(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
2010 年 3 月 4 日(04.03.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/024339 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 67/04 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064973

(22) 国際出願日: 2009 年 8 月 27 日(27.08.2009)

(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 2008-223942 2008 年 9 月 1 日(01.09.2008) JP
特願 2009-181131 2009 年 8 月 3 日(03.08.2009) JP
特願 2009-195145 2009 年 8 月 26 日(26.08.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松浦 誠(MATSUURA, Makoto). 灘野 亮(NADANO, Ryo). 古俣 武夫(KOMATA, Takeo).

(74) 代理人: 橋本 剛, 外(HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町１番２９号 掖済会ビル ＳＨＩＧＡ内外国特許事務所内 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, 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, 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, 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 (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, 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**: PROCESS FOR PRODUCING α-SUBSTITUTED NORBORNANYL ACRYLATES

(54) 発明の名称 : α－置換アクリル酸ノルボルナニル類の製造方法

(57) **Abstract**: Disclosed is a process for efficiently producing α-substituted norbornanyl acrylates on a commercial scale while suppressing the production of by-products derived, for example, from intermolecular cyclization and overaddition to acrylic acid. The α-substituted norbornanyl acrylates are useful as norbornene-type resist monomers. An α-substituted acrylic acid is reacted directly with a substituted norbornene in the presence of at least one acid catalyst selected from methanesulfonic acid and camphorsulfonic acid. According to this reaction, the production of by-products derived, for example, from intermolecular cyclization and overaddition of the acid to the product can be suppressed.

(57) 要約: 分子内環化反応や、アクリル酸への過付加反応等に由来する副生成物を抑制しつつ、且つ、α－置換アクリル酸ノルボルナニル類を工業的規模で効率的に製造する方法を提供することを本発明の課題とする。α－置換アクリル酸ノルボルナニル類は、ノルボルネン系レジストモノマーとして有用である。メタンスルホン酸、カンファースルホン酸から選ばれる少なくとも一種の酸触媒の存在下、α－置換アクリル酸を置換ノルボルネンと直接反応させる。この反応によれば、分子内環化反応や生成物への酸の過付加反応等の副生が抑制できる。

WO 2010/024339 A1

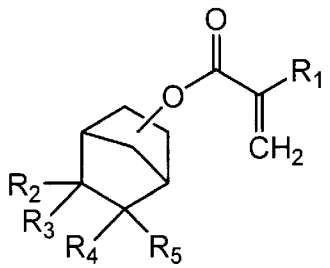
明　細　書

発明の名称 ： α－置換アクリル酸ノルボルナニル類の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フォトレジスト用モノマーとして有用な化合物である一般式［３］

[化1]



［３］

で表されるノルボルナニルエステル類（以下「ＮＢ系レジストモノマー」とも表記する。）の製造方法に関する。

発明の背景

[0002] フッ素を含む化合物は、フッ素の持つ低屈折率性、透明性等の特徴からレジスト分野において有用である。特にヘキサフルオロヒドロキシイソプロピルユニットを有する材料は、フッ素含量が高いため各波長での透明性が高いばかりでなく、極性基であるヒドロキシル基を共存していることにより、親水性、密着性を高めるのに有効である（特許文献１）。

[0003] 本発明の目的化合物である、一般式［３］で示されるノルボルナニルエステル類は、ヘキサフルオロヒドロキシイソプロピルユニットを含む炭素鎖を有するノルボルナニルを含むα－置換アクリル酸エステル類であり、レジスト用モノマーとして有用である。

[0004] 一般に、α－置換アクリル酸エステル類は、下記のエステル化合物の合成法により合成できる。具体的には、（Ａ）カルボン酸ハライドとアルコール類の反応、（Ｂ）カルボン酸無水物とアルコール類の間の反応、（Ｃ）カルボン酸とアルコール類の脱水縮合反応、および（Ｄ）カルボン酸エステル類

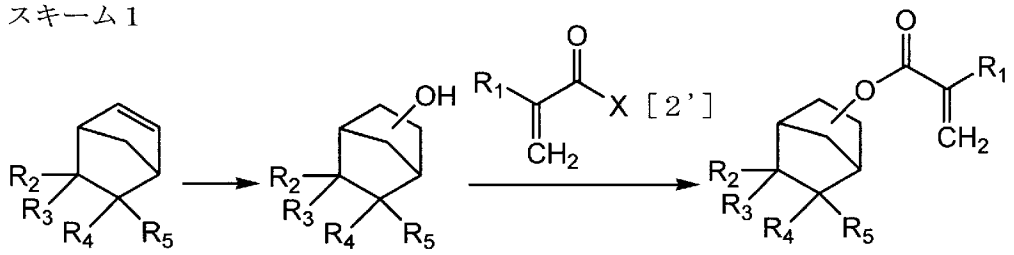
とアルコール類のエステル交換反応、などの手法が挙げられる。

[0005] 例えば、非特許文献１にはアクリル酸メチルのシクロヘキサノールとのエステル交換反応により、アクリル酸シクロヘキシルを合成できることが記されている。特許文献１においてもノルボルナニルアルコールとα－置換アクリル酸クロリドの反応により対応するノルボルナニルエステルを合成できることが記されている。

[0006] これらの方法はいずれもアルコール類を反応基質として用いるという特徴がある。つまりこれらの方法を本発明の化合物に適用するには、スキーム１に表すように、一般式［１］で示されるノルボルネン類を、ハイドロボレーション、エステル付加反応－エステル加水分解等の手法を用いて一般式［４］に示されるノルボルナニルアルコールへ変換した後、このノルボルナニルアルコールと一般式［２’］で示されるアクリル酸、もしくはアクリル酸ハライド、アクリル酸無水物、アクリル酸エステル等を反応させる必要がある。また、中間体のノルボルナニルアルコール（一般式［４］）は高い粘性を有するため作業上問題がある（スキーム１の一般式［３］中のR_1～R_5の定義は後述する。一般式［１］、［２’］および［４］中のR_1～R_5は一般式［３］と同じ）。

[0007] [化2]

スキーム１



［１］ ［４］ ［３］

[0008] これらの手法に対して、特許文献２および特許文献３にはノルボルネン類と（メタ）アクリル酸を酸触媒の存在下に反応させることが記載されている。

[0009] さらに、特許文献４では、特定の酸触媒存在下で、置換ノルボルネンに対

してα－置換アクリル酸を反応させることにより、オレフィン部位への酸の付加反応が進行し、対応するエステル化合物が製造できることが開示されており、酸触媒として特にｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸が好適であるとしている。

[0010] 特許文献４によると、工程数が少なく、また、高い粘性を有するノルボルナニルアルコール中間体を経ることなく目的のノルボルナニルエステルを製造できるため、副生成物が副生するものの、ノルボルナニルアルコール中間体を経る反応と比較して工業化向けの優れた手法である。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開２００３－０４０８４０号公報

特許文献2：特開平０８－１３４０１５号公報

特許文献3：特開平０４－０１３６４７号公報

特許文献4：特開２００４－１７５７４０号公報

非特許文献

[0012] 非特許文献1：日本化学会編，「新実験化学講座（第１４巻）有機化合物の合成と反応［ＩＩ］」，丸善出版株式会社，１９７７年１２月，ｐ．１０１８

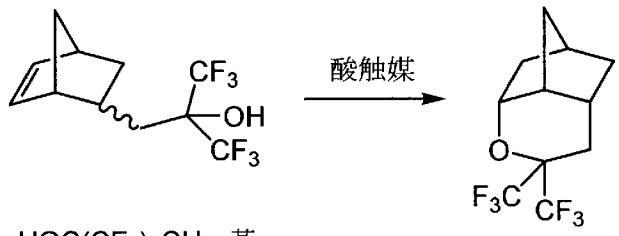
発明の概要

[0013] しかし、これらの手法をヘキサフルオロヒドロキシイソプロピルユニットを含む炭素鎖を置換基として有するノルボルネン類とα－置換アクリル酸との反応に適用する試みを行ったところ、変換率が低かったり、反応は進行するものの、基質の構造および酸触媒の種類によって、必ずしも選択的に反応を進めることができない場合があることが分かってきた。

[0014] 工業的に優れているとされる特許文献４の方法においても、原料のノルボルネン類は置換基として側鎖にヘキサフルオロヒドロキシイソプロピルユニットを有する炭素鎖をもつため、酸触媒の種類によっては、分子内にてオレフィン部位とアルコール部位の付加反応が進行することにより、分子内で環

化した生成物（以下、「環化体」と表記する）が副生して、収率の顕著な低下が認められる。例えば、式［１］のノルボルネン化合物が、５－（１，１，１－トリフルオロ－２－ヒドロキシル－２－トリフルオロメチル－プロピル）－ノルボルネンである場合、以下のような環化体が副生する。

[0015] [化3]

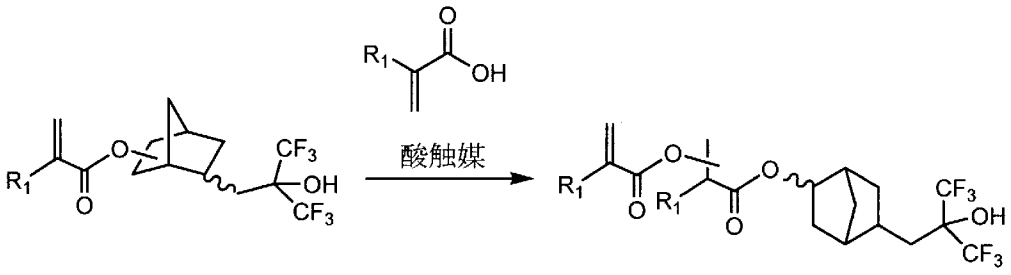


$HOC(CF_3)_2CH_2$-基
置換ノルボルネン

環化体

[0016] また、α－置換アクリル酸の付加において、酸触媒によっては目的生成物のα－置換アクリル酸のビニルに対して、もう一分子のアクリル酸が付加した化合物（以下、「過付加体」と表記する）が副生することも明らかになった。この現象はR_1＝水素であるアクリル酸において特に顕著である。

[0017] [化4]



アクリル酸ノルボナニル
（目的物）

過付加体

[0018] 副生成物の反応について更に検討したところ、上記「環化体」は酸の存在下で生成するため、α－置換アクリル酸の非存在下でも酸触媒が存在していれば生成し、酸の強さが増すにつれて生成しやすくなる。したがって、「環化体」の生成を抑制するためには、なるべく酸性度の強くない酸を用いることが望ましい。

[0019] 一方、α－置換アクリル酸自身も酸触媒として機能するため、酸触媒の非

存在下でも目的とする反応は進行する。酸触媒非存在下においては、酸性度の強いα－置換アクリル酸の方が反応が進行しやすい傾向にある。具体的には、トリフルオロメチルアクリル酸（ｐＫａ＝約２．３）は、アクリル酸（ｐＫａ＝約４．２５）やメタクリル酸（ｐＫａ＝約４．２５）と比較して酸性度が強い酸であり、非常によく反応が進行する。

[0020] 特許文献４の実施例１においては、トリフルオロメチルアクリル酸（以後、ＴＦＭＡと表記することもある）とｐ－トルエンスルホン酸・一水和物の組合せが好ましく、環化体の生成を２２%程度に抑えられることが開示されている。一方、同文献の実施例３にはアクリル酸とｐ－トルエンスルホン酸・一水和物の組合せの場合、環化体が３５%も生成することが開示されており、必ずしも環化体の抑制が充分であるとはいえない。すなわち、使用するα－置換アクリル酸の酸性度が弱くなると同じ酸触媒を用いた場合であっても、副生成物の生成が著しく大きくなるため、酸性度の強くないα－置換アクリル酸を用いた場合であっても、副生成物を抑える事ができるような酸触媒が必要となる。

[0021] 上記のような副反応が問題となること、および、その解決手段については、従来技術で開示される合成方法には具体的には示唆されておらず、酸性度の強くないα－置換アクリル酸を用いた場合であっても、分子内環化反応や、アクリル酸への過付加反応等に由来する副生成物を抑制しつつ、且つ、α－置換アクリル酸ノルボルナニル類を工業的規模で効率的に製造する方法が求められていた。本発明は、かかる製造方法を提供することを課題とする。

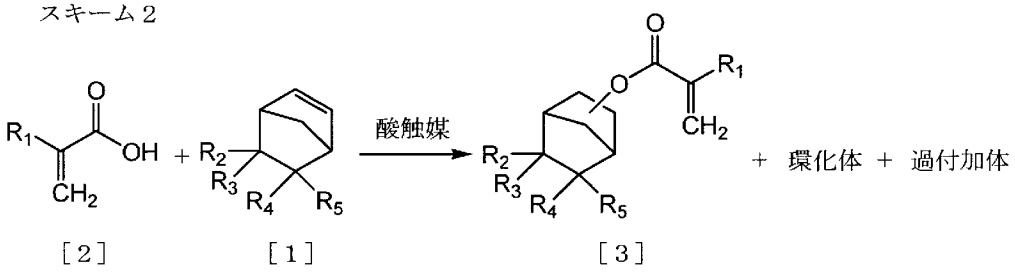
[0022] 本発明者らはかかる従来技術の問題点に鑑み、工業的規模での製造に適したヘキサフルオロヒドロキシイソプロピルユニットを含む炭素鎖を置換基として有するＮＢ系レジストモノマー製造法を確立するべく、酸触媒の種類を変えて鋭意検討を行なった。その結果、一般式［２］で示される酸性度の強くないα－置換アクリル酸を、一般式［１］で示される置換ノルボルネンに対して直接作用させる際に、特定の酸触媒を使用することで、副反応が抑えられ、効率的に付加反応が進行し、高収率で目的とする一般式［３］で示さ

れるノルボルネン系レジストモノマーが得られることを見出し、本発明の完成に到達した。

[0023] 本発明の方法をスキーム２にまとめる（スキーム２中、一般式［３］のR_1～R_5の定義は後述する。一般式［１］および［２］のR_1～R_5は一般式［３］と同じ）。

[0024] [化5]

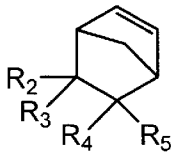
スキーム２



［２］ ［１］ ［３］

[0025] 本発明によれば、一般式［１］で表される置換ノルボルネン

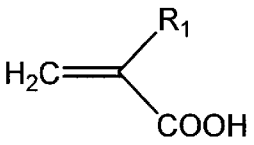
[化6]



［１］

に対して、一般式［２］で表されるα－置換アクリル酸

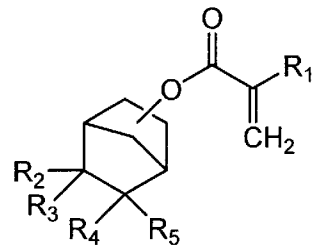
[化7]



［２］

の付加反応を、酸触媒存在下で行うことによる、一般式［３］で表されるα－置換アクリル酸ノルボルナニル類

[化8]



[３]

の製造方法において、上記の酸触媒がメタンスルホン酸、カンファースルホン酸の群より選ばれる一つ以上の酸であることを特徴とする前記、α－置換アクリル酸ノルボルナニル類の製造方法（第1方法）が提供される。

[0026] 一般式［１］または一般式［３］中の置換基R_2からR_5は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、カルボキシル基、チオール基、チオカルボニル基、アミノ基、または炭素数１～８の低級アルキル基（これらの低級アルキル基は、その水素原子の一部あるいは全部がフッ素原子もしくは水酸基によって置換されていてもよい）であり、少なくとも一つが、$HOC(CF_3)_2(CH_2)_n$－で表されるヘキサフルオロヒドロキシイソプロピルユニットを含む炭素鎖を有する置換基（ここで、ｎは０から５までの整数）である。また、R_1は、水素原子、または炭素数１～６の低級アルキル基である。

[0027] 第１方法は、$HOC(CF_3)_2(CH_2)_n$－で表されるヘキサフルオロヒドロキシイソプロピルユニットを含む炭素鎖を有する置換基（ここで、ｎは０から５までの整数）以外の残りの置換基が、水素原子であることを特徴とする、α－置換アクリル酸ノルボルナニル類の製造方法（第２方法）であってもよい。

[0028] 第１又は第２方法は、一般式［１］および一般式［３］の置換基R_1が水素原子またはメチル基であることを特徴とする、α－置換アクリル酸ノルボルナニル類の製造方法（第３方法）であってもよい。

[0029] 第１乃至第３方法の何れか１つは、一般式［１］および一般式［３］の置換基R_1が水素原子であり、使用する酸触媒がカンファースルホン酸であることを特徴とする、α－置換アクリル酸ノルボルナニル類の製造方法（第４方法

）であってもよい。

[0030] 第１乃至第３方法の何れか１つは、一般式［１］および一般式［３］の置換基R_1がメチル基であり、使用する酸触媒がメタンスルホン酸であることを特徴とする、α－置換アクリル酸ノルボルナニル類の製造方法（第５方法）であってもよい。

[0031] 第１乃至第５方法の何れか１つは、酸付加反応の反応温度が３０℃から２００℃であることを特徴とする、α－置換アクリル酸ノルボルナニル類の製造方法（第６方法）であってもよい。

詳細な説明

[0032] 本発明によれば、置換ノルボルネンと酸性度が強くないα－置換アクリル酸の反応において、副生成物の生成を抑えて、高収率で目的とするノルボルネン系レジストモノマーを製造することができる。このため本発明は、工業的な規模でノルボルネン系レジストモノマーを製造するためのきわめて優れた方法である。

[0033] 以下、本発明につき、さらに詳細に説明する。本発明の方法は、バッチ式反応装置において実施することができる。以下においてその反応条件を述べるが、それぞれの反応装置において、当業者が容易に調節しうる程度の反応条件の変更を妨げるものではない。

[0034] 本発明に使用する原料の、一般式［２］で表されるα－置換アクリル酸の置換基R_1としては水素原子、ハロゲン原子、または炭素数１～６の低級アルキル基である。R_1の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｔ－ブチル基、等が挙げられる。これらのうち、R_1は水素原子、もしくはメチル基が好ましい。これらの置換基を有するα－置換カルボン酸は、トリフルオロメチル基を置換基とするトリフルオロメチルカルボン酸よりも弱い酸であり、カルボン酸自体の反応性は高くない。

[0035] これらのα－置換アクリル酸は公知の方法で合成することができる。R_1が水素、メチル基の場合は試薬としても容易に入手可能である。また、例えば

R_1がトリフルオロメチル基の場合は２－ブロモ－１，１，１－トリフルオロプロペンに対してＰｄを触媒とするＣＯ挿入反応を行うことにより（Ｈｅｃｋ反応）、容易に合成できることが知られている（特開昭５９－２１６４８号公報）。

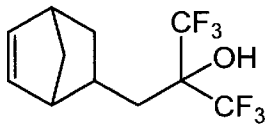
[0036] 本発明に使用する原料の、一般式［１］で表される置換ノルボルネンにおけるR_2、R_3、R_4、R_5は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、カルボキシル基、チオール基、チオカルボニル基、アミノ基、または炭素数１～８の低級アルキル基（これらの低級アルキル基は、その水素原子の一部あるいは全部がフッ素原子もしくは水酸基によって置換されていてもよい）であり、少なくとも一つが、$HOC(CF_3)_2(CH_2)_n$－で表されるヘキサフルオロヒドロキシイソプロピルユニットを含む炭素鎖を有する置換基（ここで、ｎは０から５までの整数）である。

[0037] R_2、R_3、R_4、R_5の具体例としては、水素原子、水酸基、カルボキシル基、チオール基、チオカルボニル基、H_2N－、$(CH_3)_2N$－、$(C_2H_5)_2N$－等のアミノ基、メチル基、エチル基、CF_3－、C_2F_5－、CF_3CH_2－、$CF_3(CF_3)CH$－、$(HO)CH_2$－、$(HO)CH_2CH_2$－、$CF_3CH(OH)CH_2$－、$CF_3C(CF_3)(OH)CH_2$－、$HOC(CF_3)_2(CH_2)_2$－等の炭素数１～８の低級アルキル基、およびその水素原子の一部あるいは全部がフッ素原子もしくは水酸基によって置換された基が挙げられるがこれに限定されない。これらの置換基のうち、少なくとも一つが、$HOC(CF_3)_2CH_2$－、$HOC(CF_3)_2(CH_2)_2$－等の$HOC(CF_3)_2(CH_2)_n$－で表されるヘキサフルオロヒドロキシイソプロピルユニットを含む炭素鎖を有する置換基（ｎ＝１～８）である。

[0038] 好ましい置換ノルボルネンの一つとして、R_2、R_3、R_4が水素原子であり、R_5が$CF_3C(CF_3)(OH)CH_2$－基を有する化合物である５－（１，１，１－トリフルオロ－２－ヒドロキシル－２－トリフルオロメチル－プロピル）－ノルボルネン（式［５］）が挙げられる。

[0039]

[化9]



［５］

[0040] 原料の、一般式［１］で表される置換ノルボルネンは、対応するオレフィンとシクロペンタジエンをルイス酸触媒存在、もしくは非存在下、Ｄｉｅｌｓ－Ａｌｄｅｒ反応に付することにより合成できることが知られている。

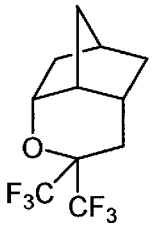
[0041] 例えば、上記の５－（１，１，１－トリフルオロ－２－ヒドロキシル－２－トリフルオロメチループロピル）－ノルボルネンは、R_2、R_3、R_4が水素原子であり、R_5に$CF_3C(CF_3)(OH)CH_2$－基を有する化合物であるが、１，１，１－トリフルオロ－２－（トリフルオロメチル）ペンター４－エン－２－オールとシクロペンタジエンとの反応により収率３３％で得ることができるとの報告がある（Ｊ．Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．Ｔｅｃｈｎｏｌ．，Ｖｏｌ．１３，Ｎｏ．４，２０００，６５７）。この反応において試薬として用いられる１，１，１－トリフルオロ－２－（トリフルオロメチル）ペンター４－エン－２－オールはアリルグリニャール試薬とヘキサフルオロアセトンとの反応等により合成できる（Ｊ．Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．Ｔｅｃｈｎｏｌ．，Ｖｏｌ．１３，Ｎｏ４，２０００，ｐ．６５７）。

[0042] 反応を効率よく進行させるためには、本発明の反応は特定の酸触媒の共存下、行なうことが好ましい。しかしながら、基質の構造と酸触媒によっては副生成物が副生するため酸触媒の選択には留意する必要がある。

[0043] 上記のように、主な副生成物としては二つある。一つはノルボルネンのオレフィン部位と置換基のヘキサフルオロヒドロキシイソプロピルユニットのアルコール部位が付加反応により生成する環化生成物、もう一つは目的生成物のアクリル酸のビニルに対して、もう一分子のアクリル酸が付加した生成物である。例えば、５－（１，１，１－トリフルオロ－２－ヒドロキシル－２－トリフルオロメチループロピル）－ノルボルネン（上記式［５］）を原

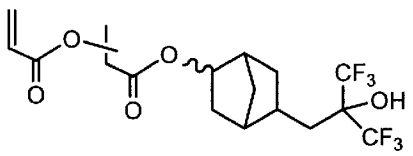
料とした場合は、環化体として式［６］のような化合物が、過付加体として式［７］のような化合物が副生する。

[0044] [化10]



［６］

環化体

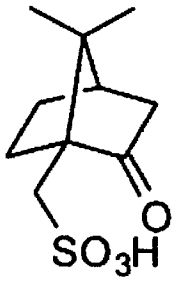


［７］

過付加体

[0045] これらの副反応を抑制し、且つ、反応を効率よく進行させる酸触媒として、メタンスルホン酸、カンファースルホン酸の群より選ばれる少なくとも一種のものが、好適に用いられる。カンファースルホン酸は以下のように立体的にかさばった構造を有する。

[0046] [化11]



[0047] 特に一般式［２］で表されるα－置換アクリル酸の置換基R_1が水素原子の場合にはカンファースルホン酸がより好ましく、また、R_1がメチル基の場合にはメタンスルホン酸がより好ましい。

[0048] 本反応に使用する酸触媒の量は、置換ノルボルネン、α－置換アクリル酸、溶媒および酸の種類の組み合わせにより触媒としての効果が変動するため、一義的には決めることができないが、基質の置換ノルボルネン１モルに対して０．０００１～１モルであり、０．００５～０．５モルが好ましく、０．０１～０．２モルがより好ましい。基質の置換ノルボルネン１モルに対して酸触媒が０．０００１モルより少ないと、酸を添加する効果がないことか

ら、好ましくない。また、基質の置換ノルボルネン１モルに対して酸触媒が１モルを超えると経済的に好ましくない。

[0049] 本発明において、α－置換アクリル酸と置換ノルボルネンの混合比に特別の制限はないが、α－置換アクリル酸の量は、置換ノルボルネン１モルに対して０．１～２０モルであり、０．５～５モルが好ましく、１～３モルがより好ましい。置換ノルボルネン１モルに対してα－置換アクリル酸の量は０．１モル未満では反応の選択率、目的物の収率共に低下し、２０モルを超えると経済的に好ましくない。

[0050] 本反応は溶媒の非存在下においても進行するが、副反応を抑え円滑に反応を進行させるために溶媒を共存させても良い。アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルイミダゾリジノン等のアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒より選ばれる少なくとも１種の化合物が好ましく、これらは単独で用いても、複数の溶媒を併用しても良い。

[0051] 溶媒を使用する場合の溶媒の使用量は、置換ノルボルネン１ｇに対して０．０１～１００ｇであり、１～３０ｇが好ましく、２～１０ｇがより好ましい。溶媒量が置換ノルボルネン１ｇに対して１００ｇを超えると後処理および回収等の手間から経済的に好ましくない。

[0052] 本発明を実施する際の反応温度は３０～２００℃であり、５０～１５０℃が好ましく、８０℃～１３０℃がより好ましい。３０℃未満では反応速度が極めて遅く実用的製造法とはならない。また、２００℃を超えると置換アクリル酸が重合することから好ましくない。

[0053] 本発明の反応において置換アクリル酸もしくは生成物のノルボルナニルエステル類が重合することを防止することを目的として重合禁止剤を共存させ

て行なっても良い。使用する重合禁止剤はメトキノン、２，５－ジー ｔ －ブチルヒドロキノン、１，２，４－トリヒドロキシベンゼン、２，５－ビステトラメチルブチルヒドロキノン、ロイコキニザリン、ノンフレックスＦ、ノンフレックスＨ、ノンフレックスＤＣＤ、ノンフレックスＭＢＰ、オゾノン３５、フェノチアジン、テトラエチルチウラムジスルフィド、１，１－ジフェニル－２－ピクリルヒドラジル、１，１－ジフェニル－２－ピクリルヒドラジン、Ｑ－１３００、Ｑ－１３０１から選ばれる少なくとも一種の化合物であることが好ましい。上記の重合禁止剤は市販品であり容易に入手可能である。

[0054] 本発明に使用する重合禁止剤の量は原料の置換ノルボナニルアルコール１モルに対して０．０００００１～０．１モルであり、０．０００００５～０．０５モルが好ましく、０．０００１～０．０１モルがより好ましい。重合禁止剤の量が原料の置換ノルボナニルアルコール１モルに対して０．１モルを超えても重合を防止する能力に大きな差異はなく、そのため、経済的に好ましくない。また重合禁止剤の量が０．０００００１モルを下回ると、敢えて使用する効果が得られ難い。

[0055] 本発明の反応を行う反応器は、四フッ化エチレン樹脂、クロロトリフルオロエチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、ＰＦＡ樹脂、ガラスなどを内部にライニングしたもの、グラス容器、もしくはステンレスで製作したものが好ましい。

[0056] 本発明を実施する方法は限定されるものではないが、望ましい態様の一例につき、詳細を述べる。反応条件に耐えられる反応器に触媒の酸および、溶媒、原料の置換ノルボルネン、置換アクリル酸を加え、外部より加熱して反応を進行させる。サンプリング等により原料の消費をモニタリングし、反応が終了したのを確認し、反応液を冷却するのが好ましい。

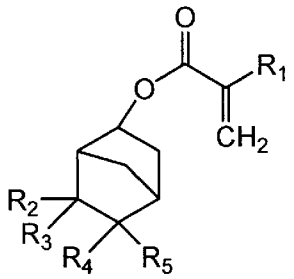
[0057] 本発明の方法で製造された一般式［３］で表されるα－置換アクリル酸ノルボルナニルは公知の方法を適用して精製されるが、例えば、水、もしくはアルカリ水溶液で反応液を処理し、分液操作により過剰なα－置換アクリル

酸を除去し、さらに溶媒を留去することで粗有機物が得られる。得られた粗有機物はカラムクロマトグラフィーや蒸留等の精製を行うことで高純度のノルボルネン系レジストモノマーを得ることができる。

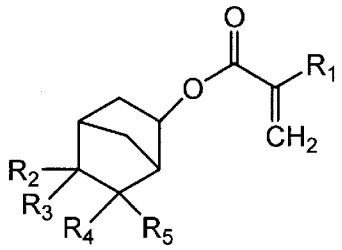
[0058] 目的物であるノルボルネン系レジストモノマーと副生する環化体は、蒸留により容易に分離することができるので、精製においては蒸留が好適に用いられる。

[0059] 本反応では原料のノルボルネンの分子構造が非対称である場合、生成物である一般式［３］で表されるα－置換アクリル酸ノルボルナニル類は次式［３ａ］と［３ｂ］

[化12]



［3a］



［3b］

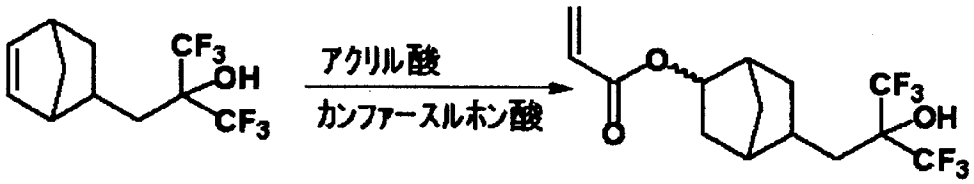
で表される２つの異性体の混合物として得られる。これらの中で一方の異性体のみを単離する場合はカラムクロマトグラフィー等の手法によれば良い。但し、異性体の単離を行わずに、異性体の混合物として、レジスト用のモノマーに供することも可能である。

実施例

[0060] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するがこれらの実施態様に限られない。ここで、組成分析値の「%」とは、反応混合物の一部を採取して水で十分洗浄した後、有機成分をジエチルエーテルに抽出したジエチルエーテル層をガスクロマトグラフィーによって測定して得られた、溶媒成分を除く有機成分の「面積%」を表す。

[0061] ［実施例１］

[0062] [化13]



[0063] 還流冷却器を上部に取りつけた１Ｌの三つ口フラスコにカンファースルホン酸を３．０ｇ、アクリル酸を８６．７ｇ、および原料の５－（１，１，１－トリフルオロ－２－ヒドロキシル－２－トリフルオロメチル－プロピル）－ノルボルネンを３００ｇ入れ、１２０℃のオイルバスにより加熱した。２０時間後、組成をガスクロマトグラフィーにより測定したところ、変換率は９８％で目的とするα－置換アクリル酸ノルボルナニルの異性体混合物の存在量は合計７２％（選択率７３％）であった。その他に不純物として、原料が分子内で環化した化合物である５，５－ビス（トリフルオロメチル）－４－オキサトリシクロ［５．２．１．$O^{3,8}$］デカンが１９％（選択率２０％）、原料の５－（２－トリフルオロメチル－２－ヒドロキシル－１，１，１－トリフルオロプロピル）－ノルボルネンが２％、さらに生成物のアクリル酸部位のビニル基に一分子のアクリル酸が付加した化合物が（過付加体）３．８％（選択率４％）検出された。

[0064] 反応液を冷却後、炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）を３．０ｇ添加し、減圧蒸留（０．６Ｔｏｒｒ＝８０Ｐａ）を行い、１００℃～１２０℃の留分を集めたところ、２５８ｇのノルボルネン系レジストモノマーが得られた。ガスクロマトグラフィーにより組成を調べたところ、目的物であるアクリル酸－５－（２－トリフルオロメチル－２－ヒドロキシル－１，１，１－トリフルオロプロピル）－ノルボルナニル、アクリル酸－６－（２－トリフルオロメチル－２－ヒドロキシル－１，１，１－トリフルオロプロピル）－ノルボルナニルの異性体混合物の合計選択率９９．２％、分子内環化体が０．２％であった。

[0065] ［比較例１～５］

触媒である酸の種類をｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸およびフルオロスルホン酸に変え、実施例１と同様な反応を行った。

[0066] 還流冷却器を上部に取りつけた１００ｍＬの２つ口フラスコに酸を０．２５ｇ、アクリル酸を１４．５ｇ、５－（１，１，１－トリフルオロ－２－ヒドロキシル－２－トリフルオロメチル－プロピル）－ノルボルネンを５０ｇ入れ、任意の温度のオイルバスにより加熱した。所定の時間後、組成をガスクロマトグラフィーにより確認した。反応条件、変換率および、目的物の選択率を実施例１とともに表１に示した。

[0067] [表1]

	酸(原料に対する添加量)	反応温度(℃)	反応時間(h)	変換率(%)	選択率(%)	原料(%)	環化体(%)	過付加体(%)	その他(%)	収率(%)
実施例1	カンファースルホン酸(1wt%)	120	20	98	73	2	20	4	1	72
比較例1	pートルエンスルホン酸(0.5wt%)	120	20	32	47	68	47	4	2	15
比較例2	トリフルオロ酢酸(0.5wt%)	120	20	14	36	86	59	2	3	5
比較例3	トリフルオロメタンスルホン酸(0.5wt%)	80	20	97	33	3	55	11	1	32
比較例4	トリフルオロメタンスルホン酸(0.5wt%)	30	20	90	42	10	54	2	2	38
比較例5	フルオロスルホン酸(0.5wt%)	120	20	93	48	7	36	15	1	45

[0068] 比較例１（ｐ－トルエンスルホン酸）および比較例２（トリフルオロ酢酸）では変換率が低く、反応自体が進行し難い上、目的物の選択率も低かった。

[0069] 比較例３および比較例４（トリフルオロメタンスルホン酸）の場合、変換率は９０％以上で良好であったが、目的物の選択率が低かった（比較例３においては、目的物の選択率３３％、過付加体の選択率１１％、環化体の選択率５５％）。

[0070] 比較例５（フルオロスルホン酸）の場合、変換率は良好であったが、目的

物の選択率が低かった。

[0071] ［実施例２］

還流冷却器を上部に取りつけた１Ｌの三つ口フラスコにメタンスルホン酸を３．０ｇ、メタクリル酸を１０４ｇ、５－（１，１，１－トリフルオロ－２－ヒドロキシル－２－トリフルオロメチル－プロピル）－ノルボルネンを３００ｇ入れ、１２０℃のオイルバスにより加熱した。８時間後、組成をガスクロマトグラフィーにより測定したところ、目的とするα－置換アクリル酸ノルボルナニルの異性体混合物の存在量は合計７８％であった。その他に不純物として、原料が分子内で環化した化合物である５，５－ビス（トリフルオロメチル）－４－オキサトリシクロ［５．２．１．$0^{3,8}$］デカン（環化体）が２０％、ならびに原料の５－（２－トリフルオロメチル－２－ヒドロキシル－１，１，１－トリフルオロプロピル）－ノルボルネンが２％検出された。

[0072] 反応液を冷却後、５％水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）水溶液３００ｍＬを冷却しながら滴下した。水層を除去した後、有機層を水３００ｍＬで２回洗浄し、さらに溶媒留去を実施し得られた粗有機物の減圧蒸留（０．６Ｔｏｒｒ＝８０Ｐａ）を行い、１００℃～１２０℃の留分を集めたところ、２５５ｇのノルボルネン系レジストモノマーが得られた。ガスクロマトグラフィーにより組成を調べたところ、目的物であるメタクリル酸－５－（２－トリフルオロメチル－２－ヒドロキシル－１，１，１－トリフルオロプロピル）－ノルボルナニル、メタクリル酸－６－（２－トリフルオロメチル－２－ヒドロキシル－１，１，１－トリフルオロプロピル）－ノルボルナニルの異性体混合物の合計選択率９８．５％、環化体が０．２％であった。

[0073] ［実施例３］

還流冷却器を上部に取りつけた１００ｍＬの２つ口フラスコにカンファースルホン酸を１．０ｇ、メタクリル酸を１７．２ｇ、５－（１，１，１－トリフルオロ－２－ヒドロキシル－２－トリフルオロメチル－プロピル）－ノルボルネンを５０ｇ入れ、１２０℃のオイルバスにより加熱した。８時間後

、組成をガスクロマトグラフィーにより測定した。反応条件、変換率および、目的物の選択率を実施例２とともに表２に示した。

[0074] ［比較例６～９］

触媒である酸の種類をｐ－トルエンスルホン酸、硫酸およびトリフルオロメタンスルホン酸に変え、実施例２と同様な反応を行った。

[0075] 還流冷却器を上部に取りつけた１００ｍＬの２つ口フラスコに酸を０．２５ｇ、メタクリル酸を１７．２ｇ、５－（１，１，１－トリフルオロ－２－ヒドロキシル－２－トリフルオロメチループロピル）－ノルボルネンを５０ｇ入れ、任意の温度のオイルバスにより加熱した。所定の時間後、組成をガスクロマトグラフィーにより確認した。反応条件、変換率および、目的物の選択率を実施例２とともに表２に示した。なお、比較例６については、触媒である酸の種類をｐ－トルエンスルホン酸に変え、かつ当該酸を０．５ｇ用いた他は、上記と同様の反応を行った。

[0076] [表2]

	酸（原料に対する添加量）	反応温度（℃）	反応時間（h）	変換率（%）	選択率（%）	原料（%）	環化体（%）	過付加体（%）	その他（%）	収率（%）
実施例2	メタンスルホン酸（1.0wt%）	120	8	97	78	3	19	1	2	76
実施例3	カンファースルホン酸（2.0wt%）	120	8	97	68	3	29	1	2	66
比較例6	p-トルエンスルホン酸（1.0wt%）	120	24	70	69	30	28	1	2	48
比較例7	硫酸（0.5wt%）	80	16	91	50	9	45	2	3	46
比較例8	トリフルオロメタンスルホン酸（0.5wt%）	50	16	91	47	9	49	3	2	43
比較例9	トリフルオロメタンスルホン酸（0.5wt%）	80	3	87	45	13	52	1	2	39

[0077] 比較例６（ｐ－トルエンスルホン酸）の場合は、他の場合と比較して変換率が低く、反応が進行し難かった。比較例７（硫酸）、比較例８および比較例９（トリフルオロメタンスルホン酸）の場合は、変換率は良好なものの目的物の選択率は低かった。

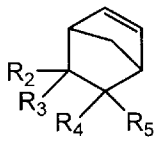
産業上の利用可能性

[0078] 本発明の製造方法は、置換ノルボルネンを対応するアルコールに変換する工程が必要ないため、一段階の反応で済み、また、反応工程の途中で高粘度の中間体が生成することは一切なく、終始、低粘度の液体として取り扱うことができることから、置換ノルボニル類含有α置換アクリル酸エステルを製造する方法として有用である。本発明の対象の化合物は、フォトレジスト用モノマーとして有用である。

請求の範囲

[請求項1] 一般式［１］で表される置換ノルボルネン

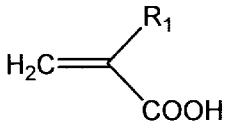
[化14]



［１］

に対して、一般式［２］で表されるα－置換アクリル酸

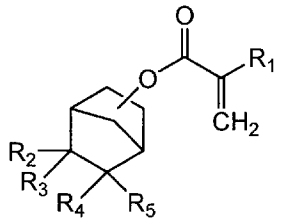
[化15]



［２］

の付加反応を、酸触媒存在下で行うことによる、一般式［３］で表されるα－置換アクリル酸ノルボルナニル類

[化16]



［３］

の製造方法において、上記の酸触媒がメタンスルホン酸、カンファースルホン酸の群より選ばれる一つ以上の酸であることを特徴とする前記、α－置換アクリル酸ノルボルナニル類の製造方法。［但し、一般式［１］または一般式［３］中の置換基R_2からR_5は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、カルボキシル基、チオール基、チオカルボニル基、アミノ基、または炭素数１～８の低級アルキル基（これらの低級アルキル基は、その水素原子の一部あるいは全部がフッ素原子もしくは水酸基によって置換されていてもよい）であり、少なくとも一つが、ＨＯＣ（CF_3）$_2$（CH_2）$_n$－で表されるヘキサフルオロヒドロ

キシイソプロピルユニットを含む炭素鎖を有する置換基（ここで、ｎは０から５までの整数）である。また、R_1は、水素原子、または炭素数１～６の低級アルキル基である。]

[請求項2] 請求項１において、ＨＯＣ（CF_3）$_2$（CH_2）$_n$ーで表されるヘキサフルオロヒドロキシイソプロピルユニットを含む炭素鎖を有する置換基（ここで、ｎは０から５までの整数）以外の残りの置換基が、水素原子であることを特徴とする、請求項１に記載のα－置換アクリル酸ノルボルナニル類の製造方法。

[請求項3] 一般式［１］および一般式［３］の置換基R_1が水素原子またはメチル基であることを特徴とする、請求項１または請求項２に記載の、α－置換アクリル酸ノルボルナニル類の製造方法。

[請求項4] 一般式［１］および一般式［３］の置換基R_1が水素原子であり、使用する酸触媒がカンファースルホン酸であることを特徴とする、請求項１乃至請求項３の何れか１つに記載の、α－置換アクリル酸ノルボルナニル類の製造方法。

[請求項5] 一般式［１］および一般式［３］の置換基R_1がメチル基であり、使用する酸触媒がメタンスルホン酸であることを特徴とする、請求項１乃至請求項３の何れか１つに記載の、α－置換アクリル酸ノルボルナニル類の製造方法。

[請求項6] 酸付加反応の反応温度が３０℃から２００℃であることを特徴とする、請求項１乃至請求項５の何れか１つに記載の、α－置換アクリル酸ノルボルナニル類の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/064973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C67/04(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)
C07C67/04, 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 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), CASREACT(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.
A	JP 2004-175740 A (Central Glass Co., Ltd.), 24 June 2004 (24.06.2004), claims; paragraph [0023]; examples 1 to 3 (Family: none)	1-6
A	JP 2006-137727 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 01 June 2006 (01.06.2006), paragraph [0037]; example 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2003-226670 A (Tosoh Corp.), 12 August 2003 (12.08.2003), paragraph [0062] & US 2003/0139613 A1 & US 2005/0148789 A1 & KR 10-2003-0043776 A	1-6

☐ 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	Date of mailing of the international search report
14 October, 2009 (14.10.09)	27 October, 2009 (27.10.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６４９７３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C67/04(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C67/04, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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(STN), CASREACT(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
A	JP 2004-175740 A（セントラル硝子株式会社）2004.06.24, 特許請求の範囲、段落【００２３】、実施例１－３（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2006-137727 A（三菱レイヨン株式会社）2006.06.01, 段落【００３７】、実施例１（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2003-226670 A（東ソー株式会社）2003.08.12, 段落【００６２】& US 2003/0139613 A1 & US 2005/0148789 A1 & KR 10-2003-0043776 A	1-6

☐　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 １４．１０．２００９	国際調査報告の発送日 ２７．１０．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 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	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　３９６８ 水島　英一郎 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３