(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3729593号
(P3729593)
(45)発行日　平成17年12月21日(2005.12.21)　(24)登録日　平成17年10月14日(2005.10.14)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08F 12/22	C08F 12/22
C08F 4/46	C08F 4/46
C08F 8/12	C08F 8/12
C08F 12/24	C08F 12/24

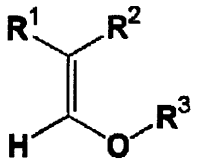
請求項の数 4　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願平9-104720
(22)出願日　平成9年4月22日(1997.4.22)
(65)公開番号　特開平10-298235
(43)公開日　平成10年11月10日(1998.11.10)
審査請求日　平成15年4月28日(2003.4.28)

(73)特許権者　000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目５番２号
(72)発明者　山本　喜博
神奈川県横浜市栄区笠間町１１９０番地
三井東圧化学株式会社内
(72)発明者　高尾　俊郎
神奈川県横浜市栄区笠間町１１９０番地
三井東圧化学株式会社内
(72)発明者　福田　立子
神奈川県横浜市栄区笠間町１１９０番地
三井東圧化学株式会社内
(72)発明者　原　烈
神奈川県横浜市栄区笠間町１１９０番地
三井東圧化学株式会社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】狭分散性のポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）の製造方法

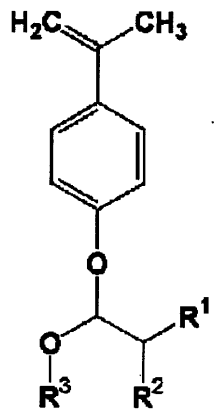
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
［１］ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンと化学式（１）
【化１】



(1)

（式中、R^1は、水素または炭素数１ないし３のアルキル基、R^2は、水素、炭素数１ないし６のアルキル基または炭素数１ないし６アルコキシ基、R^3は、炭素数１ないし２０の無置換またはアルコキシ置換のアルキル基、炭素数５ないし１０のシクロアルキル基、または炭素数６ないし２０の無置換またはアルコキシ置換のアリール基を示し、また、R^2とR^3とは互いに結合して環構造を形成してもよい。）で示されるビニルエーテル類とを酸の存在下に反応させて化学式（２）

【化２】

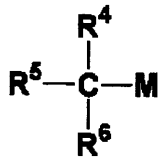


(2)

（式中、R^1は、水素または炭素数１ないし３のアルキル基、R^2は、水素、炭素数１ないし６のアルキル基または炭素数１ないし６アルコキシ基、R^3は、炭素数１ないし２０の無置換またはアルコキシ置換のアルキル基、炭素数５ないし１０のシクロアルキル基、または炭素数６ないし２０の無置換またはアルコキシ置換のアリール基を示し、また、R^2とR^3とは互いに結合して環構造を形成してもよい。）で示される１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンを得、

[２]これを化学式（３）

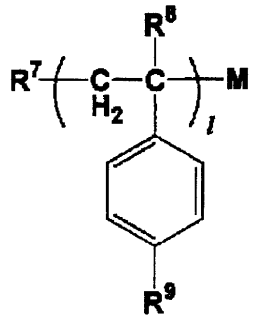
【化３】



(3)

（式中、R^4、R^5は、それぞれ独立に、炭素数１ないし１０のアルキル基、または炭素数７ないし１１のアラルキル基、R^6は、水素または炭素数１ないし１０のアルキル基、Mはリチウム、ナトリウム、カリウムおよびセシウムよりなる群から選ばれるアルカリ金属を示す。）、化学式（４）

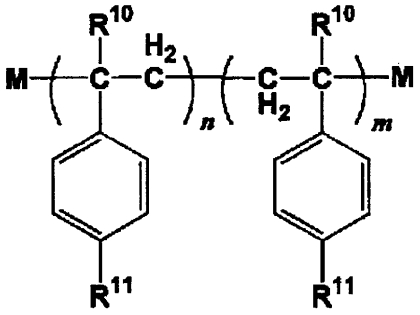
【化４】



(4)

（式中、R^7は、水素または炭素数１ないし１０のアルキル基、R^8は、炭素数１ないし３のアルキル基、または炭素数６ないし１１のアリール基、R^9は、水素、または炭素数１ないし１０のアルキル基、アルコキシ基またはアルコキシアルコキシ基、Mはリチウム、ナトリウム、カリウムおよびセシウムよりなる群から選ばれるアルカリ金属、ｌは１ないし２００の整数を示す。）、または、化学式（５）

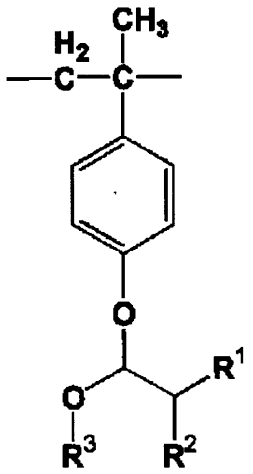
【化５】



(5)

（式中、R^{10}は、炭素数１ないし３のアルキル基、R^{11}は、水素、または炭素数１ないし１０のアルキル基、アルコキシ基またはアルコキシアルコキシ基、Ｍはリチウム、ナトリウム、カリウムおよびセシウムよりなる群から選ばれるアルカリ金属、ｍおよびｎは１ないし１００の整数を示す。）で示される有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としてアニオン重合させて、化学式（６）

【化６】

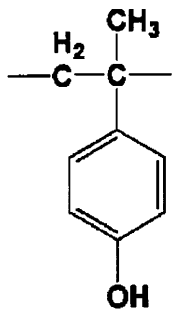


(6)

（式中、R^{1}は、水素または炭素数１ないし３のアルキル基、R^{2}は、水素、炭素数１ないし６のアルキル基または炭素数１ないし６アルコキシ基、R^{3}は、炭素数１ないし２０の無置換またはアルコキシ置換のアルキル基、炭素数５ないし１０のシクロアルキル基、または炭素数６ないし２０の無置換またはアルコキシ置換のアリール基を示し、また、R^{2}とR^{3}とは互いに結合して環構造を形成してもよい。）で示される繰り返し単位を有する狭分散性のポリ｛１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝を得、

[３]これを有機溶媒の存在下にプロトン酸と接触させて、脱アルコキシアルコキシ化反応を行うことを特徴とする、化学式（７）

【化７】



(7)

で示される繰り返し単位を有する狭分散性のポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）の製造方法。
【請求項２】
ビニルエーテル類がアルキルビニルエーテル類または２，３－ジヒドロフランである請求項１に記載の方法。
【請求項３】
アルキルビニルエーテル類がメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、ｉｓｏ－プロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、ｓｅｃ－ブチルビニルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルビニルエーテル、またはｔｅｒｔ－アミルビニルエーテルである請求項２に記載の方法。
【請求項４】
有機アルカリ金属化合物が、ｓｅｃ－ブチルリチウム、α－メチルスチレンダイマージカリウム、α－メチルスチレンテトラマージナトリウム、クミルカリウムまたはクミルセシウムである請求項１ないし３のいずれかに記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、狭分散性のポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）の製造方法に関する。詳しくは、工業的に入手容易なｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンを原料とする、化学増幅型レジスト材のベースポリマー等として有用な狭分散性のポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
ポリ（ｐ－ヒドロキシスチレン）は、高解像度のリソグラフィー用として、またはＬＳＩ用に使用するレジスト材用のベースポリマーとして注目を集めており、その製造方法も数多く提案されている。（例えば、特開昭５７－４４６０９、特開昭６３－１９９７０５、特開平６－３２８３２、特開平５－１１１５など）一方、ポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）は、α位のメチル基の効果により、剥離剤でのレジスト除去工程における溶解速度性、及びドライエッチング工程における耐プラズマ性など、高密度化に対応するレジスト剤として要求される性能がポリ（ｐ－ヒドロキシスチレン）に比べ更に向上するためより有用であるが、α位のメチル基の電子的、立体的影響により重合方法が制限され、ポリ（ｐ－ヒドロキシスチレン）の製造方法をそのまま適用することはできない。実際、本発明者らがポリ（ｐ－ヒドロキシスチレン）の製造方法として開示されている具体的方法のいくつかをポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）に適用してみた。例えば、特開平６－３２８３２に記載されている方法と同様に、ｐ－ｔ－ブトキシカルボニルオキシ－α－メチルスチレンをｎ－ブチルリチウムを重合開始剤としてテトラヒドロフラン中、－７８℃でアニオン重合を試みたが、ｔ－ブトキシカルボニルオキシ基とｎ－ブチルリチウムとの反応の方が優先的に起こってしまい、目的とする重合体はほとんど得られなかった。また、、特開平５－１１１５に記載されている方法と同様に、ｐ－テトラヒドロピラニルオキシ－α－メチルスチレンをｎ－ブチルリチウムを重合開始剤としてテトラヒドロフラン中、－７８℃で１時間アニオン重合を試みたが、ほとんど重合反応は進行せず、目的とする重合体は得られなかった。
【０００３】
しかしながら、これらの困難性を解決し、ポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）を製造する方法がいくつかは提案されている。
特開昭６１－１７９２０４には、ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンのエステル化物を五ハロゲン化アンチモンを触媒としてカチオン重合させ、重合体とした後、加水分解してポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）を得る方法が開示されている。しかしながら、このカチオン重合により得られたポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）は、重合停止剤にメタノールや水を用いるため、重合末端はメトキシ基やヒドロキシ基となる

。このように、ポリマー末端に官能基が必然的に結合することとなり、このため熱分解性が生じ、よってリソグラフィー工程において加熱を必要とするレジスト材のベースポリマーとしては好ましくない。

【０００４】

Makromol. Chem., Macromol. Symp. 53, 139-149(1992)には、ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルオキシ－α－メチルスチレンを三フッ化硼素エーテル付加物を触媒として二酸化硫黄溶媒中にカチオン重合させ、ポリ（ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルオキシ－α－メチルスチレン）とした後、約２００℃に加熱してポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）を得る方法が開示されている。しかしながら、この方法もカチオン重合のため、上記と同じ欠点を有する。更には、この方法で得られるポリマーは分子量分散度が２．４ないし４．６と広く、この点でもレジスト材として好ましくない。

【０００５】

特開昭５９－１９９７０５には、ｐ－ブロム－α－メチルスチレンをエーテル中でマグネシウムと反応させた後、テトラヒドロフラン中で過酸化安息香酸１，１－ジメチルプロピルエステルと作用させて、ｐ－１，１－ジメチルプロポキシ－α－メチルスチレンを得、これをアニオン重合させた後酸分解してポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）を得る方法が開示されている。しかしながらこの方法は、グリニャール反応を用いるため等モル以上のマグネシウムが必要であり、また副生する臭化マグネシウムの処理も問題であり、よって実用的な方法とは言えない。

【０００６】

特開平６－３２８１９には、メトキシメトキシ－α－メチルスチレンをリビングアニオン重合した後、メトキシメトキシ基を脱離させてポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）を得る方法が開示されている。しかしながら、この方法において、原料のメトキシメトキシ－α－メチルスチレンを合成するためには、高価なクロロメチルメチルエーテルが必要であり、また、等モル量のアルカリ金属クロリドが副生するためにこの処理も必要であり、よって工業的な製造方法とは言えない。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、工業的に入手容易なｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンを原料とする、化学増幅型レジスト材のベースポリマー等として有用な狭分散性のポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）を簡便かつ高収率で製造する方法について鋭意検討した結果、ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンをビニルエーテル類との反応によりアルコキシアルコキシ化した後、ある種の開始剤によりアニオン重合させ、これをプロトン酸と作用させることにより、任意の分子量で、狭分散性のポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）を容易に、しかも高収率で製造することができることを見出し、本発明に到達した。

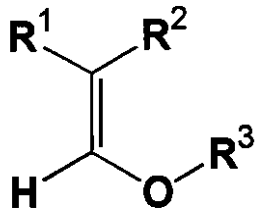
【０００８】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、[１]ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンと化学式（１）

【０００９】

【化８】



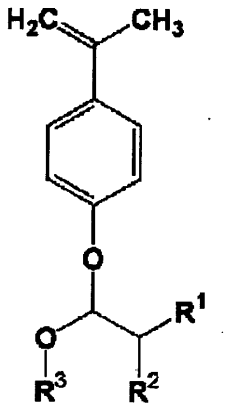
(1)

（式中、R^1は、水素または炭素数１ないし３のアルキル基、R^2は、水素、炭素数１ない

し６のアルキル基または炭素数１ないし６アルコキシ基、R^3は、炭素数１ないし２０の無置換またはアルコキシ置換のアルキル基、炭素数５ないし１０のシクロアルキル基、または炭素数６ないし２０の無置換またはアルコキシ置換のアリール基を示し、また、R^2とR^3とは互いに結合して環構造を形成してもよい。）で示されるビニルエーテル類とを酸の存在下に反応させて化学式（２）

【００１０】

【化９】



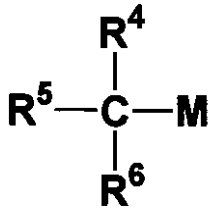
(2)

（式中、R^1は、水素または炭素数１ないし３のアルキル基、R^2は、水素、炭素数１ないし６のアルキル基または炭素数１ないし６アルコキシ基、R^3は、炭素数１ないし２０の無置換またはアルコキシ置換のアルキル基、炭素数５ないし１０のシクロアルキル基、または炭素数６ないし２０の無置換またはアルコキシ置換のアリール基を示し、また、R^2とR^3とは互いに結合して環構造を形成してもよい。）で示される１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンを得、

[２]これを化学式（３）

【００１１】

【化１０】

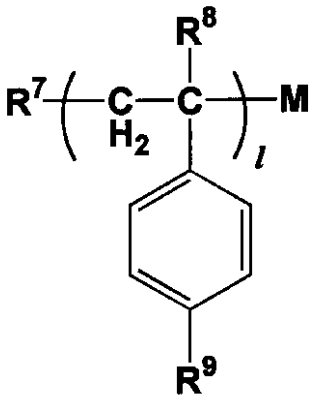


(3)

（式中、R^4、R^5は、それぞれ独立に、炭素数１ないし１０のアルキル基、または炭素数７ないし１１のアラルキル基、R^6は、水素または炭素数１ないし１０のアルキル基、Ｍはリチウム、ナトリウム、カリウムおよびセシウムよりなる群から選ばれるアルカリ金属を示す。）、化学式（４）

【００１２】

【化１１】

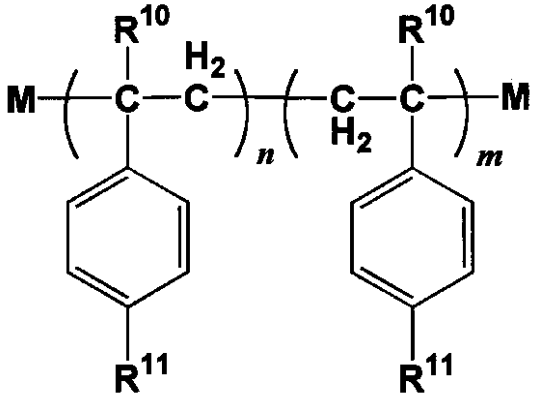


(4)

（式中、R^7は、水素または炭素数１ないし１０のアルキル基、R^8は、炭素数１ないし３のアルキル基、または炭素数６ないし１１のアリール基、R^9は、水素、または炭素数１ないし１０のアルキル基、アルコキシ基またはアルコキシアルコキシ基、Ｍはリチウム、ナトリウム、カリウムおよびセシウムよりなる群から選ばれるアルカリ金属、ｌは１ないし２００の整数を示す。）、または、化学式（５）

【００１３】

【化１２】

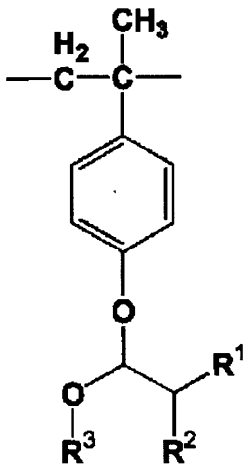


(5)

（式中、R^{10}は、炭素数１ないし３のアルキル基、R^{11}は、水素、または炭素数１ないし１０のアルキル基、アルコキシ基またはアルコキシアルコキシ基、Ｍはリチウム、ナトリウム、カリウムおよびセシウムよりなる群から選ばれるアルカリ金属、ｍおよびｎは１ないし１００の整数を示す。）で示される有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としてアニオン重合させて、化学式（６）

【００１４】

【化１３】



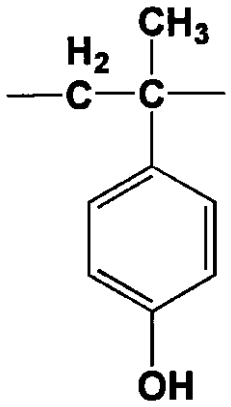
(6)

（式中、R^1は、水素または炭素数１ないし３のアルキル基、R^2は、水素、炭素数１ないし６のアルキル基または炭素数１ないし６アルコキシ基、R^3は、炭素数１ないし２０の無置換またはアルコキシ置換のアルキル基、炭素数５ないし１０のシクロアルキル基、または炭素数６ないし２０の無置換またはアルコキシ置換のアリール基を示し、また、R^2とR^3とは互いに結合して環構造を形成してもよい。）で示される繰り返し単位を有する狭分散性のポリ｛１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝を得、

[３]これを有機溶媒の存在下にプロトン酸と接触させて、脱アルコキシアルコキシ化反応を行うことを特徴とする、化学式（７）

【００１５】

【化１４】



(7)

で示される繰り返し単位を有する狭分散性のポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）の製造方法を提供するものである。

【００１７】

【発明の実施の形態】

本発明の方法では、まず、ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンと化学式（１）で示されるビニルエーテル類とを酸の存在下に反応させて化学式（２）で示される１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンを得る。ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンは、２，２－ビス（４’－オキシフェニル）プロパンの熱分解により容易に得られる（特公昭５６－５２８８６など）。好ましいビニルエーテル類としては、アルキルビニルエーテル類またはジヒドロフラン類であり、アルキルビニルエーテル類とは、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、ｉｓｏ－プロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、ｓｅｃ－ブチルビニルエーテル

、ｔｅｒｔ－ブチルビニルエーテル、ｉｓｏ－オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、２－エチルヘキシルビニルエーテル、ｔｅｒｔ－ペンチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、セシルビニルエーテル、２－メトキシエチルビニルエーテル、ビニル－２－（２－エトキシエトキシ）エチルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、またはｔｅｒｔ－アミルビニルエーテルなどであり、アルコキシ置換または無置換のアルキルビニルエーテル類である。これらのうち、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、ｉｓｏ－プロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、ｓｅｃ－ブチルビニルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルビニルエーテル、またはｔｅｒｔ－アミルビニルエーテルがより好ましく、更に好ましくは、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、ｉｓｏ－プロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、ｓｅｃ－ブチルビニルエーテル、またはｔｅｒｔ－ブチルビニルエーテルである。

【００１８】

ジヒドロフラン類とは、２，３－ジヒドロフランまたは２，５－ジヒドロフランであり、反応を阻害しない限り、フラン環上にアルキルまたはアルコキシ置換基を有していても構わない。好ましくは２，３－ジヒドロフランである。これらのビニルエーテル類の使用量は、ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン１モルに対して通常１０モル以下であり、好ましくは０．１ないし５モルの範囲であり、より好ましくは０．５ないし３モルの範囲である。

【００１９】

原料として用いるｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンやビニルエーテル類には、安定剤として水酸化カリウム等のアルカリ性化合物や重合禁止剤等が含まれている場合があるが、これらは蒸留等の精製操作を行わずにそのまま使用しても特に問題はない。しかしながら、例えば水酸化カリウムが混入していると触媒として使用する酸の量が増えることから、事前に精製操作を行ってこれらの安定剤を除去しておくか、または安定剤を含まない原料を用いる方がより好ましい。

【００２０】

酸としては、例えば、塩化水素ガス等のハロゲン化水素、硫酸、リン酸、塩酸、または臭化水素酸等の鉱酸、ヘテロポリ酸もしくはナフィオン等の固体酸、または、ｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、酢酸、プロピオン酸、マロン酸、シュウ酸、クロルスルホン酸・ピリジン塩、硫酸・ピリジン塩もしくはｐ－トルエンスルホン酸・ピリジン塩等の有機酸が挙げられ、これらのうち、塩化水素ガス、塩酸、トリフルオロ酢酸、ｐ－トルエンスルホン酸・ピリジン塩、または硫酸・ピリジン塩が好ましい。これらの酸は、単独でも、または２種以上を同時または順次に使用することもできる。これらの酸の使用量は、ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン１モルに対して通常２モル以下であり、好ましくは、０．００００１ないし０．２モルの範囲であり、更に好ましくは０．０００１ないし０．０５モルの範囲である。

【００２１】

本発明の方法における反応において、溶媒を用いずに反応を行いうる場合もあるが、通常は溶媒の存在下で実施する。用いる場合の溶媒としては、反応を阻害しないものであれば何れでも使用することができるが、具体的には、例えば、水；ｎ－ヘキサン、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環族の炭化水素類；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の脂肪族または芳香族ハロゲン化合物；ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、エチルメチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；および酢酸エチルやプロピオン酸エチル等のエステル類等が挙げられる。これらは単独でもまたは２種以上を混合して使用してもよい。また、これらの溶媒の使用によって、反応液が均一相となることが好ましいが、不均一な複数の相となって

も構わない。
【００２２】
本発明の方法における反応の実施方式は、特に限定されるものではなく、ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン、ビニルエーテル類、酸、および使用する場合の溶媒等が効果的に混合され接触される方法であれば如何なる方法でもよく、回分式、半回分式または連続流通式の何れでも構わない。
【００２３】
反応の際の温度および時間は、原料のビニルエーテル類や酸、及び使用する場合の溶媒等の種類や量により異なり一様ではない。しかしながら、通常反応温度は零下１０℃ないし１００℃の範囲であり、好ましくは、０℃ないし６０℃の範囲である。反応時間は、通常２０時間以内であり、好ましくは０．０１ないし１０時間の範囲である。反応は場合によって減圧、常圧または加圧の何れでも実施できる。
本発明の方法における反応は、不活性ガス雰囲気下でも、空気などの分子状酸素の存在下でも行うことができる。
本発明の方法における反応によって、化学式（２）で示される１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンが得られる。
【００２４】
次いで、この得られた１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンを、化学式（３）、化学式（４）、または化学式（５）で示される有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としてアニオン重合させる。
【００２５】
１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンは、上記反応によって得られた反応液より抽出、蒸留、および／または結晶化等の常用の方法によって処理することにより単離した後使用することもできるし、または、反応液より抽出、中和、濾別、またはイオン交換樹脂処理等通常の操作で酸を除去した後、単離することなくそのままアニオン重合に使用することもできる。また、１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンは、安定化剤として水酸化カリウムや炭酸ナトリウム等のアルカリ成分を添加して保存しておくことが好ましいが、このアルカリ成分は除去せずそのままアニオン重合に用いることもできる。
【００２６】
好ましい有機アルカリ金属化合物としては、ｓｅｃ－ブチルリチウム、α－メチルスチレンダイマージカリウム、α－メチルスチレンテトラマージナトリウム、クミルカリウムまたはクミルセシウムが挙げられる。また、クメンとアルカリ金属との組み合わせ等、重合条件下でこれらの有機アルカリ金属化合物を発生させることのできる成分の組み合わせであっても、または別途これらの有機アルカリ金属化合物を調製した後単離せずにそのまま用いてもよい。これらの有機アルカリ金属化合物の使用量は、それらの種類および目的とするポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）の分子量により一様ではないが、通常１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン１モルに対して０．５モル以下であり、好ましくは０．００００１ないし０．１モルの範囲であり、更に好ましくは０．０００１ないし０．０５モルの範囲である。
【００２７】
本発明の方法におけるアニオン重合は、有機溶媒中で行うことが好ましい。この場合に用いられる有機溶媒は、例えば、ｎ－ヘキサン、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環族の炭化水素類；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；およびジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。これらは単独でもまたは２種以上を混合して使用してもよい。また、本発明の反応においてこれらの溶媒を用いた場合、アニオン重合においても同じ溶媒を用いるのが、溶媒の回収等の操作の省略化のためにも好ましい。本発明の方法におけるアニオン重合の実施方式は、特に限定されるものではなく、

１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン、有機アルカリ金属化合物、および使用する場合の溶媒等が効果的に混合され接触される方法であれば如何なる方法でもよく、回分式、半回分式または連続流通式の何れでも構わない。

【００２８】

アニオン重合の際の温度および時間は、１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン、有機アルカリ金属化合物、および使用する場合の溶媒等の種類や量により異なり一様ではない。しかしながら、通常重合温度は零下１００℃ないし１５０℃の範囲であり、好ましくは、零下８０℃ないし８０℃の範囲である。重合時間は、通常１００時間以内であり、好ましくは０．０１ないし２０時間の範囲である。重合は場合によって減圧、常圧または加圧の何れでも実施できる。

本発明の方法におけるアニオン重合は、アルゴンや窒素等の不活性ガス雰囲気下で行う。

【００２９】

また、本発明の方法におけるアニオン重合では、重合速度や重合収率等を高めるため等に、クラウンエーテル類やポリグリコール類など、これまでにアニオン重合において用いられている添加剤等を更に用いることもできる。

【００３０】

目的の重合度に達した時点で、重合停止剤を添加して停止させることにより、１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンのビニル基を通して選択的に重合した、化学式（６）で示される繰り返し単位を有する狭分散性のポリ｛１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝が得られる。重合停止剤としては、通常のアニオン重合停止剤を用いることができ、例えば、水；メタノール、エタノール等のアルコール類；臭化メチル、沃化メチル等のハロゲン化アルキル類；および酢酸、プロピオン酸等の有機カルボン酸類等が挙げられる。また、重合後、二酸化炭素、または例えば酸化エチレンや酸化プロピレン等の環状エーテル化合物等で処理した後、更に上記重合停止剤で処理することにより、重合体鎖末端へカルボキシル基や水酸基等の官能基を導入することができる。また、必要に応じて、公知の末端変性剤、末端分岐剤、カップリング剤等を用いることもできる。

【００３１】

次いで、この得られたポリ｛１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝を、有機溶媒の存在下にプロトン酸と接触させて、脱アルコキシアルコキシ化反応を行う。

【００３２】

ポリ｛１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝は、上記アニオン重合によって得られた重合液より、例えばメタノール等の適当な溶剤を用いて沈殿し、洗浄、乾燥する方法や、脱溶媒し、スチームストリッピング乾燥または加熱乾燥等の乾燥操作を用いる方法等、通常の方法によって単離精製した後使用することもできるし、または、何ら単離操作をすることなくそのまま脱アルコキシアルコキシ化反応に使用することもできる。

【００３３】

プロトン酸としては、例えば、塩化水素等のハロゲン化水素、塩酸、臭化水素酸、硝酸、硫酸、もしくはリン酸等の鉱酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、蓚酸、酢酸、またはマロン酸等のカルボン酸類、または、ｐ－トルエンスルホン酸もしくはトリフルオロメチル硫酸等の有機スルホン酸類等のプロトン酸が挙げられ、これらのうち、塩化水素、塩酸、硫酸、トリフルオロ酢酸、ｐ－トルエンスルホン酸、またはトリフルオロメチル硫酸が好ましい。プロトン酸の使用量は、通常、ポリ｛１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝の化学式（６）で示される繰り返し単位のモル数に対して０．００００１倍モル以上の量用いられるが、例えば酢酸等のカルボン酸類は有機溶媒としても使用することができる。好ましくは、０．００００１ないし０．５倍モルの範囲であり、より好ましくは、０．０００１ないし０．２倍モルの範囲である。

【００３４】

有機溶媒としては、用いるポリ｛１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝または生成するポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）の少なくとも何れかが溶解する溶媒であれば何れでも使用することができるが、通常、ｎ－ヘキサン、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環族の炭化水素類；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の脂肪族または芳香族ハロゲン化合物；メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、ｉｓｏ－プロパノール、ｎ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、アミルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール等のアルコール類；ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、エチルメチルケトン、２－ペンタノン、２－ヘプタノン、アセトフェノン等のケトン類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；および酢酸エチル、プロピオン酸エチル、乳酸エチル等のエステル類等が挙げられる。または、プロトン酸として用いた酢酸等のカルボン酸類も挙げられる。これらの有機溶媒は単独でもまたは２種以上を混合して使用してもよい。これらの溶媒の使用量は、用いる溶媒の種類により一様ではないが、通常、ポリ｛１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝またはポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）の濃度として０．０５重量％ないし５０重量％の範囲であり、好ましくは、０．１重量％ないし３０重量％の範囲である。

【００３５】

本発明の方法における脱アルコキシアルコキシ化反応の実施方式は、特に限定されるものではなく、ポリ｛１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝、プロトン酸および有機溶媒等が効果的に混合され接触される方法であれば如何なる方法でもよく、回分式、半回分式または連続流通式の何れでも構わない。

【００３６】

脱アルコキシアルコキシ化反応の際の温度および時間は、ポリ｛１－アルコキシアルコキシ－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝の濃度や分子量、プロトン酸の種類や量および有機溶媒等の種類等により異なり一様ではない。しかしながら、通常脱アルコキシアルコキシ化反応の温度は０℃ないし２００℃の範囲であり、好ましくは、２０℃ないし１５０℃の範囲である。脱アルコキシアルコキシ化反応の反応時間は、通常２０時間以内であり、好ましくは０．０１ないし１０時間の範囲である。また、場合によって減圧、常圧または加圧の何れでも実施できる。

また、この脱アルコキシアルコキシ化反応は、不活性ガス雰囲気下でも、空気などの分子状酸素の存在下でも行うことができる。

【００３７】

以上の操作により、化学式（７）で示される繰り返し単位を有する狭分散性のポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）が得られる。本発明の方法により得られる狭分散性のポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）は、通常、重量平均分子量が１０００ないし８００００、好ましくは２０００ないし５００００、より好ましくは３０００ないし３００００であり、そして、重量平均分子量と数平均分子量との比が１．５以下、好ましくは１．０ないし１．４の範囲である。

【００３８】

この得られたポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）は、例えば脱アルコキシアルコキシ化反応において炭化水素等の溶解度の低い有機溶媒を用いた場合、脱アルコキシアルコキシ化反応中に固体として析出してくるため、濾過やデカンテーション等の通常の分離操作により単離することができるし、または、アルコール等の溶解度の高い有機溶媒を用いた場合、均一に溶解しているため、抽出、ストリッピングおよびイオン交換などの通常の精製操作を行った後、または何ら精製操作を行わずに、適当な貧溶媒を用いて沈殿させて分離する方法や、脱溶媒法などの乾燥操作を用いる方法等の通常の方法によって単離することができる。

【００３９】
【実施例】
次に実施例により本発明を更に詳しく説明するが、これらは限定的ではなく単に説明のためと解されるべきである。
実施例１
１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンの合成撹拌機、温度計、内容積３０ミリリットルの滴下ロートおよび冷却管を装着した、内容積２００ミリリットルの４ッロフラスコに、ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン１０．０グラム（７４．６ミリモル）、酸としてｐ－トルエンスルホン酸・ピリジン塩１０ミリグラム（０．００４ミリモル）および溶媒として塩化メチレン８０．０ミリリットルを仕込んだ。この液を撹拌しながらウォーターバスにより内温を２５℃にしたところで、滴下ロートよりエチルビニルエーテル５．４１グラム（７５．０ミリモル）を塩化メチレン２０ミリリットルに溶解させた溶液を滴下し始めた。１０分かけて滴下した後、そのまま空気雰囲気下で１時間反応させた。滴下開始時は薄黄色であったが、反応終了時は無色透明となった。また、滴下中若干発熱が認められた。反応終了後、この反応液を３００ミリリットルの分液ロートに移し替え、０．２Ｎ水酸化ナトリウム水溶液１００ミリリットルで１回抽出洗浄し、更にイオン交換水１００ミリリットルにて２回洗浄して酸分を除去した。また、抽出に用いたアルカリ水と水とは混合し、反応溶媒である塩化メチレンにて逆抽出を行い、最初の有機層部分と混合した。このように得られた有機溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、高速液体クロマトグラフィーにて成分分析を行ったところ、目的物である１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンが１４．７グラム（７１．１ミリモル）、および原料のｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンが０．０９グラム（０．６７ミリモル）含まれており、よってｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンの転化率は９９．１％、仕込んだｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンに対する１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンの収率は９５．４％であった。
【００４０】
この得られたアルカリ処理済みの液より塩化メチレンを留去させた後、生成した１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンを水素化カルシウム存在下０．５ｍｍＨｇ、６０℃にて蒸留し、精製した。収量は１３．２グラムであった。なお、生成した１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンは、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、ＩＲおよび元素分析により同定した。
【００４１】
ポリ｛１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝の合成
２００ミリリットルのシュレンクフラスコに、アルゴン雰囲気下、撹拌子を装入し、次いで溶媒としてテトラヒドロフラン１００ミリリットル、重合開始剤としてｓｅｃ－ブチルリチウムの１．０８Ｎシクロヘキサン溶液０．５２ミリリットル（０．５６ミリモル）を仕込んだ。この液を撹拌しながらドライアイス／メタノールバスにより－７８℃にした後、蒸留・精製した１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン１０．０グラム（４８．５ミリモル）を添加した。この溶液はすぐに濃赤色を呈した。このまま6時間重合させた後、メタノール５．０ミリリットルを加え、重合を停止させた。この重合溶液をメタノール２．０リットル中に注ぎ、重合体を沈殿させて濾過・分離し、更に減圧乾燥させて９．６２グラムの白色重合体を得た。仕込んだ１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンに対する重量収率は、９６．２％であった。得られた白色重合体は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析、ＩＲ分析、および元素分析の結果より、目的とするポリ｛１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝であった。また、ポリスチレンを標準とするＧＰＣ分析の結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は１８０００であり、そして分子量分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．０２であった。
【００４２】
ポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）の合成
撹拌子を装入した内容積１００ミリリットルの三角フラスコに、合成したポリ｛１－（１

－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝５．００グラム、および溶媒としてメタノール３０ミリリットルを仕込んだ。この状態では重合体はほとんど溶解せず、液は不均一であったが、ここに３５％塩酸水溶液０．１ミリリットルを加え、室温にて３時間撹拌し酸分解を行った。塩酸水溶液を加えると徐々に不溶物はなくなっていき、３時間後には無色透明な均一液となった。

この酸分解処理液を水５００ミリリットル中に注ぎ、重合体を沈殿させて、濾過・分離し、更に減圧乾燥させて２．９グラムの白色重合体を得た。得られた白色重合体は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析、ＩＲ分析、および元素分析の結果より、目的とするポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）であった。また、ポリスチレンを標準とするＧＰＣ分析の結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は１４０００であり、そして分子量分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．０２であった。

【００４３】

比較例１

実施例１において、酸として用いたｐ－トルエンスルホン酸・ピリジン塩を用いなかった以外は、すべて実施例１と同様に反応し、同様にアリカリ抽出・乾燥を行い、アルカリ処理済みの液を得た。実施例１と同様に分析を行ったところ、目的とする１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンの生成は認められなかった。

【００４４】

実施例２－８

１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンの合成実施例１において、酸の種類と量、溶媒の種類、反応温度および反応時間を表１に示すように変えた以外は、すべて実施例１と同様に反応させ、同様にアリカリ抽出・乾燥を行い、アルカリ処理済みの液を得た。実施例１と同様に分析を行い、ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンの転化率、およびｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンに対する１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンの収率を求めた。結果を実施例１の結果とともに表１に示す。

【００４５】

実施例９

ポリ｛１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝の合成

実施例１において用いた重合器に、溶媒としてベンゼン１００ミリリットル、重合開始剤として別途調製したクミルカリウムの０．２Ｎテトラヒドロフラン溶液１．７ミリリットル（０．３４ミリモル）を仕込んだ。この液を撹拌しながらウォーターバスにより３５℃にした後、実施例１と同様に合成し、蒸留・精製した１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン１０．０グラム（４８．５ミリモル）を添加した。このまま5時間重合させた後、メタノール５．０ミリリットルを加え、重合を停止させた。この重合溶液をメタノール２．０リットル中に注ぎ、重合体を沈殿させて濾過・分離し、更に減圧乾燥させて６．９６グラムのポリ｛１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝を得た。仕込んだ１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンに対する重量収率は、６９．６％であった。また、ポリスチレンを標準とするＧＰＣ分析の結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は２１０００であり、そして分子量分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．０２であった。

【００４６】

実施例１０

ポリ｛１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝の合成

実施例１において用いた重合器に、溶媒としてベンゼン１００ミリリットル、重合開始剤として別途調製したα－メチルスチレンダイマージカリウムの０．３Ｎテトラヒドロフラン溶液１．７ミリリットル（０．５ミリモル）、および添加剤として１，４，７，１０，１３，１６－ヘキサオキサシクロオクタデカン（１８－クラウン－６）０．２６グラム（１．０ミリモル）を仕込んだ。この液を撹拌しながらドライアイス／四塩化炭素バスにより－２０℃にした後、実施例１と同様に合成し、蒸留・精製した１－（１－エトキシエト

キシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン１０．０グラム（４８．５ミリモル）を添加した。このまま２時間重合させた後、メタノール５．０ミリリットルを加え、重合を停止させた。この重合溶液をメタノール２．０リットル中に注ぎ、重合体を沈殿させて濾過・分離し、更に減圧乾燥させて８．６９グラムのポリ｛１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝を得た。仕込んだ１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンに対する重量収率は、８６．９％であった。また、ポリスチレンを標準とするＧＰＣ分析の結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は１９０００であり、そして分子量分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．０４であった。

【００４７】

実施例１１

ポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）の合成

実施例１と同様に重合し、合成したポリ｛１－（１－エトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝を用い、実施例１において用いた３５％塩酸水溶液の代わりに、０．１Ｎ硫酸水溶液１．０ミリリットルを用い、温度を６０℃に変えた以外はすべて実施例１と同様に酸分解処理を行い、また、同様に単離・乾燥操作を行い、２．９グラムのポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）を得た。重量平均分子量（Ｍｗ）は１４０００であり、そして分子量分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．０２であった。

【００４８】

実施例１２

１－（１－ｔｅｒｔ－ブトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンの合成

実施例１において、エチルビニルエーテルの代わりにｔｅｒｔ－ブチルビニルエーテルを７．４６グラム（７４．５ミリモル）用いた以外は、すべて実施例１と同様に反応し、同様にアリカリ抽出・乾燥を行い、アルカリ処理済みの液を得た。高速液体クロマトグラフィーにより成分分析を行ったところ、目的物である１－（１－ｔｅｒｔ－ブトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンが１５．９５グラム（６８．０ミリモル）、および原料のｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンが０．３５グラム（２．６１ミリモル）含まれており、よってｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンの転化率は９６．５％、仕込んだｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンに対する１－（１－ｔｅｒｔ－ブトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンの収率は９１．３％であった。

このアルカリ処理済みの液より塩化メチレンを留去した後、水素化ナトリウムの存在下、減圧蒸留し、１１．８グラムの１－（１－ｔｅｒｔ－ブトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンを得た。

【００４９】

ポリ｛１－（１－ｔｅｒｔ－ブトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝の合成

実施例１と同様の重合装置に、溶媒としてベンゼン８０ミリリットル、重合開始剤として別途調製したα－メチルスチレンテトラマージナトリウムの０．２Ｎテトラヒドロフラン溶液４．５ミリリットル（０．９ミリモル）を仕込んだ。この液を撹拌しながらウォーターバスにより３５℃にした後、１－（１－ｔｅｒｔ－ブトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン１０．０グラム（４２．７ミリモル）を添加した。このまま８時間重合させた後、メタノール５．０ミリリットルを加えて重合を停止させた。この重合溶液をメタノール２．０リットル中に注ぎ、重合体を沈殿させて濾過・分離し、更に減圧乾燥させて７．８１グラムの白色重合体を得た。仕込んだ１－（１－ｔｅｒｔ－ブトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンに対する収率は、７７．６％であった。得られた白色重合体は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析、ＩＲ分析、および元素分析の結果より、目的とするポリ｛１－（１－ｔｅｒｔ－ブトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝であった。また、ポリスチレンを標準とするＧＰＣ分析の結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は２２０００であり、そして分子量分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．０５であった。

【００５０】

ポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）の合成

撹拌子を装入した内容積１００ミリリットルの三角フラスコに、合成したポリ｛１－（１－ｔｅｒｔ－ブトキシエトキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝５．００グラム、および溶媒としてアセトン３０ミリリットルを仕込んだ。ここに３５％塩酸水溶液０．１ミリリットルを加え、室温にて3時間撹拌し酸分解を行った。
この酸分解処理液を水５００ミリリットル中に注ぎ、重合体を沈殿させて、濾過・分離し、更に減圧乾燥させて２．６グラムのポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）を得た。ポリスチレンを標準とするＧＰＣ分析の結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は１７０００であり、そして分子量分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．０５であった。

【００５１】

実施例１３

１－（２－テトラヒドロフラニルオキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンの合成
実施例１において用いた反応装置に、ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン１０．０グラム（７４．６ミリモル）、酸として塩化水素の１Ｎジエチルエーテル溶液５．０ミリリットル（５．０ミリモル）および溶媒としてジエチルエーテル１００．０ミリリットルを仕込んだ。この液を撹拌しながら内温を０℃に氷冷したところで、滴下ロートより２，３－ジヒドロフラン１５．７７グラム（２２５．０ミリモル）を滴下し始めた。２０分かけて滴下した後、そのまま空気雰囲気下で８時間反応させた。反応終了後、この反応液を３００ミリリットルの分液ロートに移し替え、０．２Ｎ水酸化ナトリウム水溶液１００ミリリットルで3回抽出洗浄し、更にイオン交換水１００ミリリットルにて2回洗浄して酸分を除去した。また、抽出に用いたアルカリ水と水とは混合し、反応溶媒であるジエチルエーテルにて逆抽出を行い、最初の有機層部分と混合した。このように得られた有機溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、高速液体クロマトグラフィーにて成分分析を行ったところ、目的物である１－（２－テトラヒドロフラニルオキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンが９．３９グラム（４６．０ミリモル）、および原料のｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンが２．９７グラム（２２．１ミリモル）含まれており、よってｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンの転化率は７０．３％、仕込んだｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンに対する１－（２－テトラヒドロフラニルオキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンの収率は６１．７％であった。

【００５２】

この得られたアルカリ処理済みの有機溶液よりジエチルエーテルを留去させた後、生成した１－（２－テトラヒドロフラニルオキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンを水素化カルシウム存在下２．０ｍｍＨｇ、８０℃にて蒸留し、精製した。収量は７．６グラムであった。なお、生成した１－（２－テトラヒドロフラニルオキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンは、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、ＩＲおよび元素分析により同定した。

【００５３】

ポリ｛１－（２－テトラヒドロフラニルオキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝の合成
１００ミリリットルのシュレンクフラスコに、アルゴン雰囲気下、撹拌子を装入し、次いで溶媒としてテトラヒドロフラン５０ミリリットル、重合開始剤としてｓｅｃ－ブチルリチウムの１．０８Ｎシクロヘキサン溶液０．３ミリリットル（０．３ミリモル）を仕込んだ。この液を撹拌しながらドライアイス／メタノールバスにより－７８℃にした後、蒸留・精製した１－（２－テトラヒドロフラニルオキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン５．０グラム（２４．５ミリモル）を添加した。このまま5時間重合させた後、メタノール５．０ミリリットルを加え、重合を停止させた。この重合溶液をメタノール１．０リットル中に注ぎ、重合体を沈殿させて濾過・分離し、更に減圧乾燥させて４．６１グラムの白色重合体を得た。仕込んだ１－（２－テトラヒドロフラニルオキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼンに対する重量収率は、９２．２％であった。得られた白色重合体は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析、ＩＲ分析、および元素分析の結果より、目的とするポリ｛１－（２－テトラヒドロフラニルオキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝であった

。また、ポリスチレンを標準とするＧＰＣ分析の結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は１６００００であり、そして分子量分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．０６であった。

【００５４】

ポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）の合成

撹拌子を装入した内容積１００ミリリットルの三角フラスコに、合成したポリ｛１－（２－テトラヒドロフラニルオキシ）－４－（１－メチルエテニル）ベンゼン｝５．００グラム、および溶媒としてメタノール３０ミリリットルを仕込んだ。ここに３５％塩酸水溶液０．１ミリリットルを加え、室温にて３時間撹拌し酸分解を行った。

この酸分解処理液を水５００ミリリットル中に注ぎ、重合体を沈殿させて、濾過・分離し、更に減圧乾燥させて２．８グラムのポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）を得た。ポリスチレンを標準とするＧＰＣ分析の結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は１３０００であり、そして分子量分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．０６であった。

【００５５】

【表１】

表1

実施例No.	酸の種類	酸使用量(ミリモル)	溶媒	反応温度(℃)	反応時間(min)	転化率(%)	収率(%)
1	p－トルエンスルホン酸ピリジン塩	0.04	塩化メチレン	25	60	99.1	95.4
2	p－トルエンスルホン酸ピリジン塩	0.4	塩化メチレン	15	30	99.8	96.2
3	p－トルエンスルホン酸ピリジン塩	4.0	塩化メチレン	0	20	99.4	94.4
4	p－トルエンスルホン酸ピリジン塩	0.04	テトラヒドロフラン	15	120	97.8	94.4
5	トリフルオロ酢酸	0.001	アセトニトリル	0	60	99.3	91.0
6	1.0N塩化水素－エーテル溶液	0.005	ジエチルエーテル	0	30	95.8	88.9
7	硫酸ピリジン塩	0.5	アセトン	25	60	87.6	82.2
8	ドデカタングストリン酸	1.0	塩化メチレン	25	120	85.4	80.3

【００５６】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、工業的に入手容易なｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンをビニルエーテル類との反応によりアルコキシアルコキシ化した後、ある種の開始剤によりアニオン重合させ、これをプロトン酸と作用させることにより、化学増幅型フォトレジスト材等に有用な狭分散性のポリ（ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン）を簡便に、任意の分子量で、しかも高収率で製造することができる。

フロントページの続き

審査官　冨士　良宏

(56)参考文献　特開平０６－０３２８１９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－１９９７０５（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３０６１２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－００１１１５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１２６３２４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08F 12/00～12/36
CA(STN)