

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-255586

(P2005-255586A)

(43) 公開日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int.Cl.⁷

C07D 307/00

F I

C O 7 D 307/00

テーマコード (参考)

4 C O 3 7

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-67358 (P2004-67358)	(71) 出願人	000001085
(22) 出願日	平成16年3月10日 (2004.3.10)		株式会社クラレ
			岡山県倉敷市酒津1621番地
		(72) 発明者	清水 和哉
			岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式
			会社クラレ内
		(72) 発明者	辻 嘉久
			岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式
			会社クラレ内
		(72) 発明者	岩崎 秀治
			岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式
			会社クラレ内
		Fターム(参考)	4C037 AA02

(54) 【発明の名称】 ラクトン骨格含有 (メタ) アクリル酸エステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】不純物含量の少ない高品質のラクトン骨格を有する (メタ) アクリル酸エステルを吸着処理を行うことなく工業的に有利に製造する方法を提供すること。

【解決手段】ラクトン骨格を有するアルコールと (メタ) アクリル酸またはその反応性誘導体を炭化水素系溶媒および / またはエーテル系溶媒の存在下に反応させ、得られる反応混合物をアミン類含有水溶液で洗浄し、次いでイオン交換水または蒸留水で洗浄した後、上記の溶媒を炭素数6以上のエステル系溶媒またはケトン系溶媒で置換し、目的生成物を該エステル系溶媒またはケトン系溶媒を用いて晶析することを特徴とするラクトン骨格を有する (メタ) アクリル酸エステルの製造方法。

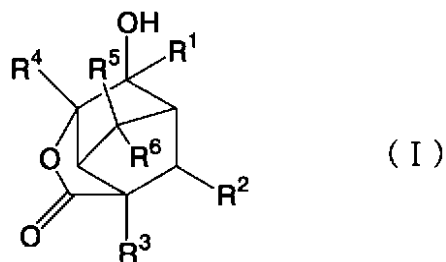
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)

【化 1】



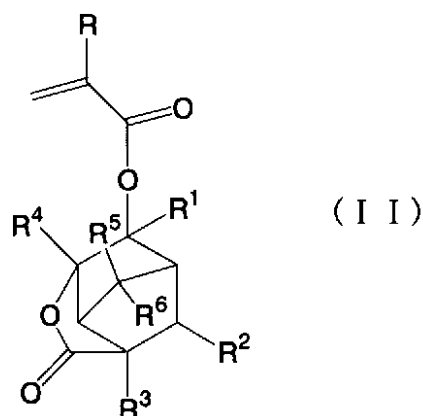
10

(式中、 $R^1 \sim R^6$ は水素原子またはアルキル基を表す。)

で示されるラクトン骨格含有アルコールと (メタ) アクリル酸またはその反応性誘導体を炭化水素系溶媒および / またはエーテル系溶媒の存在下に反応させ、得られる反応混合物をアミン類含有水溶液で洗浄し、次いでイオン交換水または蒸留水で洗浄した後、上記の溶媒を炭素数 6 以上のエステル系溶媒またはケトン系溶媒で置換し、生成物である一般式 (I I)

【化 2】

20



30

(式中、 R は水素原子またはメチル基を表し、 $R^1 \sim R^6$ は前記定義のとおりである。)

で示されるラクトン骨格含有 (メタ) アクリル酸エステルを該エステル系溶媒またはケトン系溶媒を用いて晶析することを特徴とする上記ラクトン骨格含有 (メタ) アクリル酸エステルの製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

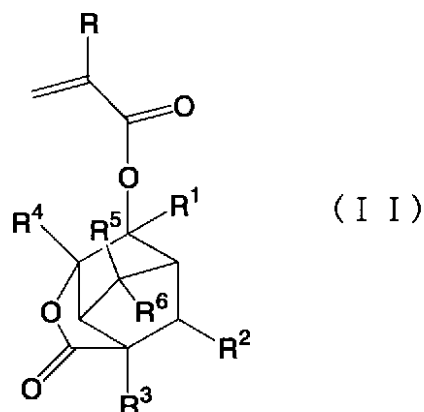
【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、一般式 (I I)

【 0 0 0 2 】

【化 1】



10

【 0 0 0 3 】

(式中、R は水素原子またはメチル基を表し、 $R^1 \sim R^6$ は水素原子またはアルキル基を表す。)

で示されるラクトン骨格含有 (メタ) アクリル酸エステル [以下、これをラクトン骨格含有 (メタ) アクリル酸エステル (I I) と称する] の製造方法に関する。本発明により得られるラクトン骨格含有 (メタ) アクリル酸エステル (I I) は、レジスト用樹脂の原料モノマーとして有用である。

20

【 背景技術 】

【 0 0 0 4 】

ラクトン骨格含有 (メタ) アクリル酸エステル (I I) の製造方法として、(1) 2 - ヒドロキシ - 4 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 5 - オンをテトラヒドロフランに溶解し、N , N - ジメチルアニリンの存在下でアクリル酸クロライドと反応させた後、反応液を濃縮し、残渣にエーテルを加えて塩酸、食塩水、重曹水、食塩水、水の順で洗浄し、エーテル層からエーテルを留去した後、析出した結晶を n - ヘキサンで洗浄する方法 (特許文献 1 参照)、

【 0 0 0 5 】

(2) 反応生成物を、水、アルカリ水溶液または塩水溶液で洗浄し、吸着材で処理した後、トルエンなどの芳香族炭化水素、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、イソプロピルアルコールなどのアルコール、酢酸エチルなどのエステル、ジイソプロピルエーテルなどの鎖状エーテル、テトラヒドロフランなどの環状エーテル、水、またはこれらの混合溶媒などを使用して晶析する方法、その実施例として挙げられる、2 - ヒドロキシ - 4 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 5 - オンをトルエンに溶解し、硫酸の存在下でメタクリル酸と 1 1 0 に加熱し、脱水縮合反応させた後、反応液を 4 0 にて 1 0 重量 % 炭酸ナトリウムで 3 回、水で 2 回の計 5 バッチ洗浄し、次いでキレート繊維による吸着処理を行った後ろ液を濃縮し、濃縮液にジイソプロピルエーテルを加えて再結晶する方法 (特許文献 2 および特許文献 3 参照) などが知られている。

30

40

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特許第 3 0 4 2 6 1 8 号公報、5 頁

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 1 9 2 3 5 5 号公報、1 5 頁

【特許文献 3】特開 2 0 0 1 - 1 9 2 3 5 6 号公報、1 6 頁

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

ラクトン骨格を有する (メタ) アクリレート類をレジスト用樹脂のモノマー原料として用いる際には、レジストとしての性能を十分に発揮させるため、色相に優れ、かつ不純物含量の少ない高純度品が求められる。しかし、上記方法のうち、n - ヘキサンで洗浄する

50

方法(1)およびトルエンなどの芳香族炭化水素とジイソプロピルエーテルなどのエーテルとの混合溶媒から晶析する方法(2)では、n-ヘキサン、トルエンなどの炭化水素がラクトン骨格を有する(メタ)アクリレート類のみならず不純物に対しても貧溶媒であるため、ラクトン骨格を有する(メタ)アクリレート類が(メタ)アクリル酸由来のオリゴマーを結晶中に取り込み易く、高品質のラクトン骨格を有する(メタ)アクリレート類を効率よく得ることはできない。また、方法(2)および方法(3)では、レジスト用モノマーに要求される高品質を達成するために、吸着材による吸着処理工程が必須とされており、かかる方法は大量合成時における操作性が非常に煩雑となり、工業的製法には不利である。

【0008】

10

本発明の目的は、不純物含量の少ない高品質のラクトン骨格含有(メタ)アクリル酸エステル(II)を、吸着処理を行うことなく工業的に有利に製造する方法を提供することにある。

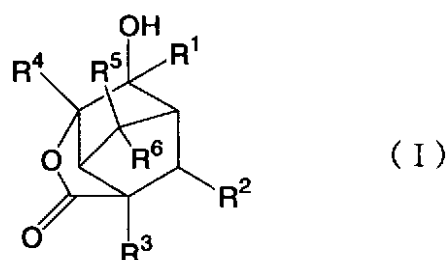
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、一般式(I)

【0010】

【化2】



20

【0011】

30

(式中、 $R^1 \sim R^6$ は前記定義のとおりである。)

で示されるラクトン骨格含有アルコール[以下、これをラクトン骨格含有アルコール(I)と称する]と(メタ)アクリル酸またはその反応性誘導体を炭化水素系溶媒および/またはエーテル系溶媒の存在下に反応させ、得られる反応混合物をアミン類含有水溶液で洗浄し、次いでイオン交換水または蒸留水で洗浄した後、上記の溶媒を炭素数6以上のエステル系溶媒またはケトン系溶媒で置換し、生成物であるラクトン骨格含有(メタ)アクリル酸エステル(II)を該エステル系溶媒またはケトン系溶媒を用いて晶析することを特徴とするラクトン骨格含有(メタ)アクリル酸エステル(II)の製造方法である。

【発明の効果】

【0012】

40

本発明によれば、不純物含量の少ない高品質のラクトン骨格含有(メタ)アクリル酸エステル(II)を吸着処理を行うことなく工業的に有利に製造する方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

上記の一般式において、 $R^1 \sim R^6$ がそれぞれ表すアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などの低級アルキル基が好ましい。

【0014】

ラクトン骨格含有アルコール(I)のうち、一般式(I)において $R^1 \sim R^6$ が水素原子を表すラクトン骨格含有アルコールである2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オンは、例えば、シクロペンタジエンとアクリル酸のディールス-アルダー反応生成物を、ギ酸、過酸化水素水で酸化することにより得る

50

ことができる [ジャーナル オブ ケミカル ソサイエティ (J . C h e m . S o c .) 、 2 2 1 ~ 2 2 6 頁 (1 9 5 9 年) 参照] 。

【 0 0 1 5 】

(メタ) アクリル酸の反応性誘導体としては、アルコールと反応して対応するエステルを生成することが可能な誘導体であればよく、例えば、(メタ) アクリル酸クロリド、(メタ) アクリル酸プロミドなどの(メタ) アクリル酸ハライド；無水(メタ) アクリル酸などの酸無水物；(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ビニル、(メタ) アクリル酸 2 - プロペニルなどの(メタ) アクリル酸のアルキルエステルまたはアルケニルエステルなどが挙げられる。

【 0 0 1 6 】

ラクトン骨格含有アルコール (I) と (メタ) アクリル酸とのエステル化反応について説明する。

(メタ) アクリル酸の使用量は、ラクトン骨格含有アルコール (I) 1 モルに対して 1 モル以上であればよいが、 1 . 2 モル以上であるのが好ましい。

【 0 0 1 7 】

エステル化反応は、炭化水素系溶媒および / またはエーテル系溶媒の存在下に行う。炭化水素系溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、 1 , 2 - ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられる。また、エーテル系溶媒としては、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。溶媒としては、副生する水と共沸し、かつ水と分液可能な溶媒 (共沸脱水可能な溶媒) を使用するのが好ましく、反応温度、溶媒の除去性などを考慮すれば、例えばトルエンなどを使用するのが好ましい。

【 0 0 1 8 】

溶媒の使用量は特に制限されないが、反応の効率、操作性、経済性などを考慮すれば、ラクトン骨格含有アルコール (I) に対して 1 ~ 2 0 倍重量の範囲であるのが好ましい。溶媒が共沸により留出する場合、その留出分の溶媒を系内に随時加えるか、反応当初より、共沸脱水するに必要な量を超えて過剰量の溶媒が仕込まれている場合には、反応終了までに溶媒は加えなくてもよい。また、共沸により留出した溶媒は、水と分離した後に反応系内に戻すことができる。

【 0 0 1 9 】

エステル化反応は、エステル化触媒の存在下に行うのが好ましい。エステル化触媒としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、ヘテロポリ酸 (例えば、ケイタングステン酸、ケイモリブデン酸、リントングステン酸、リンモリブデン酸など) などの無機酸；ベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、カンファスルホン酸などのスルホン酸；アンバーリスト 1 5 (東京有機化学工業株式会社製)、アンバーライト I R - 1 1 8 (東京有機化学工業株式会社製) などの酸型イオン交換樹脂；フッ化ホウ素ジエチルエーテラートなどのルイス酸などが挙げられる。これらは単独で、または 2 種以上の組み合わせで使用される。エステル化触媒の使用量は、ラクトン骨格含有アルコール (I) に対して 0 . 0 0 1 ~ 1 0 0 モル % の範囲であるのが好ましく、反応の効率を考慮すれば、0 . 1 ~ 2 0 モル % の範囲であるのがより好ましい。

【 0 0 2 0 】

反応温度は、2 0 ~ 1 3 0 の範囲であるのが好ましく、5 0 ~ 1 2 0 の範囲であるのがより好ましい。反応温度が 2 0 未満である場合には、反応の進行が極めて遅くなり、滞留時間が長くなるため、反応効率が悪くなる傾向にあり、また反応温度が 1 3 0 を超える場合には、原料の (メタ) アクリル酸、生成物のラクトン骨格含有 (メタ) アクリ

10

20

30

40

50

ル酸エステル(II)またはこれらの混合物が重合して、高沸点を有する化合物が副生する傾向にあり、いずれの場合も好ましくない。

【0021】

反応時間は、0.1～50時間の範囲であるのが好ましく、10～30時間の範囲であるのがより好ましい。反応時間が0.1時間未満である場合には、反応が十分に進行せず、反応効率が低くなる傾向にあり、また50時間を超える場合には、抑制すべき高沸点を有する化合物が副生する傾向にあり、いずれの場合も好ましくない。

【0022】

反応は、常圧下または減圧下のいずれで行ってもよいが、使用する溶媒と水の共沸点が、反応を行う蒸気圧において、130を超える場合には、反応温度が高くなり副生物の生成が懸念されるため、減圧下で行うことが好ましい。

【0023】

反応は、重合禁止剤の存在下に行うのが好ましい。重合禁止剤を反応系に存在させることにより、原料の(メタ)アクリル酸、生成物のラクトン骨格含有(メタ)アクリル酸エステル(II)またはこれらの混合物の重合を防止することができる。重合禁止剤としては、公知の重合禁止剤が使用可能であり、例えばヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカテコール、フェノチアジン、p-フェニレンジアミン、ベンジジンなどを使用することができる。また、反応系内気相部などでの重合を抑制するため、反応系に空気または酸素を吹き込みながら反応を行うことが好ましい。

【0024】

ラクトン骨格含有アルコール(I)と(メタ)アクリル酸の反応性誘導体との反応について説明する。

(メタ)アクリル酸の反応性誘導体の使用量は、ラクトン骨格含有アルコール(I)1モルに対して1モル以上であればよいが、1.2モル以上であるのが好ましい。反応は、該反応性誘導体の種類に応じて、塩基やエステル交換触媒の存在下で行うのが好ましい。例えば、(メタ)アクリル酸の反応性誘導体として(メタ)アクリル酸ハライドまたは酸無水物を用いる場合には、トリエチルアミン、ピリジンなどの塩基(酸捕捉剤)の存在下、例えば前記溶媒中で、0～100程度の温度で反応が行われる。また、(メタ)アクリル酸の反応性誘導体として(メタ)アクリル酸アルキルエステルを用いる場合には、慣用のエステル交換触媒の存在下で、また該反応性誘導体として(メタ)アクリル酸アルケニルエステルを用いる場合には、特に周期表第3族元素化合物触媒(例えば、酢酸サマリウム、トリフルオロメタンスルホン酸サマリウム、サマリウム錯体などのサマリウム化合物など)の存在下、例えば前記溶媒中で、0～150程度の温度で反応が行われる。

【0025】

ラクトン骨格含有アルコール(I)と反応させる(メタ)アクリル酸またはその反応性誘導体としては、レジスト用樹脂の性能を低下させるハロゲンが反応生成物中に含まれないことを考慮すれば、(メタ)アクリル酸を用いるのが好ましい。

【0026】

本発明では、このようにして得られる反応混合物(反応生成物)を、アミン類を含有する水溶液(アミン類含有水溶液)で洗浄し、次いでイオン交換水または蒸留水で洗浄した後、反応溶媒を炭素数6以上のエステル系溶媒またはケトン系溶媒で置換し、生成物であるラクトン骨格含有(メタ)アクリル酸エステル(II)を該エステル系溶媒またはケトン系溶媒を用いて晶析する。

【0027】

アミン類含有水溶液による洗浄処理により、反応混合物中に含まれる未反応原料[ラクトン骨格含有アルコール(I)、(メタ)アクリル酸またはその反応性誘導体]や触媒、(メタ)アクリル酸由来のオリゴマー、その他の水溶性不純物および鉄、ニッケル、銅などの重金属が効率よく除去される。また、イオン交換水または蒸留水による洗浄処理により、反応器や使用薬剤に極僅かに含まれたナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属やマグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属の不純物を効率よく除去することができ

10

20

30

40

50

る。これらの洗浄操作により、煩雑な吸着などの処理による金属除去の操作を必要とせず、簡便にレジスト用樹脂のモノマーに求められる高純度品を得ることができる。

【0028】

アミン類としては、(メタ)アクリル酸またはその反応性誘導体や触媒、(メタ)アクリル酸由来のオリゴマーなどと反応して水溶性の化合物を与えるアミン類であればよく、例えばアンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどを使用することができる。これらの中でも、操作性を考慮すれば、アンモニア、トリエチルアミンを使用するのが好ましい。アミン類の濃度は、1～25重量%の範囲であるのが好ましく、1～10重量%の範囲であるのがより好ましい。

10

【0029】

洗浄処理の回数は、1回でもよく複数回でもよいが、2回以上が好ましく、2～10回程度がより好ましく、3～8回程度が特に好ましい。洗浄液の使用量は、洗浄処理1回当たり、被洗浄物(反応混合物)100重量部に対して、例えば10～200重量部であるのが好ましく、20～100重量部程度であるのがより好ましい。洗浄処理の温度は、10～60程度であるのが好ましい。洗浄処理する際の温度が高すぎる場合、ラクトン骨格含有(メタ)アクリル酸エステル(II)が重合する恐れがあり、好ましくない。

【0030】

イオン交換水または蒸留水による洗浄処理においては、洗浄処理の回数は、1回でもよく複数回でもよいが、2回以上が好ましく、2～10回程度がより好ましく、3～8回程度が特に好ましい。洗浄液の使用量は、洗浄処理1回当たり、被洗浄物(反応混合物)100重量部に対して、例えば10～200重量部であるのが好ましく、20～100重量部程度であるのがより好ましい。洗浄処理の温度は、10～60程度であるのが好ましい。洗浄処理する際の温度が高すぎる場合、ラクトン骨格含有(メタ)アクリル酸エステル(II)が重合する恐れがあり、好ましくない。

20

反応混合物を洗浄処理後、得られる処理液の水層から(メタ)アクリル酸などの未反応原料を回収して再利用することもできる。

【0031】

本発明では、上記の洗浄処理後の反応混合物において、エステル化反応に使用した溶媒を炭素数6以上のエステル系溶媒またはケトン系溶媒で置換する。炭素数5以下のエステル系溶媒またはケトン系溶媒は、沸点が反応溶媒より低い場合が多く、かかる場合に溶媒置換のために多量に使用する必要があり、効率が非常に悪い。例えば、エステル化反応溶媒としてトルエンを使用し、反応混合物において、該トルエンを酢酸エチル(炭素数4)または酢酸ブチル(炭素数6)と置換する場合には、前者は後者の3倍重量以上の量を必要とする。また、炭素数5以下のエステル系溶媒またはケトン系溶媒は、目的とするラクトン骨格含有(メタ)アクリル酸エステル(II)の溶解度が大きい場合が多く、かかる場合には再結晶後の回収率が低下するという問題がある。エステル系溶媒およびケトン系溶媒は、炭素数6以上であれば特に制限されるものではないが、溶媒置換後の晶析における精製効率、結晶の乾燥効率を考慮すれば、炭素数10までのものを使用するのが好ましい。

40

【0032】

炭素数6以上のエステル系溶媒として、例えば、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸オクチル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸アミル、プロピオン酸イソアミル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸シクロヘキシル、プロピオン酸ベンジル、ブタン酸エチル、ブタン酸プロピル、ブタン酸イソプロピル、ブタン酸ブチル、ブタン酸イソブチル、ブタン酸アミル、ブタン酸イソアミル、ブタン酸ヘキシル、ブタン酸シクロヘキシル、ブタン酸ベンジル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸イソプロピルなどが使用される。また、炭素数6以上のケトン系溶媒として、例えば、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタ

50

ノン、4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、4-オクタノン、シクロオクタノン、アセトフェノン、プロピオフェノンなどが使用される。溶媒置換操作における反応溶媒の留去は、反応溶媒の種類によっても異なるが、例えば、665～13300 Pa (5～100 mmHg) 程度の圧力、10～60 程度の温度で行われる。温度が高過ぎる場合には、ラクトン骨格含有(メタ)アクリル酸エステル(II)が重合する恐れがあり好ましくない。なお、留去した反応溶媒は再利用することができる。

【0033】

晶析溶媒の使用量は、溶媒の種類によっても異なるが、ラクトン骨格含有(メタ)アクリル酸エステル(II) 100重量部に対して、20～1000重量部の範囲であるのが好ましく、25～800重量部の範囲であるのがより好ましく、30～500重量部の範囲であるのが特に好ましい。晶析操作は、例えば30～60 程度の温度から-20～10 程度の温度まで冷却することによって行われる。冷却時間は、0.1～10時間の範囲であるのが好ましく、0.3～8時間の範囲であるのがより好ましい。熟成時間は、0.5～15時間の範囲であるのが好ましく、1～10時間の範囲であるのがより好ましい。

10

【0034】

晶析処理により、(メタ)アクリル酸由来のオリゴマーなどの副生物などを効率よく除去でき、高純度のラクトン骨格含有(メタ)アクリル酸エステル(II)を得ることができる。

【0035】

晶析処理後、得られた結晶を溶媒でリンス(洗浄)することにより、より高純度のラクトン骨格含有(メタ)アクリル酸エステル(II)を取得することができる。リンスは、例えば、前記結晶とリンス溶媒(洗浄溶媒)との混合液を攪拌することにより行う。リンス溶媒としては、例えば、晶析溶媒と同じエステル系溶媒またはケトン系溶媒を使用するのが好ましい。リンス溶媒の使用量は、ラクトン骨格含有(メタ)アクリル酸エステル(II) 100重量部に対して、10～1000重量部の範囲であるのが好ましく、30～400重量部の範囲であるのがより好ましい。リンス温度は、室温程度で差支えないが、-10～10 の範囲であるのが好ましく、0～10 の範囲であるのがより好ましい。

20

【0036】

晶析により得られた結晶またはリンスを施した結晶の乾燥は、ラクトン骨格含有(メタ)アクリル酸エステル(II)の品質および作業効率を損なわない範囲で適宜設定でき、例えば、10～60 程度(好ましくは10～50 程度)の温度で、常圧下または減圧下[例えば、13.3～101000 Pa (0.1～760 mmHg) 程度]で行う。乾燥時間は、0.1～24時間程度であるのが好ましい。乾燥は、窒素などの不活性ガス気流中に行ってもよい。晶析で得られる母液およびリンス処理液から、蒸留または蒸発により溶媒を回収することができ、回収した溶媒は再利用が可能である。

30

【実施例】

【0037】

以下、本発明を実施例に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何ら制限されるものではない。

40

【0038】

実施例 1

攪拌器、蒸留塔および温度計を装着した内容積300 mLの三ツ口フラスコに、2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン20.5 g (133 mmol)、アクリル酸11.54 g (160 mmol)、p-メトキシフェノール0.23 g (1.85 mmol)およびトルエン120 gを仕込み、攪拌した。系内圧力を45.3 kPa (340 Torr)に減圧し、温度を86 に昇温した。蒸留塔内部に少量の空気を吹き込みながら反応系内を攪拌し、反応器内へ硫酸0.79 g (8.05 mmol)を3分を要して滴下した。同温度で8時間保持し、この間、トルエン12

50

0 gおよび水 1.4 gを留去した。また随時、留出量と同量のトルエンを反応系内に添加した。冷却後、窒素雰囲気下、反応系内に 1.6 %アンモニア水 53.5 gおよび酢酸ブチル 150 gを添加し、攪拌することにより、反応混合物を洗浄し、静置した後、有機層を分離した。この有機層をイオン交換水 50 gで洗浄した後、分離した有機層を高速液体クロマトグラフィー（カラム：関東化学株式会社製 Hiber RT 250-4、キャリア溶媒：アセトニトリル/水 = 4/6（容積比）、流量：1 ml/min、検出：240 nm）で分析したところ、2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オンの転化率は93%であり、アクリル酸5-オキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イルの収率は75%であった。

【0039】

上記の有機層を、酢酸ブチルを加えながら減圧下に濃縮し、トルエンを系内から除去して酢酸ブチルとの溶媒置換を行い、アクリル酸5-オキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イルのスラリー液（22重量%酢酸ブチル溶液）95 gを得た。得られたスラリー液を液温が50℃になるまで加熱し、結晶を完全に溶解させた後、放冷し、次いで、氷冷下で2時間攪拌した。析出した結晶を濾別し、氷冷した酢酸ブチル30 gでリンスした。得られた結晶を真空乾燥することにより、白色のアクリル酸5-オキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イル17.6 gを得た。得られたアクリル酸5-オキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イルの純度は99.0%であり、不純物の金属成分である鉄含有量は20 ppbであった。また、晶析収率（晶析後の洗浄工程を含む）は84.4%であった。

【0040】

実施例 2

攪拌器、蒸留塔および温度計を装着した内容積300 mLの三ツ口フラスコに、2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン30.06 g（195 mmol）、メタクリル酸20.14 g（234 mmol）、p-メトキシフェノール0.26 g（2.09 mmol）およびトルエン120 gを仕込み、攪拌した。系内圧力を58.7 kPa（440 Torr）に減圧し、温度を95℃に昇温した。蒸留塔内部に少量の空気を吹き込みながら反応系内を攪拌し、反応器内へ硫酸1.15 g（11.7 mmol）を3分を要して滴下した。同温度で11時間保持し、この間、トルエン120 gおよび水2.1 gを留去した。また随時、留出量と同量のトルエンを反応系内に添加した。冷却後、窒素雰囲気下、反応系内に 2.9 %アンモニア水 56.5 gおよび酢酸ブチル 150 gを添加し、攪拌することにより、反応混合物を洗浄し、静置した後、有機層を分離した。この有機層をイオン交換水 50 gで洗浄した後、分離した有機層を高速液体クロマトグラフィー（前記のとおり）で分析したところ、2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オンの転化率は90%であり、メタクリル酸5-オキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イルの収率は83%であった。

【0041】

上記の有機層を、酢酸ブチルを加えながら減圧下に濃縮し、トルエンを系内から除去して酢酸ブチルとの溶媒置換を行い、メタクリル酸5-オキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イルのスラリー液（22重量%酢酸ブチル溶液）163 gを得た。得られたスラリー液を液温が60℃になるまで加熱し、結晶を完全に溶解させた後、放冷し、次いで、氷冷下で2時間攪拌した。析出した結晶を濾別し、氷冷した酢酸ブチル15 gでリンスした。得られた結晶を真空乾燥することにより、白色のメタクリル酸5-オキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イル31.0 gを得た。得られたメタクリル酸5-オキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イルの純度は99.0%であり、不純物の金属成分である鉄含有量は20 ppbであった。また、晶析収率（晶析後の洗浄工程を含む）は86.2%であった。

10

20

30

40

50

【0042】

比較例 1

攪拌器、蒸留塔および温度計を装着した内容積 300 mL の三ツ口フラスコに、2 - ヒドロキシ - 4 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 5 - オン 30 . 0 g (195 mmol)、メタクリル酸 20 . 14 g (234 mmol)、p - メトキシフェノール 0 . 26 g (2 . 09 mmol) およびトルエン 120 g を仕込み、攪拌した。系内圧力を 58 . 7 kPa (440 Torr) に減圧し、温度を 95 に昇温した。蒸留塔内部に少量の空気を吹き込みながら反応系内を攪拌し、反応器内へ硫酸 1 . 15 g (11 . 7 mmol) を 3 分を要して滴下した。同温度で 11 時間保持し、この間、トルエン 120 g および水 2 . 1 g を留去した。また随時、留出量と同量のトルエンを反応系内に添加した。冷却後、窒素雰囲気下、反応系内に 2 . 9 % アンモニア水 56 . 5 g および酢酸エチル 150 g を添加し、攪拌することにより、反応混合物を洗浄し、静置した後、有機層を分離した。この有機層をイオン交換水 50 g で洗浄した後、分離した有機層を高速液体クロマトグラフィー (前記のとおり) で分析したところ、2 - ヒドロキシ - 4 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 5 - オンの転化率は 90 % であり、メタクリル酸 5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イルの収率は 83 % であった。

10

【0043】

上記の有機層を減圧下に濃縮し、メタクリル酸 5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イルの粗結晶 33 . 4 g を得た。内容積 300 mL の三ツ口フラスコに、得られた粗結晶および酢酸エチル 127 g を仕込み、よく攪拌して液温が 60 になるまで加熱した。結晶を完全に溶解させた後、放冷し、次いで、氷冷下で 2 時間攪拌した。析出した結晶を濾別し、氷冷した酢酸エチル 15 g でリンスした。得られた結晶を真空乾燥することにより、白色のメタクリル酸 5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イル 22 . 7 g を得た。得られたメタクリル酸 5 - オキソ - 4 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{3,7}] ノナン - 2 - イルの純度は 99 . 0 % であり、不純物の金属成分である鉄含有量は 20 ppb であった。また、晶析収率 (晶析後の洗浄工程を含む) は 63 . 2 % であった。

20

【産業上の利用可能性】

【0044】

本発明により製造される不純物含量の少ない高品質のラクトン骨格含有 (メタ) アクリル酸エステル (II) は、レジスト用樹脂の原料モノマーとして有用である。

30

【手続補正書】

【提出日】平成16年3月11日 (2004.3.11)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

ラクトン骨格を有する (メタ) アクリレート類をレジスト用樹脂のモノマー原料として用いる際には、レジストとしての性能を十分に発揮させるため、色相に優れ、かつ不純物含量の少ない高純度品が求められる。しかし、n - ヘキサンで洗浄する方法 (1) およびトルエンなどの芳香族炭化水素とジイソプロピルエーテルなどのエーテルとの混合溶媒から晶析する方法 (2) では、n - ヘキサン、トルエンなどの炭化水素がラクトン骨格を有する (メタ) アクリレート類のみならず不純物に対しても貧溶媒であるため、ラクトン骨格を有する (メタ) アクリレート類が (メタ) アクリル酸由来のオリゴマーを結晶中に取り込み易く、高品質のラクトン骨格を有する (メタ) アクリレート類を効率よく得ることはできない。また、方法 (2) では、レジスト用モノマーに要求される高品質を達成するために、吸着材による吸着処理工程が必須とされており、かかる方法は大量合成時におけ

る操作性が非常に煩雑となり、工業的製法には不利である。