比較例 1>

窒素雰囲気下、200 mL 反応フラスコにイソシアヌル酸トリグリシジル（日産化学工業(株)製）5.0 g、1-ヒドロキシメチル-5,5-ジメチルヒダントイン（東京化成工業(株)製）7.9 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.9 g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル32.4 gを仕込んだ。この溶液を78℃にて加熱還流を行い24時間反応させた。得られた生成物のGPC測定を行ったところ3置換体の生成比率は80.1%であった。そこへプロピレングリコールモノメチルエーテル23.1 gと陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス[登録商標] MONOSPHERE[登録商標]550A、ムロマチテクノス（株））20.8 gと陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーリスト[登録商標]15JWET、オルガノ（株））20.8 gを加え、続いてこれを25℃乃至30℃で4時間攪拌した後ろ過した。得られた生成物のGPC測定を行ったところ、イオン交換処理後の3置換体の生成比率は89.0%であった。

[0033] <比較例2>

窒素雰囲気下、200 mL 反応フラスコにイソシアヌル酸トリグリシジル（日産化学工業(株)製）5.0 g、1-ヒドロキシメチル-5,5-ジメチルヒダントイン（東京化成工業(株)製）7.9 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.9 g、及びメタノール32.4 gを仕込んだ。この溶液を64℃にて加熱還流を行い24時間反応させた。得られた生成物のGPC測定を行ったところ3置換体の生成比率は61.7%であった。引き続き、濃縮により反応溶液から前記メタノールを留去し、次いでこれにプロピレングリコールモノメチルエーテル55.5 gを加えた。そこへ陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス[登録商標] MONOSPHERE[登録商標]550A、ムロマチテクノス（株））20.8 gと陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーリスト[登録商標]15JWET、オルガノ（株））20.8 gを加え、続いてこれを25℃乃至30℃で4時間攪拌した後ろ過した。得られた生成物のGPC測定を行ったところ、イオン交換処理後の3置換体の生成比率は82.5%であった。

[0034] <比較例 3>

窒素雰囲気下、200 mL 反応フラスコにイソシアヌル酸トリグリシジル（日産化学工業(株)製）5.0 g、1-ヒドロキシメチル-5,5-ジメチルヒダントイン（東京化成工業(株)製）7.9 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.9 g、及びメタノール32.4 gを仕込んだ。この溶液を64℃にて加熱還流を行い24時間反応させた。得られた生成物のGPC測定を行ったところ3置換体の生成比率は61.7%であった。引き続き、濃縮により反応溶液から前記メタノールを留去し、次いでこれにプロピレングリコールモノメチルエーテル55.5 gを加えた。そこへ陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス[登録商標] MONOSPHERE[登録商標] 550A、ムロマチテクノス（株））20.8 gと陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーリスト[登録商標] 15 JWE T、オルガノ（株））20.8 gを加え、続いてこれを25℃乃至30℃で4時間攪拌した後ろ過した。得られた生成物のGPC測定を行ったところ、イオン交換処理後の3置換体の生成比率は82.5%であった。

[0035] <比較例 4>

窒素雰囲気下、200 mL 反応フラスコにイソシアヌル酸トリグリシジル（日産化学工業(株)製）5.0 g、1-ヒドロキシメチル-5,5-ジメチルヒダントイン（東京化成工業(株)製）7.9 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.9 g、及びジクロロエタン32.4 gを仕込んだ。この溶液を78℃にて加熱還流を行い24時間反応させた。得られた生成物のGPC測定を行ったところ3置換体の生成比率は77.5%であった。引き続き、濃縮により反応溶液から前記ジクロロエタンを留去し、次いでこれにプロピレングリコールモノメチルエーテル55.5 gを加えた。そこへ陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス[登録商標] MONOSPHERE[登録商標] 550A、ムロマチテクノス（株））20.8 gと陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーリスト[登録商標] 15 JWE T、オルガノ（株））20.8 gを加え、続いてこれを25℃乃至30℃で4時間攪拌した後ろ過した。

。得られた生成物のGPC測定を行ったところ、イオン交換処理後の3置換体の生成比率は83.3%であった。

[0036] <比較例5>

窒素雰囲気下、200 mL 反応フラスコにイソシアヌル酸トリグリシジル（日産化学工業(株)製）5.0 g、1-ヒドロキシメチル-5,5-ジメチルヒダントイン（東京化成工業(株)製）7.9 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.9 g、エタノール3.2 g、及びメタノール29.1 gを仕込んだ。この溶液を69℃にて加熱還流を行い24時間反応させた。得られた生成物のGPC測定を行ったところ3置換体の生成比率は71.5%であった。引き続き、濃縮により反応溶液から前記エタノール及びメタノール溶媒を留去し、次いでこれにプロピレングリコールモノメチルエーテル55.5 gを加えた。そこへ陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス[登録商標] MONOSPHERE[登録商標] 550A、ムロマチテクノス（株））20.8 gと陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーリスト[登録商標] 15 J W E T、オルガノ（株））20.8 gを加え、続いてこれを25℃乃至30℃で4時間攪拌した後ろ過した。得られた生成物のGPC測定を行ったところ、イオン交換処理後の3置換体の生成比率は93.5%であった。

[0037] これらの結果を表1に示す。

[表1]

表 1

		溶媒	GPC 面積百分率 (%)				
			2量体	3置換体	2置換体	1置換体	モノマー
実施例-1	反応後	エタノール	2.2	88.7	5.4	0.5	3.2
	イオン交換処理後		2.0	96.6	0.5	0.1	0.8
実施例-2	反応後	イソプロパノール	2.8	87.9	6.8	0.2	2.3
	イオン交換処理後		3.2	94.0	2.8	0.0	0.0
実施例-3	反応後	86%エタノールIP (EtOH; 85.0~87.0%, IPA; 13.0~14.0%)	2.3	88.3	6.8	0.2	2.3
	イオン交換処理後		2.6	95.6	1.5	0.2	0.0
実施例-4	反応後	99%MeOH変性 アルコール(EtOH; 89.84%, MeOH; 10.16%)	2.2	87.6	7.4	0.1	2.6
	イオン交換処理後		2.6	95.2	2.0	0.2	0.0
実施例-5	反応後	99%IPA変性 アルコール(EtOH; 88.40%, IPA; 10.49%, MEK; 1.11%)	2.4	88.1	7.0	0.2	2.3
	イオン交換処理後		2.8	94.6	2.3	0.2	0.1
実施例-6	反応後	エタノール/イソプロパノール =50/50	2.5	89.7	5.5	0.2	2.2
	イオン交換処理後		2.9	95.3	0.9	0.4	0.4
実施例-7	反応後	エタノール/メタノール =30/70	1.5	82.1	10.5	0.9	5.0
	イオン交換処理後		1.7	96.7	1.6	0.1	0.0
実施例-8	反応後	イソプロパノール/メタノール =10/90	1.4	80.2	13.3	0.5	4.7
	イオン交換処理後		2.0	96.5	0.7	0.2	0.6
比較例-1	反応後	プロピレングリコール モノメチルエーテル	2.6	80.1	12.2	0.7	4.3
	イオン交換処理後		2.9	89.0	7.7	0.2	0.1
比較例-2	反応後	テトラヒドロフラン	1.7	62.6	19.6	4.9	11.2
	イオン交換処理後		2.1	87.0	9.4	0.7	0.7
比較例-3	反応後	メタノール	1.0	61.7	26.1	2.4	8.7
	イオン交換処理後		1.4	82.5	15.7	0.4	0.0
比較例-4	反応後	ジクロロエタン	1.7	77.5	4.4	2.1	14.2
	イオン交換処理後		1.9	83.3	6.0	2.3	6.5
比較例-5	反応後	エタノール/メタノール =10/90	1.0	71.5	19.4	1.1	7.0
	イオン交換処理後		1.2	93.5	5.1	0.1	0.1

産業上の利用可能性

[0038] 本発明により製造された3置換体は、例えば、リソグラフィー用反射防止膜形成組成物、レジスト下層膜形成組成物、レジスト上層膜形成組成物、光硬化性樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物、平坦化膜形成組成物、接着剤組成物、その他の組成物に適用することができる。

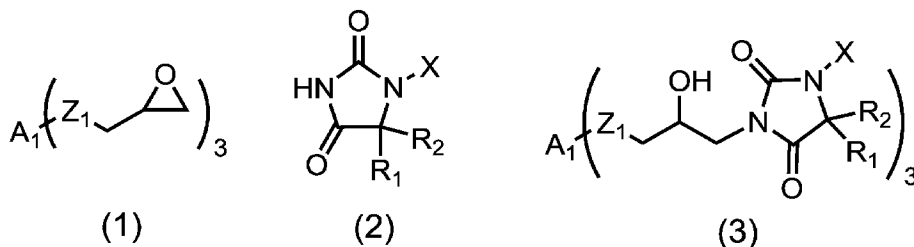
請求の範囲

「請求項1」

エタノールを少なくとも 30 質量%及び／又はプロパノールを少なくとも 10 質量%含むアルコール類中で、触媒の存在下、下記式（1）で表される化合物と下記式（2）で表される化合物とを、該式（1）で表される化合物 1 モル当量に対し該式（2）で表される化合物 3 モル当量の割合で反応させ下記式（3）で表される化合物を含む溶液を得る反応工程、及び

前記溶液に陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂を加え続いてこれを攪拌した後ろ過するイオン交換処理工程を有する、ヒダントイン環を有する化合物の製造方法。

[化1]

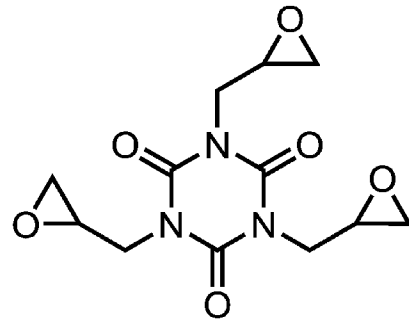


(式中、 A_1 は三価の脂肪族基、又は芳香族環もしくは複素環を有する三価の基を表し、 Z_1 は直接結合、 $-O-$ 基又は $-C(=O)O-$ 基を表し、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 X は炭素原子数1乃至3のヒドロキシアルキル基、炭素原子数2乃至5のアルコキシアルキル基又は炭素原子数1乃至3のアルキル基を表す。)

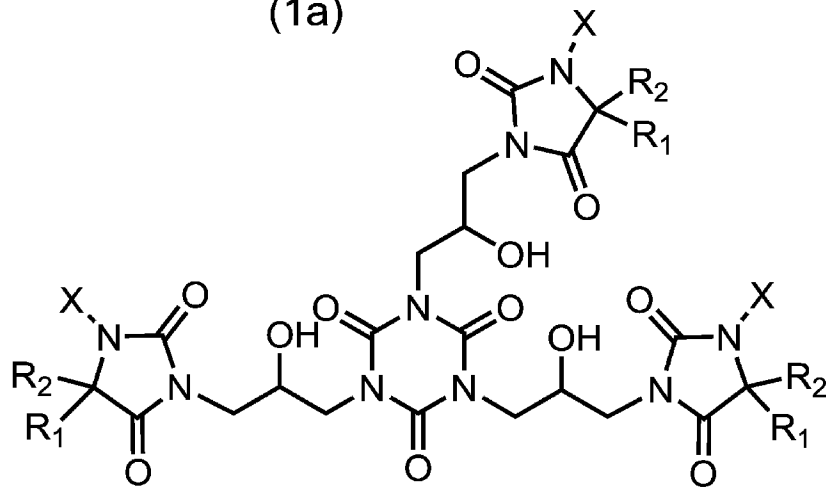
[請求項2]

前記式（１）で表される化合物は下記式（１ a）で表される化合物であり、前記式（３）で表される化合物は下記式（３ a）で表される化合物である、請求項１に記載のヒダントイン環を有する化合物の製造方法。

[化2]



(1a)



(3a)

(式(3a)中、 R_1 、 R_2 及びXはそれぞれ前記式(2)及び式(3)における定義と同義である。)

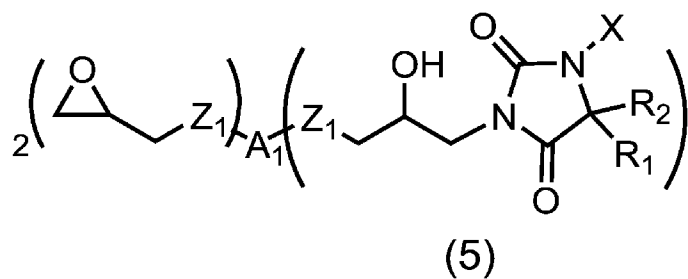
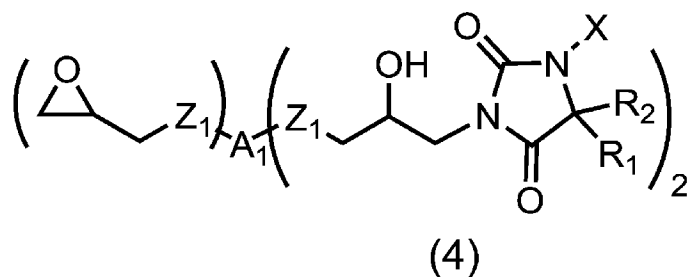
[請求項3] 前記アルコール類はメタノール又はブタノールをさらに含む、請求項1又は請求項2に記載のヒダントイン環を有する化合物の製造方法。

[請求項4] 前記反応工程により得られた溶液から前記アルコール類を留去し次いでこれに有機溶媒を加えた溶液に対し前記イオン交換処理工程をおこなう、請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載のヒダントイン環を有する化合物の製造方法。

[請求項5] 前記反応工程により得られた溶液は下記式(4)で表される化合物及び下記式(5)で表される化合物からなる群から選択される副生成物をさらに含み、前記イオン交換処理工程を経ることにより該副生成物を減少させる、請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載のヒダント

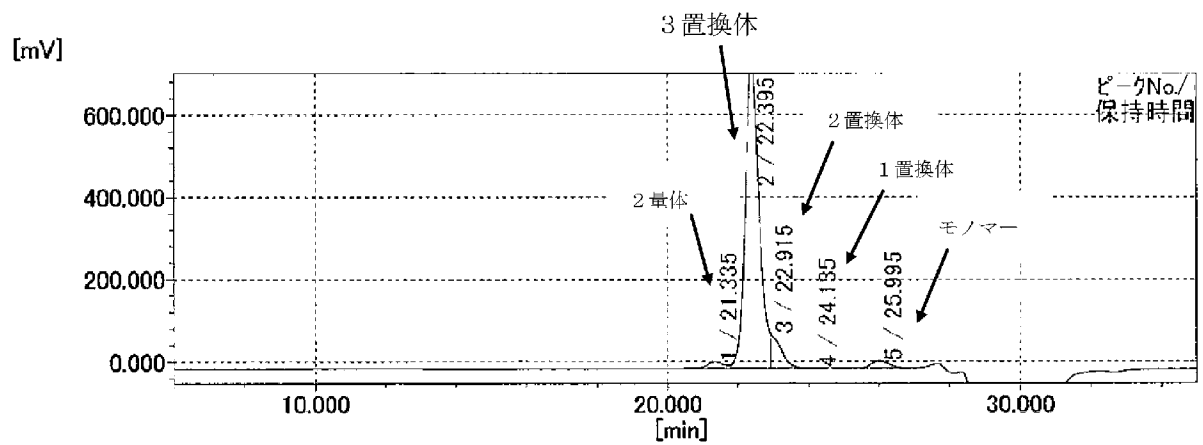
トイン環を有する化合物の製造方法。

[化3]

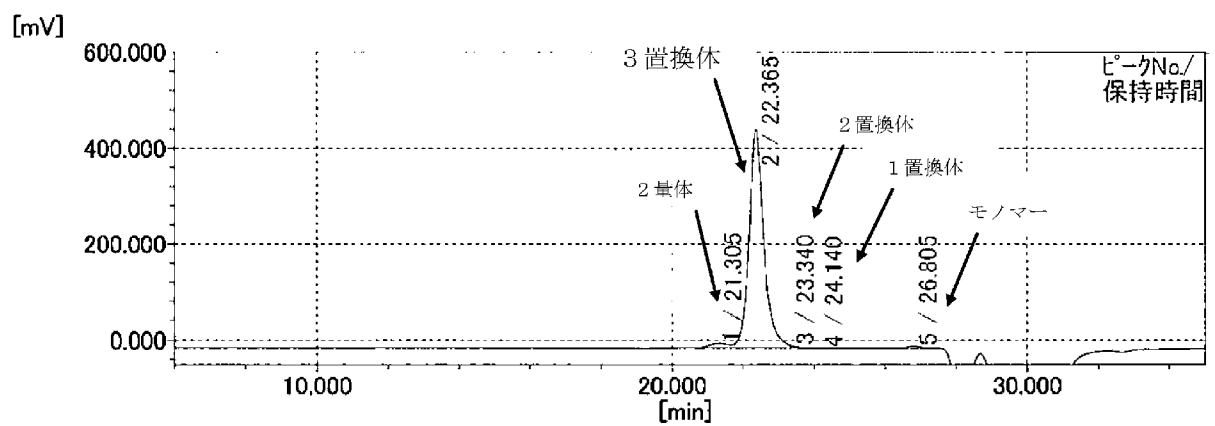


(式中、 A_1 及び Z_1 はそれぞれ前記式(1)及び式(3)における定義と同義であり、 R_1 、 R_2 及び X はそれぞれ前記式(2)及び式(3)における定義と同義である。)

[図1]
反応工程後



[図2]
イオン交換処理工程後



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/021842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D403/14 (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)

C07D403/14

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FRIESLAND, Amy et al., Small molecule targeting Cdc42-intersectin interaction disrupts Golgi organization and suppresses cell motility, Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013, Vol.110, No.4, pp.1261-1266, Supporting Information	1-5
A	JP 58-210094 A (Sankyo Co., Ltd.), 07 December 1983 (07.12.1983), claims; exemplified compounds (Family: none)	1-5

☒ 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
17 August 2017 (17.08.17)

Date of mailing of the international search report
29 August 2017 (29.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/021842

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/012383 A1 (Matsushita Electric Works, Ltd.), 10 February 2005 (10.02.2005), claims; page 7, lines 8 to 15; page 8, paragraph of 'Oligomer 2 no Gosei' (Family: none)	1-5
A	JP 2007-119449 A (Canon Inc.), 17 May 2007 (17.05.2007), claims & US 2009/0286001 A1 & WO 2007/037521 A1	1-5
A	WO 2015/163195 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 29 October 2015 (29.10.2015), claims; formula (4b); compound (4-10); examples & US 2017/0045820 A1 & CN 106233207 A & KR 10-2016-0146691 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D403/14(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. C07D403/14

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CAplus/REGISTRY (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	FRIESLAND, Amy et al., Small molecule targeting Cdc42-intersectin interaction disrupts Golgi organization and suppresses cell motility, Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013, Vol.110, No.4, pp.1261-1266, Supporting Information	1-5
A	JP 58-210094 A (三共株式会社) 1983.12.07, 特許請求の範囲、例示化合物 (ファミリーなし)	1-5

☑ 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

17.08.2017

国際調査報告の発送日

29.08.2017

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)

三上 晶子

4 P

4042

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

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
A	WO 2005/012383 A1 (松下電工株式会社) 2005.02.10, 請求の範囲、第7頁第8-15行、第8頁の「オリゴマー2の合成」の 項 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2007-119449 A (キヤノン株式会社) 2007.05.17, 特許請求の範囲 & US 2009/0286001 A1 & WO 2007/037521 A1	1-5
A	WO 2015/163195 A1 (日産化学工業株式会社) 2015.10.29, 請求の範囲、式(4b)、化合物(4-10)、実施例 & US 2017/0045820 A1 & CN 106233207 A & KR 10-2016-0146691 A	1-5