

(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
2011 年 10 月 20 日(20.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/129204 A1

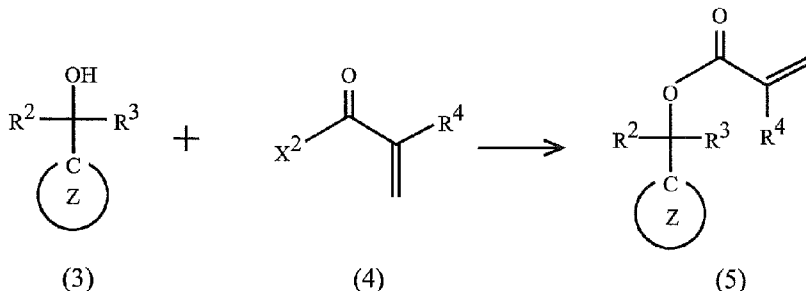
- (51) 国際特許分類:
C07C 67/14 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058432
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 1 日(01.04.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-093987 2010 年 4 月 15 日(15.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号毎日インテシオ Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤田浩平(FUJITA, Kouhei) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 谷田大輔(TANIDA, Daisuke) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 階 Osaka (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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING (METH)ACRYLIC ACID ESTER

(54) 発明の名称: (メタ) アクリル酸エステルの製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for producing a (meth)acrylic acid ester with which a desired (meth)acrylic acid ester can be produced at an excellent yield. By means of the method for producing a (meth)acrylic acid ester, a tertiary alcohol represented by formula (3) and a (meth)acrylic acid halide represented by formula (4) are reacted in the presence of an organic metal compound and a tertiary amine to obtain a (meth)acrylic acid ester represented by formula (5). (5) The preferred method for producing a (meth)acrylic acid ester involves reaction in the presence of a polymerization inhibitor.

(57) 要約: 優れた収率で、目的とする(メタ)アクリル酸エステルを製造することができる(メタ)アクリル酸エステルの製造方法を提供する。本発明の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法は、有機金属化合物及び第3級アミンの存在下、下記式(3)で表される第3級アルコールと下記式(4)で表される(メタ)アクリル酸ハライドとを反応させて、下記式(5)で表される(メタ)アクリル酸エステルを得ることを特徴とする。前記(メタ)アクリル酸エステルの製造方法は、重合禁止剤の存在下で反応させることが好ましい。

WO 2011/129204 A1

明 細 書

発明の名称：（メタ）アクリル酸エステルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、レジスト原料、高機能性ポリマー原料として有用な（メタ）アクリル酸エステルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、第3級アルコールエステルは、対応する第3級アルコールに酸又は酸ハライドを作用させることにより合成することができる。また、一般的な酸感应性の第3級アルコールエステルは、その酸感应性のため、トリエチルアミン等のアミン類の存在下、対応する第3級アルコールに酸ハライドを作用させて合成される。

[0003] しかしながら、その分岐鎖の一つに嵩高い脂環式炭化水素環等を含有する第3級アルコールエステルは、対応するアクリル酸エステルの重合物が多く生成したり、多量の塩が析出するために基質濃度を上げられないなどの問題により、対応する第3級アルコールから上記の手法を用いて効率よく合成することは困難であった。特許文献1には、トリエチルアミンの存在下、第3級アルコールと（メタ）アクリル酸ハライドとを反応させて、対応する（メタ）アクリル酸エステルを製造する方法が記載されているが、第3級アルコールとメタアクリル酸ハライドとを反応させた場合に、十分に満足のいく収率で目的化合物を得られないことが問題であった。

[0004] 特許文献2には、有機リチウム試薬又はグリニア試薬等の有機金属化合物と酸ハライドとを第3級アルコールに反応させることにより、対応する第3級アルコールエステルの収率を改善する方法が記載されている。しかしながら、特に有機金属化合物としてグリニア試薬を使用する場合は、例えば2-アダマンチル-2-ブタノールなどの、ヒドロキシル基を有する炭素原子が脂環式炭化水素環等の環以外に炭素数2以上のアルキル基を有する第3級アルコールを使用すると、十分に満足のいく収率で目的化合物を得られないこ

とが問題であった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-48933号公報

特許文献2：特開2002-173466号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従って、本発明の目的は、嵩高い基等を含有する第3級アルコールと（メタ）アクリル酸ハライドから、優れた収率で目的とする（メタ）アクリル酸エステルを製造することができる（メタ）アクリル酸エステルの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、有機リチウム試薬又はグリニア試薬、及び第3級アミンの存在下で、嵩高い基等を含有する第3級アルコールと（メタ）アクリル酸ハライドとを反応させると、一方の反応基質である第3級アルコールが、嵩高い基等の立体障害により有機リチウム試薬又はグリニア試薬（特に、グリニア試薬）によりプロトンを引き抜くことが困難であっても、併用する第3級アミンにより他方の反応基質である（メタ）アクリル酸ハライドを活性化することができるため、第3級アルコールと（メタ）アクリル酸ハライドとの反応が速やかに進行して、対応する（メタ）アクリル酸エステルを高収率で製造することができることを見いだした。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

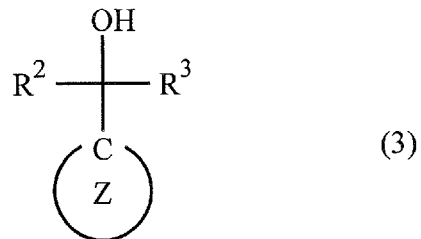
[0008] すなわち、本発明は、下記式（1）又は（2）



（式中、 R^1 はアルキル基又はハロアルキル基を示し、 X^1 はハロゲン原子を示す）

で表される有機金属化合物及び第3級アミンの存在下、下記式(3)

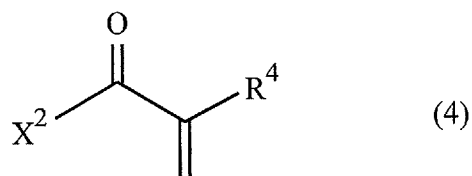
[化1]



(式中、 R^2 は炭素数1以上のアルキル基、 R^3 は炭素数2以上のアルキル基、環Zは炭素数5以上の単環若しくは多環の非芳香族性又は芳香族性環を示す)

で表される第3級アルコールと下記式(4)

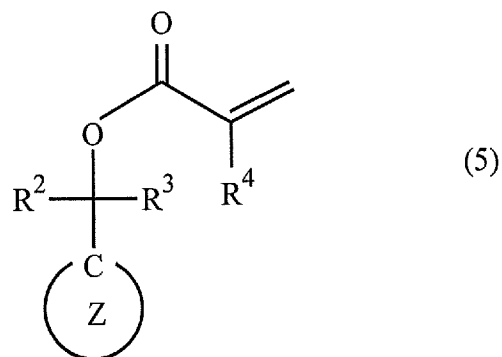
[化2]



(式中、 R^4 は水素原子又はメチル基を示し、 X^2 はハロゲン原子を示す)

で表される(メタ)アクリル酸ハライドとを反応させて、下記式(5)

[化3]



(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、環Zは前記に同じ)

で表される(メタ)アクリル酸エステルを得る(メタ)アクリル酸エステルの製造方法を提供する。

[0009] 前記（メタ）アクリル酸エステルの製造方法は、重合禁止剤の存在下で反応させることが好ましく、重合禁止剤としては、4, 4'-チオビス（6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール）、4, 4'-ブチリデンビス（6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール）及び1, 1, 3-トリス（5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル）ブタンから選択された少なくとも1種の化合物を使用することが好ましい。

[0010] 第3級アミンとしては、トリエチルアミンが好ましい。

発明の効果

[0011] 本発明に係る（メタ）アクリル酸エステルの製造方法によれば、有機金属化合物として有機リチウム試薬を使用しても、また、取り扱いが容易で安全にスケールアップすることができるが従来は目的化合物の収率の点で問題があったグリニア試薬等の有機マグネシウム化合物を使用しても、2-アダマンチル-2-ブタノールなどの、ヒドロキシル基を有する炭素原子が脂環式炭化水素環等の環以外に炭素数2以上のアルキル基を有する立体障害の大きい第3級アルコールと、（メタ）アクリル酸ハライドとを（特に、より立体障害が大きいメタクリル酸ハライドとも）、速やかに反応させて、80%を超える優れた収率で目的とする（メタ）アクリル酸エステルを得ることができる。そのため、本発明に係る（メタ）アクリル酸エステルの製造方法は、工業化に適している。本発明により得られる（メタ）アクリル酸エステルは、レジスト原料、高機能性ポリマー原料として有用である。

発明を実施するための形態

[0012] [有機金属化合物]

本発明では、前記式（1）又は（2）で表される有機金属化合物を用いる。式中、R¹はアルキル基又はハロアルキル基を示し、X¹はハロゲン原子を示す。

[0013] R¹におけるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル基などのC₁₋₆アルキル基等を挙げることができる。これらの中でも、特に、C₁₋₄アルキル基が好

ましい。

[0014] R¹におけるハロアルキル基としては、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル基等の前記アルキル基を構成する水素原子の1又は2以上がハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子等）で置き換えられた基等を挙げることができる。

[0015] X¹におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

[0016] 式（1）で表される有機金属化合物の代表的な例として、メチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリドなどの有機マグネシウム化合物（グリニア試薬など）が挙げられる。また、式（2）で表される有機金属化合物の代表的な例として、メチルリチウム、エチルリチウム、ブチルリチウムなどの有機リチウム化合物が挙げられる。有機マグネシウム化合物はハロゲン化銅と組み合わせて用いることもできる。

[0017] 本発明における有機金属化合物としては、なかでも、取り扱いが容易であり、安全にスケールアップすることができ工業化に適している点で、上記式（1）で表される化合物を使用することが好ましい。

[0018] [第3級アミン]

本発明における第3級アミンとしては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、脂環式アミン、複素環アミン等を挙げることができる。また、ヒドロキシル基やニトロ基等が含まれていてもよい。さらに、モノアミンの他、ジアミン等のポリアミンであってもよい。

[0019] 本発明における3級アミンの具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリーn-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、N-メチルジエチルアミン、N-エチルジメチルアミン、N-エチルジアミルアミン等の脂肪族アミン；N,N-ジメチルアニリン、ジエチルアニリン等の芳香族アミン；N,

N-ジメチルーシクロヘキシルアミン、N, N-ジエチルーシクロヘキシルアミン等の脂環式アミン；N, N-ジメチルアミノピリジン、N-メチルモルホリン、ジアザビシクロウンデセン（DBU）、ジアザビシクロノネン（DBN）、N-メチルピリジン、N-メチルピロリジン等の複素環アミン；テトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン等のジアミン等を挙げることができる。

[0020] 本発明における第3級アミンとしては、特に、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の脂肪族アミン、N-メチルモルホリン等の複素環アミンが好ましく、特にトリメチルアミン、トリエチルアミン等の脂肪族アミンが、目的化合物の収率をより向上させることができる点で好ましい。

[0021] [第3級アルコール]

本発明における第3級アルコールは、前記式（3）で表される。式中、 R^2 は炭素数1以上のアルキル基、 R^3 は炭素数2以上のアルキル基、環Zは炭素数5以上の単環若しくは多環の非芳香族性又は芳香族性環を示す。

[0022] R^2 における炭素数1以上のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル基などの直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基等を挙げることができる。本発明においては、なかでも、炭素数1～6（特に炭素数1～4）のアルキル基が好ましい。

[0023] R^3 における炭素数2以上のアルキル基としては、例えば、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル基などの直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基等を挙げることができる。本発明においては、なかでも、炭素数2～6（特に炭素数2～4）のアルキル基が好ましい。

[0024] 環Zにおける非芳香族性環には、脂環式炭化水素環（非芳香族性炭化水素環）及び非芳香族性複素環が含まれる。脂環式炭化水素環には、単環式炭化水素環及び多環式炭化水素環〔スピロ炭化水素環、環集合炭化水素環、架橋環式炭化水素環（縮合環式炭化水素環を含む）〕が含まれ、非芳香族性複素

環には、単環式複素環及び多環式複素環（架橋環式複素環等）が含まれる。

- [0025] 環Zにおける炭素数5以上の単環式炭化水素環としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン環などの C_{5-12} シクロアルカン環；シクロヘキセン環など C_{5-12} シクロアルケン環等を挙げることができる。スピロ炭化水素環としては、例えば、スピロ〔4. 4〕ノナン、スピロ〔4. 5〕デカン、スピロビスシクロヘキサン環などの C_{5-16} スピロ炭化水素環等を挙げることができる。環集合炭化水素環としては、例えば、ビスシクロヘキサン、ビパーヒドロナフタレン環などの C_{5-12} シクロアルカン環を含む環集合炭化水素環等を挙げることができる。
- [0026] 環Zにおける炭素数5以上の架橋環式炭化水素環としては、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスシクロオクタン環（ビスシクロ〔2. 2. 2〕オクタン環、ビスシクロ〔3. 2. 1〕オクタン環等）などの2環式炭化水素環；ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン、トリシクロ〔4. 3. 1. 1^{2,5}〕ウンデカン環などの3環式炭化水素環；テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}〕ドデカン、パーヒドロロー1, 4-メタノー5, 8-メタノナフタレン環などの4環式炭化水素環等を挙げることができる。
- [0027] 架橋環式炭化水素環には、ジエン類の二量体の水素添加物〔例えば、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエンなどのシクロアルカジエンの二量体の水素添加物（例えば、パーヒドロロー4, 7-メタノインデンなど）、ブタジエンの二量体（ビニルシクロヘキセン）やその水素添加物など〕に対応する環なども含まれる。
- [0028] また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン環などの5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。
- [0029] 好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルナン、ボルナン、アダマン

タン、ビシクロオクタン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン、デカリン環等が挙げられる。

[0030] 環Zにおける炭素数5以上の単環式非芳香族性複素環としては、例えば、オキソラン、オキサン、オキセパン、オキソカン環などの酸素原子含有複素環；パーヒドロアゼピン環などの窒素原子含有複素環等を挙げることができる。多環式非芳香族性複素環としては架橋環式複素環等を挙げることができる。

[0031] また、環Zにおける炭素数5以上の芳香族性環には、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環が含まれる。芳香族炭化水素環としては、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、フェナレン環などの単環または多環の芳香族炭化水素環が挙げられる。芳香族複素環としては、例えば、フラン、チオフェン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、キノキサリン、アクリジン、フェナジン環などの酸素原子、窒素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を1または複数個含む単環または多環の芳香族複素環が挙げられる。

[0032] 本発明における環Zとしては、なかでも、多環の非芳香族性環（炭化水素環又は複素環）が好ましく、特に、アダマンタン環などの2～4個の環を含む架橋環式環（架橋環式炭化水素環又は架橋環式複素環）が好ましい。

[0033] 環Zは置換基を有していてもよい。該置換基としては、反応を損なわないものであれば特に限定されることがなく、例えば、ハロゲン原子（臭素、塩素、フッ素原子など）、アルキル基（メチル、エチル、ブチル、*t*-ブチル基などのC₁₋₄アルキル基など）、保護基で保護されたヒドロキシル基、保護基で保護されたアミノ基などが挙げられる。

[0034] 前記ヒドロキシル基の保護基としては、有機合成の分野で慣用の保護基、例えば、アルキル基（例えば、メチル、*t*-ブチル基などのC₁₋₄アルキル基など）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基など）、アラルキル基（例えば、ベンジル基など）、置換メチル基（例えば、メトキシメチル、メトキシチオメチル、ベンジルオキシメチル、*t*-ブトキシメチル、2-メト

キシエトキシメチル基など)、置換エチル基(例えば、1-エトキシエチル、1-メチルー1-メトキシエチルなど)、アシル基(例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などのC₁₋₆脂肪族アシル基;アセトアセチル基;ベンゾイル、ナフトイル基などの芳香族アシル基など)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル基などのC₁₋₄アルコキシカルボニル基など)、アラルキルオキシカルボニル基(例えば、ベンジルオキシカルボニル基、p-メトキシベンジルオキシカルボニル基など)が例示できる。好ましいヒドロキシ基の保護基には、C₁₋₄アルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アシル基、C₁₋₄アルコキシカルボニル基などが含まれる。

[0035] 前記アミノ基の保護基としては、前記ヒドロキシ基の保護基として例示した、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基などが挙げられる。好ましいアミノ基の保護基には、C₁₋₄アルキル基、C₁₋₆脂肪族アシル基、芳香族アシル基、C₁₋₄アルコキシカルボニル基などが含まれる。

[0036] 本発明における第3級アルコールの最も代表的な例は、2-アダマンチル-2-ブタノールである。

[0037] [(メタ)アクリル酸ハライド]

本発明における(メタ)アクリル酸ハライドは、前記式(4)で表される。式中、R⁴は水素原子又はメチル基を示し、X²はハロゲン原子を示す。

[0038] X²におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

[0039] 本発明における(メタ)アクリル酸ハライドとしては、例えば、(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アクリル酸ブロミド、(メタ)アクリル酸アイオダイド等を挙げることができる。本発明においては、なかでも、入手が容易な点で、(メタ)アクリル酸クロライドが好ましい。

[0040] [(メタ)アクリル酸エステルの製造方法]

本発明に係る（メタ）アクリル酸エステルの製造方法は、前記式（１）又は（２）で表される有機金属化合物及び第３級アミンの存在下、前記式（３）で表される第３級アルコールと前記式（４）で表される（メタ）アクリル酸ハライドとを反応させて、前記式（５）で表される（メタ）アクリル酸エステルを得ることを特徴とする。

[0041] 本発明においては、塩基として式（１）又は（２）で表される有機金属化合物と、第３級アミンを組み合わせるため、第３級アミンにより（メタ）アクリル酸ハライドを活性化することができ、式（３）で表される嵩高い第３級アルコールであって、立体障害により式（１）又は（２）で表される有機金属化合物（特に、式（１）で表される有機金属化合物）によるプロトンの引き抜きが困難である第３級アルコールでも、第３級アミンにより活性化された（メタ）アクリル酸ハライドと（特に、より立体障害が大きいメタアクリル酸ハライドとも）速やかに反応させることができ、高い収率で目的とする（メタ）アクリル酸エステルを得ることができる。

[0042] 前記式（１）又は（２）で表される有機金属化合物の使用量としては、原料として用いる第３級アルコール１モルに対して、例えば１～５モル、好ましくは１～３モル程度である。式（１）又は（２）で表される有機金属化合物の使用量が上記範囲を下回ると、（メタ）アクリル酸エステルの収率が低下する傾向があり、一方、式（１）又は（２）で表される有機金属化合物の使用量が上記範囲を上回ると、反応後のクエンチ作業において負荷が増大する傾向がある。

[0043] 第３級アミンの使用量としては、原料として用いる第３級アルコール１モルに対して、例えば１～７モル、好ましくは３～５モル程度である。第３級アミンの使用量が上記範囲を下回ると、（メタ）アクリル酸エステルの収率が低下する傾向があり、一方、第３級アミンの使用量が上記範囲を上回ると、コスト高となる傾向がある。

[0044] 式（４）で表される（メタ）アクリル酸ハライドの使用量としては、原料として用いる第３級アルコール１モルに対して、例えば１～５モル、好まし

くは2～4モル程度である。式(4)で表される(メタ)アクリル酸ハライドの使用量が上記範囲を下回ると、(メタ)アクリル酸エステルの収率が低下する傾向があり、一方、式(4)で表される(メタ)アクリル酸ハライドの使用量が上記範囲を上回ると、(メタ)アクリル酸ハライド由来の重合物等の副生成物が増加する傾向がある。

[0045] また、本発明に係る(メタ)アクリル酸エステルの製造方法においては、重合禁止剤の存在下で反応を行うことが好ましい。重合禁止剤を添加することにより、反応に供する式(4)で表される(メタ)アクリル酸ハライドや、目的生成物である(メタ)アクリル酸エステルが重合してオリゴマーを副生することを防止することができる。不純物としてのオリゴマー含有量が極めて低い(メタ)アクリル酸エステルをレジスト用ポリマーの原料として用いると、均一且つ均質なレジスト膜を形成することができ、優れた感度及び解像度で微細パターンを形成することができるため、近年の基板回路の微細化に対応することができる。

[0046] 前記重合禁止剤としては、ベンゼン環上におけるフェノール性水酸基の2つのオルト位のうち一方は無置換であり他方は炭化水素基で置換されているフェノール類を使用することが好ましい。このような特定の構造を有するフェノール類を用いることにより、(メタ)アクリロイル基を有する原料や生成物の重合が抑制され、オリゴマーの副生を防止できる。

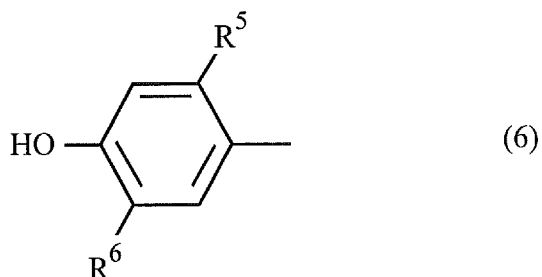
[0047] ベンゼン環上におけるフェノール性水酸基のオルト位に有する炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル基等のアルキル基；シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基等を挙げることができる。前記炭化水素基としては、メチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル基等の炭素数1～10のアルキル基が好ましく、特に、t-ブチル基が好ましい。

[0048] 前記フェノール類において、フェノール性水酸基のメタ位、パラ位には置

置換基を有していても有していなくてもよいが、フェノール性水酸基の2つのメタ位のうち、置換基を有しないオルト位に隣接する方には、置換基として炭化水素基を有しているのが好ましい。該炭化水素基としては、前記と同様の例を挙げることができるが、特にメチル基等の炭素数1～3のアルキル基が好ましい。

[0049] 前記フェノール類の好ましい例として、下記式(6)

[化4]



(式中、 R^5 、 R^6 は、同一又は異なって、アルキル基を示す)

で表される4-ヒドロキシ-2, 5-ジアルキルフェニル基を有する化合物を挙げることができる。

[0050] R^5 、 R^6 におけるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基等が挙げられる。 R^6 としては、特に、t-ブチル基が好ましく、 R^5 としては、炭素数1～3のアルキル基、特にメチル基が好ましい。

[0051] 前記式(6)で表される4-ヒドロキシ-2, 5-ジアルキルフェニル基を有する化合物の代表的な例として、例えば、4, 4'-チオビス(6-t-ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-t-ブチル-m-クレゾール)、1, 1, 3-トリス(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン等を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。

[0052] 重合禁止剤の使用量は、原料として用いる第3級アルコール1モルに対して、例えば0.001～0.1モル、好ましくは0.005～0.05モル

程度である。

[0053] 本発明において（メタ）アクリル酸エステルの製造は、有機溶媒中で行うことが好ましい。有機溶媒としては、反応に不活性な溶媒であればよく、例えば、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル（MTBE）、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン（THF）などのエーテル類；ヘプタン、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などを挙げることができる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明においては、なかでも、有機金属化合物の溶解性等に優れる点で、テトラヒドロフランとトルエン又はテトラヒドロフランとtert-ブチルメチルエーテルを組み合わせ使用することが好ましく、特に、テトラヒドロフランとトルエンを組み合わせ使用することが好ましい。

[0054] 反応温度は、有機金属化合物や反応成分の種類などにより、例えば-100℃～150℃程度の範囲内で適宜選択できる。例えば、有機金属化合物として式（1）で表される化合物を用いる場合には、反応温度は、例えば0℃～50℃程度、好ましくは0℃～25℃程度、特に好ましくは0℃～15℃である。有機金属化合物として式（2）で表される化合物を用いる場合には、反応温度は、例えば-5℃～10℃、好ましくは-2℃～5℃程度である。反応温度が上記範囲を外れると、収率が低下する傾向がある。

[0055] 反応は、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。一般には、原料となる式（3）で表される第3級アルコールを含む溶液中に、式（1）又は（2）で表される有機金属化合物（又はこれを含む溶液）を逐次添加し、次いで、式（4）で表される（メタ）アクリル酸ハライド（又はこれを含む溶液）を系内に逐次添加し、次いで第3級アミンを逐次添加する方法等により行われる。前記重合禁止剤を添加する場合は、式（4）で表される（メタ）アクリル酸ハライドを添加する前の適宜な時期に系内に添加することが好ましい。

[0056] 反応終了後、必要ならば水、メタノール等でクエンチした後、例えば、濾

過、濃縮、抽出、洗浄、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離精製手段を用いることで、目的反応生成物を得ることができる。また、重合禁止剤を添加する場合は、オリゴマーの副生を顕著に抑制できるため、例えば、反応終了後、反応生成物を水と有機溶媒を用いた抽出に付し、得られた有機層を、例えば濃縮、蒸留するだけで、目的反応生成物を得ることができる。本発明に係る（メタ）アクリル酸エステルの製造方法によれば、優れた収率（例えば80%以上、好ましくは85%以上、特に好ましくは89%以上）で、高純度の（メタ）アクリル酸エステルを得ることができる。

[0057] こうして得られた（メタ）アクリル酸エステルは、機能性高分子のモノマーや精密化学品の中間原料など、特に、レジスト用ポリマーの原料単量体として好適に使用でき、得られるポリマーを用いてレジスト膜を形成すると、均一且つ均質なレジスト膜が得られ、所望の微細パターンを精度よく得ることができる。

実施例

[0058] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、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。尚、生成物の収率はHPLC分析により算出した。

[0059] 実施例 1

2-アダマンチルー2-ブタノール 2 g (0.0096 mol) をトルエン 15 g に溶解し、重合禁止剤として4,4-ブチリデンビス-(6-tert-ブチルー-m-クレゾール) (BBM-S) 0.034 g (0.01 eq) を添加し、0℃に冷却した。そこへ1.0 mol/Lのエチルマグネシウムブロマイド/THF溶液 18.24 g (2 eq) を滴下し、滴下終了後、トルエン 2 g で滴下ポート内を洗い流した。温度を50℃まで上げて1時間保持した。その後、0℃まで冷却し、メタクリル酸クロライド 3.01 g (3 eq) をトルエン 5 g に希釈した溶液を0℃付近の温度を保持しながらフラスコ内にゆっくり滴下した。

その後、トリエチルアミン 3.89 g (4 eq) を滴下し、30℃まで昇温し、3時間反応させて、2-アダマンチル-2-メタクリロイルオキシブタンを得た（収率：81.2%）。

温度を10℃以下まで冷却し、トルエン 20 g 添加後、0℃～10℃の範囲内で水 16 g を添加した。さらに10%硫酸を用いて水層をpHを8付近にした。有機層と水層に分液した後、有機層に1N水酸化ナトリウム水溶液 13 g 添加し、有機層と撹拌した。その後、分液して2-アダマンチル-2-メタクリロイルオキシブタンを得た（収率：81.3%）。

[0060] 実施例 2

トリエチルアミン滴下後の反応温度を30℃から10℃に変更した以外は実施例 1 と同様にして、2-アダマンチル-2-メタクリロイルオキシブタンを得た（収率：89.43%）。

[0061] 比較例 1

2-アダマンチル-2-ブタノール 0.01 モル、トリエチルアミン 0.01 モル及びテトラヒドロフラン 40 ml の混合液に、メタクリル酸クロライド 0.01 モルを約30分かけて滴下した。滴下終了後、室温（25℃）で6時間撹拌し、2-アダマンチル-2-メタクリロイルオキシブタンを得た（収率：5%未満）。

[0062] 比較例 2

2-アダマンチル-2-ブタノール 2 g (0.0096 モル) をtert-ブチルメチルエーテル (MTBE) 10 g に溶解し、重合禁止剤としてBBM-S 0.034 g (0.01 eq) 添加し、0℃に冷却した。そこへ0.9 mol/Lのエチルマグネシウムブロマイド/MTBE溶液 18.25 g (2 eq) 滴下し、滴下終了後、MTBE 1.7 g で滴下ポート内を洗い流した。温度を50℃まで上げて1時間保持した。その後、0℃まで冷却し、メタクリル酸クロライド 3.01 g (3 eq) をTHF 10 g に希釈した溶液を0℃付近の温度を保持しながらフラスコ内にゆっくり滴下した。

その後、30℃まで昇温し、1時間反応させて、2-アダマンチル-2-

メタクリロイルオキシブタンを得た（収率：5%未満）。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明に係る（メタ）アクリル酸エステル製造方法によれば、立体障害の大きい第3級アルコールと、（メタ）アクリル酸ハライドとを速やかに反応させて、優れた収率で目的とする（メタ）アクリル酸エステルを得ることができる。本発明により得られる（メタ）アクリル酸エステルは、レジスト原料、高機能性ポリマー原料として有用である。

請求の範囲

[請求項1]

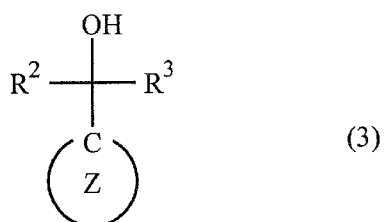
下記式 (1) 又は (2)



(式中、 R^1 はアルキル基又はハロアルキル基を示し、 X^1 はハロゲン原子を示す)

で表される有機金属化合物及び第3級アミンの存在下、下記式 (3)

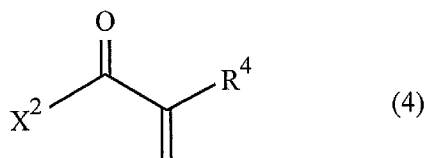
[化1]



(式中、 R^2 は炭素数1以上のアルキル基、 R^3 は炭素数2以上のアルキル基、環Zは炭素数5以上の単環若しくは多環の非芳香族性又は芳香族性環を示す)

で表される第3級アルコールと下記式 (4)

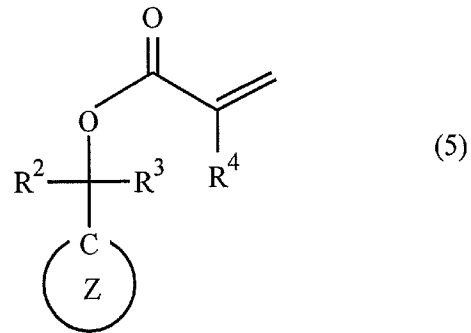
[化2]



(式中、 R^4 は水素原子又はメチル基を示し、 X^2 はハロゲン原子を示す)

で表される(メタ)アクリル酸ハライドとを反応させて、下記式 (5)

[化3]



(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、環Zは前記に同じ)

で表される(メタ)アクリル酸エステルを得る(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。

[請求項2] 重合禁止剤の存在下で反応させる請求項1に記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。

[請求項3] 重合禁止剤が、4, 4'-チオビス(6-t-ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-t-ブチル-m-クレゾール)及び1, 1, 3-トリス(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタンから選択された少なくとも1種の化合物である請求項2に記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。

[請求項4] 第3級アミンがトリエチルアミンである請求項1～3の何れかの項に記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C67/14 (2006.01) i, C07C69/54 (2006.01) i, C07B61/00 (2006.01) n

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)

C07C67/14, C07C69/54, C07B61/00

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-48933 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 20 February 2001 (20.02.2001), claims; paragraphs [0065] to [0070]; preparation examples 1 to 6 & JP 2001-048931 A & JP 2001-040126 A & US 6692889 B1 & US 6964806 B1 & EP 1172384 A1 & EP 1219671 A1 & WO 2001/010916 A1 & WO 2001/009228 A1 & TW 513618 B	1-4
Y	JP 2001-240625 A (Toshiba Corp.), 04 September 2001 (04.09.2001), claims; paragraphs [0105] to [0106]; preparation examples 4 to 5 (Family: none)	1-4

☒ 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
21 June, 2011 (21.06.11)Date of mailing of the international search report
05 July, 2011 (05.07.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058432

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-173466 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 21 June 2002 (21.06.2002), claims; paragraphs [0001] to [0006], [0034], [0052] to [0059]; examples 1 to 6; comparative example 1 (Family: none)	1-4
Y	JP 2002-173467 A (Toray Industries, Inc.), 21 June 2002 (21.06.2002), claims; paragraphs [0020], [0023] to [0039]; examples 1 to 6; comparative example 1 (Family: none)	1-4
Y	JP 2002-193884 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 10 July 2002 (10.07.2002), claims; paragraphs [0030] to [0037], [0050] to [0053]; examples 1 to 4 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C67/14(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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 (I P C))

Int.Cl. C07C67/14, C07C69/54, C07B61/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

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
Y	JP 2001-48933 A (ダイセル化学工業株式会社) 2001.02.20, 特許請求の範囲, [0065]-[0070] 製造例 1-6 & JP 2001-048931 A & JP 2001-040126 A & US 6692889 B1 & US 6964806 B1 & EP 1172384 A1 & EP 1219671 A1 & WO 2001/010916 A1 & WO 2001/009228 A1 & TW 513618 B	1-4
Y	JP 2001-240625 A (株式会社東芝) 2001.09.04, 特許請求の範囲, [0105]-[0106] 製造例 4-5 (ファミリーなし)	1-4

☒ 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

2 1 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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

4 H

4 5 1 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

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
Y	JP 2002-173466 A (ダイセル化学工業株式会社) 2002. 06. 21, 特許請求の範囲, [0001]-[0006], [0034], [0052]-[0059] 実施例 1-6, 比較例 1 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2002-173467 A (東レ株式会社) 2002. 06. 21, 特許請求の範囲, [0020], [0023]-[0039] 実施例 1-6, 比較例 1 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2002-193884 A (ダイセル化学工業株式会社) 2002. 07. 10, 特許請求の範囲, [0030]-[0037], [0050]-[0053] 実施例 1-4 (ファミリーなし)	1-4