

(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
2013年10月3日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/146861 A1

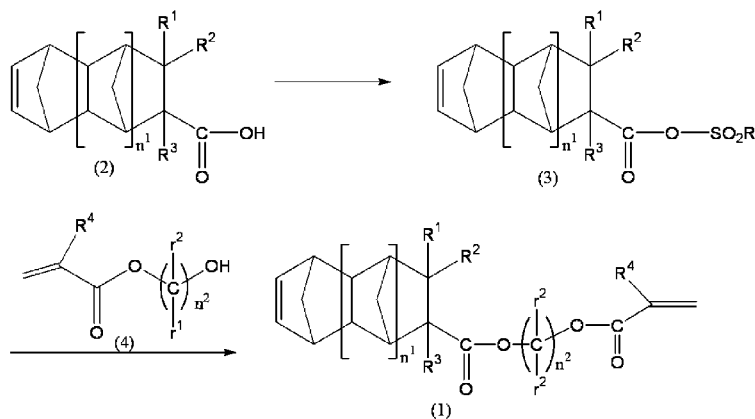
- (51) 国際特許分類:
C07C 67/08 (2006.01) C07C 69/753 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/058956
- (22) 国際出願日: 2013年3月27日(27.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-076198 2012年3月29日(29.03.2012) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 稲田 啓太(INADA Keita); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大石 治仁(OHISHI Haruhito); 〒1010047 東京都千代田区内神田2丁目5番3号 児谷ビル1階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, 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 MANUFACTURING ALICYCLIC MONOOLEFIN CARBOXYLIC ACID (METH)ACRYLOYLOXYALKYL ESTER

(54) 発明の名称: 脂環式モノオレフィンカルボン酸 (メタ) アクリロイルオキシアルキルエステルの製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a method for manufacturing an alicyclic monoolefin carboxylic acid (meth)acryloyl alkyl ester (1), including (I) a step for obtaining a reaction mixture containing a mixture of acid anhydrides expressed by formula (3) by adding an alkyl sulfonyl halide and a first tertiary amine to an organic solvent solution of an alicyclic monoolefin carboxylic acid expressed by formula (2) and stirring the entire solution, and (II) a step for adding hydroxyalkyl (meth)acrylate expressed by formula (4) and a second tertiary amine to the reaction mixture obtained in step (I) and stirring the entire solution. (In the formulas, n¹ represents 1 or 2; R¹ through R³ represents a hydrogen atom, or a hydrocarbon group with 1 to 10 carbon atoms, or the like; n² represents an integer from 1 to 12; R⁴ represents a hydrogen atom or a methyl group; and r¹ and r² represent a hydrogen atom or the like.) The present invention provides an industrially advantageous method for the high-yield manufacture of an alicyclic monoolefin carboxylic acid (meth)acryloyloxyalkyl ester (1) that can be used as a monomer constituting resin materials for electronic equipment and the like.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/146861 A1



本願発明は、式(2)で示される脂環式モノオレフィンカルボン酸の有機溶媒溶液に、第1の3級アミン及びアルキルスルホニルハライドを添加して、全容を攪拌することにより、式(3)で示される混合酸無水物を含む反応混合物を得る工程(I)、及び、得られた反応混合物に、第2の3級アミン及び式(4)で示される(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルを添加して、全容を攪拌する工程(II)を有する、脂環式モノオレフィンカルボン酸(メタ)アクリロイルアルキルエステル(1)の製造方法である(式中、 n^1 は1又は2を、 $R^1 \sim R^3$ は水素原子又は炭素数1~10の炭化水素基等を、 n^2 は1~12の整数を、 R^4 は水素原子又はメチル基を、 r^1 、 r^2 は、水素原子等を表す。)。本願発明によれば、電子機器などの樹脂材料を構成するモノマーとして有用な、脂環式モノオレフィンカルボン酸(メタ)アクリロイルオキシアルキルエステル(1)を、高収率で、工業的に有利に製造する方法が提供される。

明 細 書

発明の名称：

脂環式モノオレフィンカルボン酸（メタ）アクリロイルオキシアルキルエステル
の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、脂環式モノオレフィンカルボン酸（メタ）アクリロイルオキシアルキルエステルを、高収率で、工業的に有利に製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 近年の電子機器の小型化や通信の高速化に伴い、電子回路基板にも小型化、多機能化が求められている。

小型で多機能な電子回路基板を得るには、基板材料として、比誘電率の大きい誘電体材料を用いることが必要である。誘電体材料中を伝播する電磁波の波長は、該誘電体材料の比誘電率が大きいほど短くなるので、比誘電率の大きい誘電体材料を用いることで回路基板や電子部品の小型化が可能となる。

また、回路基板に高誘電率の材料を用いることで、該基板にコンデンサ機能を持たせることも提案されている。さらに、このような回路基板は高周波領域で用いられることが多く、優れた高周波特性が必要なため、基板に用いられる材料には高誘電率のみならず低誘電損失であることが求められる。

[0003] 本発明者は、このような要望に応えるべく鋭意研究した結果、後述する式（1）で表される脂環式モノオレフィンカルボン酸（メタ）アクリロイルオキシアルキルエステルを含む樹脂組成物は、ハンダリフロー工程やスパッタリング工程で変形やクラックが生じにくく、金属やシリコンウエハ等の他の材料との密着性に優れ、ピール強度、耐熱性にも優れる、電子機器等の樹脂材料として有用であることを見出した（特許文献1）。

[0004] ところで、この文献においては、脂環式モノオレフィンカルボン酸と重合性基を有するアルコールとを、カルボジイミドを縮合剤として用いて反応さ

せ、目的とするエステル化合物を製造している。

しかしながら、この製造方法は、反応液の後処理時において水を大量に使用するものであるため、工業的に適したものとはいえなかった。

[0005] 本発明に関連して、特許文献2には、ヒドロキシル化合物とカルボン酸化合物とを、特定の塩化スルホニル化合物、芳香族有機塩基（第1の塩基性化合物）、及び他の塩基性化合物（第2の塩基性化合物）の存在下で反応させる、カルボン酸エステル化合物の製造方法が開示されている。

しかし、この文献記載の方法では、塩基が2種類必要であることに加え、副生成物が生成し、その除去が困難であることから、工業的に優れた方法とはいえなかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2011-74293号公報

特許文献2：特開2009-62296号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記した実情に鑑みてなされたものであり、電子機器などの樹脂材料を構成するモノマーとして有用な、脂環式モノオレフィンカルボン酸（メタ）アクリロイルオキシアルキルエステルを、高収率で、工業的に有利に製造する方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

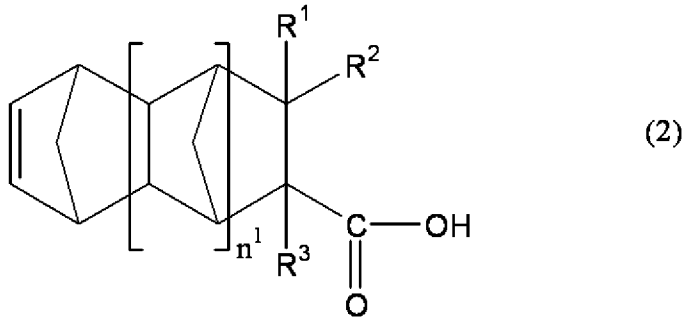
[0008] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、有機溶媒中、第1の3級アミン存在下、脂環式モノオレフィンカルボン酸とアルキルスルホニルハライドとを反応させて混合酸無水物を含む反応液を得た後、得られた反応液に、さらに第2の3級アミンおよび（メタ）アクリル酸n-ヒドロキシアルキルを添加して反応を行うことにより、高純度の脂環式モノオレフィンカルボン酸（メタ）アクリロイルアルキルエステルを高収率で得ることができ

きることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] かくして本発明によれば、下記(1)～(3)の脂環式モノオレフィンカルボン酸(メタ)アクリロイルアルキルエステルの製造方法が提供される。

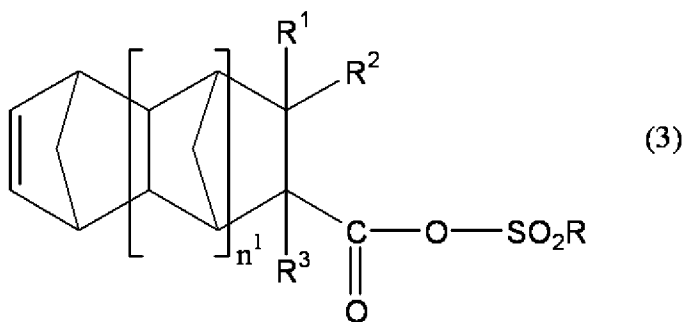
(1) 下記式(2)

[0010] [化1]



[0011] (式中、 n^1 は1又は2を示し、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基を表す。)で示される脂環式モノオレフィンカルボン酸の有機溶媒溶液に、第1の3級アミン及び式： RSO_2X (式中、 R は炭素数1～20のアルキル基を表し、 X はハロゲン原子を表す。)で示されるアルキルスルホニルハライドを添加して、全容を攪拌することにより、式(3)

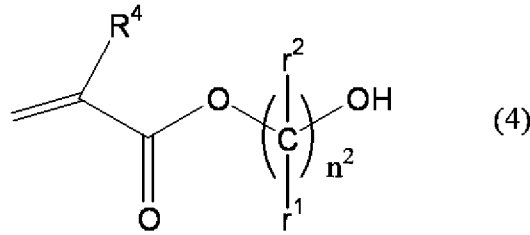
[0012] [化2]



[0013] (式中、 n^1 、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R は前記と同じ意味を表す。)で示される混合酸無水物を含む反応混合物を得る工程(1)、及び、前記工程(1)で得られた反応混合物に、第2の3級アミン及び下記式(4)

[0014]

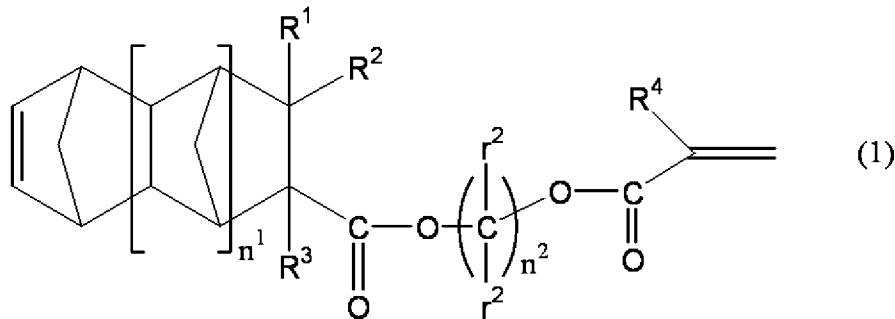
[化3]



[0015] (式中、 n^2 は1～12の整数を表し、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 r^1 、 r^2 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。)

で示される(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルを添加して、全容を攪拌する工程(11)を有することを特徴とする、下記式(1)

[0016] [化4]



[0017] (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 n^1 、 n^2 、 r^1 及び r^2 は前記と同じ意味を表す。)で示される脂環式モノオレフィンカルボン酸(メタ)アクリロイルアルキルエステルの製造方法。

[0018] (2) 前記有機溶媒として、炭素数2～6の脂肪族カルボン酸の炭素数1～10のアルキルエステルを用いることを特徴とする(1)に記載の脂環式モノオレフィンカルボン酸(メタ)アクリロイルアルキルエステルの製造方法。

[0019] (3) 前記第1及び第2の3級アミンとして、式： $R^a R^b R^c N$ (R^a 、 R^b 、 R^c はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基を表す。)を用いることを特徴とする(1)に記載の脂環式モノオレフィンカルボン酸(メタ)アクリロイルアルキルエステルの製造方法。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、電子機器等の樹脂材料を構成するモノマーとして有用な前記式（１）で表されるエステル化合物を、高純度かつ高収率で得ることができる。

本発明の製造方法は、反応液の後処理時において水を大量に使用する必要がないものであり、経済的、環境保護的観点からも、工業的製造方法として有用である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル」は、アクリル又はメタクリルを意味し、「（メタ）アクリロイルオキシ基」は、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を意味するものとする。

[0022] 本発明の式（１）で表される脂環式モノオレフィンカルボン酸（メタ）アクリロイルアルキルエステル（以下、「エステル化合物（１）」ということがある。）の製造方法は、次の２工程を有することを特徴とする。

工程（１）：前記式（２）で示される脂環式モノオレフィンカルボン酸（以下、「カルボン酸化合物（２）」ということがある。）の有機溶媒溶液に、第１の３級アミン及び式： $R SO_2 X$ で示されるアルキルスルホニルハライドを添加して、全容を攪拌することにより、前記式（３）で示される混合酸無水物（以下、「酸無水物（３）」ということがある。）を含む反応混合物を得る工程

工程（１１）：前記工程（１）で得られた反応混合物に、第２の３級アミン及び前記式（４）で示される（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル（以下、「ヒドロキシ（メタ）アクリレート（４）」ということがある。）を添加して、全容を攪拌する工程

[0023] 〈工程（１）〉

工程（１）は、カルボン酸化合物（２）の有機溶媒溶液に、第１の３級アミン及びアルキルスルホニルハライドを添加して、全容を攪拌することによ

り、混合酸無水物（3）を含む反応混合物を得る工程である。

[0024] 工程（1）に用いるカルボン酸化合物（2）において、式（2）中、 n^1 は1又は2を示し、入手容易性の観点から、1が好ましい。

R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基を表す。

置換基を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基の炭素数1～10の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 n -プロピル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基の炭素数1～10のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3～10のシクロアルキル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

[0025] 置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基の置換基としては、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基；等が挙げられる。

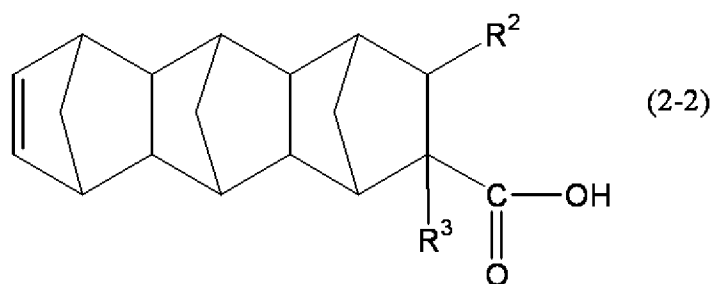
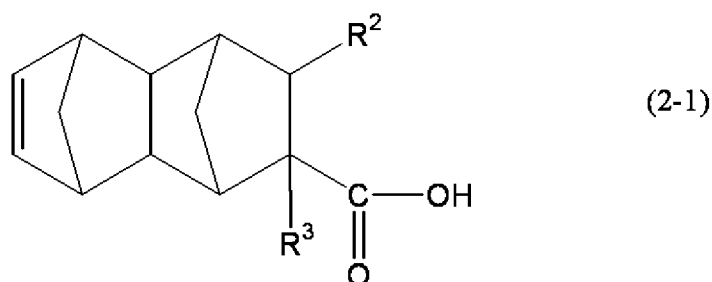
置換基を有していてもよい炭素数3～10のシクロアルキル基の置換基としては、メチル基、エチル基等のアルキル基；フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基；等が挙げられる。

置換基を有していてもよいアリール基の置換基としては、メチル基、エチル基等のアルキル基；フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基；ニトロ基；シアノ基等が挙げられる。

[0026] これらの中でも、溶媒への溶解性が良好である観点から、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、 R^1 及び R^2 が水素原子、 R^3 が水素原子又は炭素数1～6のアルキル基であることがさらに好ましく、 R^1 、 R^2 及び R^3 のすべてが水素原子であることが特に好ましい。

[0027] カルボン酸化合物（２）の好ましい具体例としては、下記（２－１）、（２－２）で示される化合物が挙げられる。

[0028] [化5]



[0029] (式中、 R^2 、 R^3 は前記と同じ意味を表す。)

カルボン酸化合物（２）のより好ましい具体例としては、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカ-8-エン-3-カルボン酸、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカ-8-エン-4-メチル-3-カルボン酸、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカ-8-エン-4-n-プロピル-3-カルボン酸、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカ-8-エン-3-メチル-3-カルボン酸、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカ-8-エン-4-イソプロピル-3-メチル-3-カルボン酸、4,10-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカ-8-エン-3-カルボン酸等が挙げられる。

[0030] 本発明に用いる、式： RSO_2X で表されるアルキルスルホニルハライドにおいて、前記式中、 R は炭素数1～20のアルキル基を表し、 X はハロゲン原子を表す。

R の炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル

基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等が挙げられる。

Xのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、塩素原子が好ましい。

[0031] これらの中でも、目的とする化合物が収率よく得られ、及び後処理操作における水の使用量が少なく操作が容易である等の観点から、メチルスルホニルクロリド、エチルスルホニルクロリド、n-プロピルスルホニルクロリド、イソプロピルスルホニルクロリド、n-ブチルスルホニルクロリド、tert-ブチルスルホニルクロリド、n-ペンチルスルホニルクロリド、n-ヘキシルスルホニルクロリド等の、炭素数1~6のアルキルスルホニルクロリドが好ましく、メチルスルホニルクロリドが特に好ましい。

[0032] 本発明において、アルキルスルホニルハライドの使用量は、前記カルボン酸化合物(2) 1モルに対し、1~5モル当量であるのが好ましく、1~1.5モル当量であるのがより好ましい。

[0033] 本発明に用いる第1の3級アミンとしては、芳香族3級アミン、脂環式3級アミン、脂肪族3級アミン等が挙げられる。

芳香族3級アミンとしては、ピリジン、ピコリン(α 、 β 、 γ)、ルチジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ジフェニルメチルアミン等が挙げられる。

脂環式3級アミンとしては、ヘキサメチレンテトラミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデ-7-セン(DBU)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-メチルピロリジン、N-エチルピロリジン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等が挙げられる。

脂肪族3級アミンとしては、式： $R^aR^bR^cN$ (式中、 R^a 、 R^b 、 R^c はそ

れぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基を表す。)で表される化合物、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられる。

前記R^a、R^b、R^cの置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等の炭素数1～20のアルキル基；ヒドロキシエチル基、ベンジル基等の、置換基を有する炭素数1～20のアルキル基；が挙げられる。

これらは一種単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0034] これらの中でも、本発明においては、取り扱い性、及び収率よく目的物が得られる観点から、第1の3級アミンとして、式：R^aR^bR^cNで表される化合物を用いるのが好ましい。

[0035] 前記式：R^aR^bR^cNで表される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、トリn-プロピルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリn-ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリアミルアミン、ジエチル-n-ブチルアミン、メチルジ-n-ブチルアミン、メチルエチル-n-ブチルアミン、ドデシルジメチルアミン等が挙げられる。

これらの中でも、目的とする化合物が収率よく得られることや、後処理操作における水の使用量が少なく操作が容易であること、製造コストが低廉であること等の観点から、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が好ましく、トリエチルアミンが特に好ましい。

[0036] 第1の3級アミンの使用量は、カルボン酸化合物(2) 1モルに対し、1～5モル当量であるのが好ましく、1～1.5モル当量であるのがより好ましい。

[0037] 反応は有機溶媒中で行う。用いる有機溶媒としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素

系溶媒；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリド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；等が挙げられる。これらの溶媒は一種単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

[0038] これらの中でも、本発明においては、目的とする化合物が収率よく得られることや、後処理操作における水の使用量が少なく操作が容易であること、製造コストが低廉であること等の観点から、水と相分離する溶媒（水と非混和性の溶媒）が好ましく、エステル系溶媒がより好ましく、炭素数2～6の脂肪族カルボン酸の炭素数1～10のアルキルエステルがさらに好ましく、酢酸エチルが特に好ましい。

[0039] 有機溶媒の使用量は、特に制限されないが、前記カルボン酸化合物（2）に対して、通常1～30質量倍、好ましくは2～10質量倍である。

[0040] 工程（1）においては、カルボン酸化合物（2）の有機溶媒溶液に添加する、第1の3級アミンとアルキルスルホニルハライドの添加順序は特に限定されず、カルボン酸化合物（2）の有機溶媒溶液中に、アルキルスルホニルハライドを添加した後に、第1の3級アミンを添加しても、第1の3級アミンを添加した後に、アルキルスルホニルハライドを添加してもよい。収率よく目的物が得られることから、アルキルスルホニルハライドを添加した後に、第1の3級アミンを添加するのが好ましい。

[0041] アルキルスルホニルハライド及び第1の3級アミンは、反応液の温度が上昇して副反応が進行するのを防止する観点から、反応液を冷却しながら、攪拌下で少量ずつ添加するのが好ましい。

反応温度は、通常-20℃～+50℃、好ましくは0℃～30℃である。

反応時間は、反応規模にもよるが、通常、0.5～24時間、好ましくは0.5から数時間である。

[0042] 工程（１）により、前記式（３）で表される混合酸無水物を含む反応液が得られる。

反応の終了は、ガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー等により確認することができる。

[0043] 工程（１）の反応終了後、得られた反応液から混合酸無水物を単離した後、工程（１１）の反応に供してもよいし、工程（１）の反応により得られた反応液をそのまま次の工程（１１）の反応に供しても良い。本発明においては、工程（１）の反応により得られた反応液をそのまま次の工程（１１）の反応に供することが好ましい。

[0044] 〈工程（１１）〉

工程（１１）は、工程（１）で得られた反応混合物に、第２の３級アミンと、ヒドロキシ（メタ）アクリレート（４）を添加して、全容を攪拌する工程である。すなわち、工程（１１）は、第２の３級アミンの存在下、工程（１）で得られた混合酸無水物とヒドロキシ（メタ）アクリレート（４）とを反応させることにより、目的とするエステル化合物（１）を得る反応を行うものである。

[0045] 用いるヒドロキシ（メタ）アクリレート（４）において、式（４）中、 n^2 は１～１２の整数を示す。なかでも、製造するエステル化合物（１）をモノマーとして用いて、ガラス転移点が高い重合体を得られる観点から、 n^2 は１～６の整数が好ましく、１～４の整数がより好ましく、２が特に好ましい。

R^4 は水素原子又はメチル基を示す。

r^1 、 r^2 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～６のアルキル基を表す。炭素数１～６のアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 n -プロピル基、 t -ブチル基、 n -ブチル基、 n -ヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、 r^1 、 r^2 はともに水素原子であるのが好ましい。

n^2 が２以上のとき、 $-C(r^1)(r^2)-$ で表される基同士は、同一でも相異なってもよい。

- [0046] ヒドロキシ（メタ）アクリレート（４）の具体例としては、アクリル酸ヒドロキシメチル、メタクリル酸ヒドロキシメチル、アクリル酸２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル、アクリル酸３－ヒドロキシｎ－プロピル、メタアクリル酸３－ヒドロキシｎ－プロピル、アクリル酸１－ヒドロキシエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル、アクリル酸１－ヒドロキシイソプロピル、メタアクリル酸１－ヒドロキシイソプロピル等が挙げられる。
- [0047] ヒドロキシ（メタ）アクリレート（４）の使用量は、前記カルボン酸化合物（２） １モルに対し、通常、１～３モル当量であるのが好ましく、１～１．５モル当量であるのがより好ましい。
- [0048] 工程（１１）で用いる第２の３級アミンとしては、特に制約はないが、前記第１の３級アミンとして例示したものと同様のものが挙げられる。第２の３級アミンは第１の３級アミンと同じものであっても、異なるものであってもよいが、低コストで収率よく目的物が得られることから、同じものであることが好ましく、共にトリエチルアミンであるのが特に好ましい。
- [0049] 第２の３級アミンの使用量は、前記カルボン酸化合物（２） １モルに対し１～５モル当量であるのが好ましく、１～１．５モル当量であるのがより好ましい。
- [0050] 工程（１１）においては、第２の３級アミンとヒドロキシ（メタ）アクリレート（４）の添加順序は特に限定されず、工程（１）で得られた反応混合物に、ヒドロキシ（メタ）アクリレート（４）を添加した後に、第２の３級アミンを添加しても、第２の３級アミンを添加した後に、ヒドロキシ（メタ）アクリレート（４）を添加してもよい。収率よく目的物が得られることから、第２の３級アミンを添加した後に、ヒドロキシ（メタ）アクリレート（４）を添加するのが好ましい。
- [0051] 第２の３級アミン及びヒドロキシ（メタ）アクリレート（４）の添加は、反応液の温度が上昇して副反応が進行するのを防止する観点から、反応液を冷却しながら、攪拌下で少量ずつ添加するのが好ましい。

反応温度は、通常、 -10°C ～ $+30^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは -5°C ～ $+20^{\circ}\text{C}$ である。

反応時間は、反応規模にもよるが、通常、0.5～24時間、好ましくは0.5時間から数時間である。

[0052] 反応の終了は、ガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー等により確認することができる。

[0053] 反応終了後は、有機合成化学における通常の後処理操作により、反応混合物から目的とするエステル化合物(1)を単離することができる。例えば、工程(11)で得られた反応混合物に酸を加えて中和した後分液し、有機層を分取した後、得られた有機層にアルカリ水溶液を加えて攪拌した後分液し、有機層を分取した後、得られた有機層を飽和食塩水で洗浄する。次いで、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、硫酸ナトリウムを除去し、溶媒を減圧留去した後、精製する方法が挙げられる。

精製方法としては、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、蒸留等が挙げられるが、これに限定されない。

[0054] 本発明の製造方法によれば、収率70%以上、好ましくは80%以上で、純度99%以上の目的物を簡便に得ることができる。

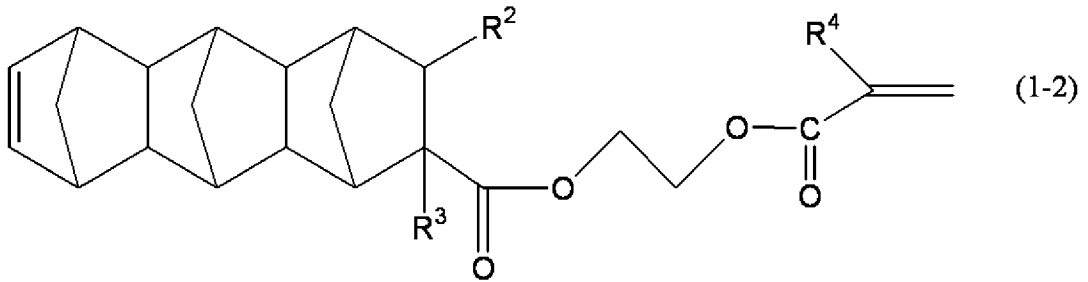
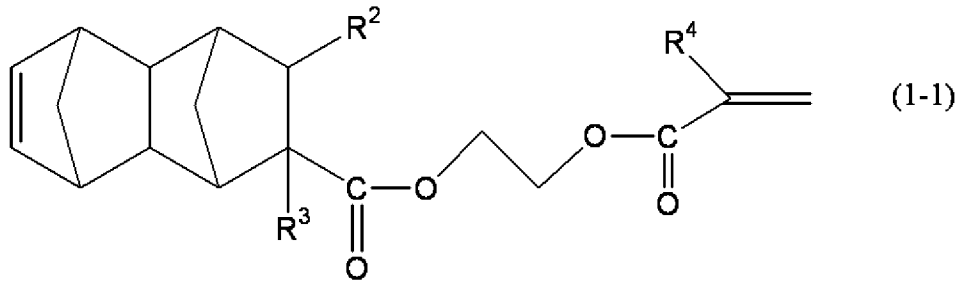
また、本発明の製造方法は、水を大量に必要とせず後処理操作が簡便で、かつ、副生成物がほとんど生成しないため、コスト的にも操作的にも、工業的生産方法として適している。

目的物の純度は、ガスクロマトグラフィー等により確認することができる。

[0055] 得られるエステル化合物(1)の好ましい具体例としては、下記(1-1)、(1-2)で示される化合物が挙げられる。

[0056]

[化6]



[0057] (式中、 $R^2 \sim R^4$ は前記と同じ意味を表す。)

エステル化合物(1)のより好ましい具体例としては、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカー-8-エン-3-カルボン酸(アクリロイルオキシ)メチルエステル、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカー-8-エン-3-カルボン酸(メタクリロイルオキシ)メチルエステル、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカー-8-エン-3-カルボン酸2-(アクリロイルオキシ)エチルエステル、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカー-8-エン-3-カルボン酸2-(メタクリロイルオキシ)エチルエステル、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカー-8-エン-3-カルボン酸2-(アクリロイルオキシ)イソプロピルエステル、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカー-8-エン-3-カルボン酸2-(メタクリロイルオキシ)イソプロピルエステル、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカー-8-エン-3-メチル-3-カルボン酸(アクリロイルオキシ)メチルエステル、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカー-8-エン-4-メチル-3-カルボン酸(メタクリロイルオキシ)メチルエステル等が挙げられる。

[0058] 得られるエステル化合物(1)は、ノルボルネン構造を有しており、メタ

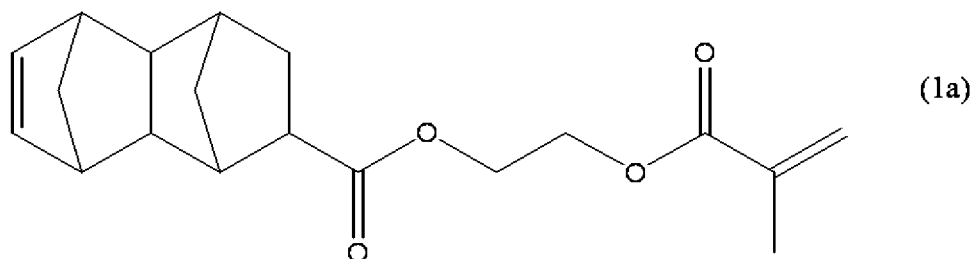
セシス開環重合反応においてモノマーとして機能し得る。かかるエステル化合物は、電子機器等の樹脂材料を構成するモノマーとして好適に用いられる。

実施例

[0059] 以下、実施例及び比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0060] (実施例1) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカー8-エン-3-カルボン酸2-(メタクリロイルオキシ)エチルエステル(エステル化合物(1a))の合成

[0061] [化7]



[0062] テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカー8-エン-3-カルボン酸25.0g (0.12モル)の酢酸エチル190g溶液中に、氷冷下で、メタンスルホニルクロリド16g (0.14モル)を徐々に添加した後、トリエチルアミン15g (0.15モル)をゆっくりと添加し、全容を室温(23℃)で1時間攪拌した。

この時点で、薄層クロマトグラフィーにより、原料の消失と、混合酸無水物の生成を確認した。

[0063] 次いで、反応混合物を攪拌しながら、5~10℃で、トリエチルアミン15g (0.15モル)を徐々に添加した後、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル18g (0.14モル)を徐々に添加し、全容を同温度で2時間攪拌した。

反応終了後、反応液に1.0N塩酸100gを加えて攪拌した後、分液し、有機層を分取した。得られた有機層をガスクロマトグラフィー分析したと

ころ、生成物中の副生成物の割合は、1%未満であった。

[0064] 前記有機層に、0.1 N水酸化ナトリウム水溶液100 gを加えて室温にて0.5時間攪拌した後分液した。有機層を分取し、得られた有機層を5%食塩水100 gで2度洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。ろ液から有機溶媒を減圧除去し、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（n-ヘキサン：テトラヒドロフラン=50：1（容積比））にて精製することにより、目的とするエステル化合物（1a）を、無色液体として31 g（0.1モル）得た（収率80%）。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、純度は99%であった。

目的物の構造は、¹H-NMRにより確認した。

[0065]（比較例1）

窒素気流下、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカー8-エン-3-カルボン酸25 g（0.12モル）、1-エチル-3-（3-ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド塩酸塩 29 g（0.15モル）、4-（ジメチルアミノ）ピリジン 2 g（0.02モル）、及び、N,N-ジメチルホルムアミド125 gを混合し、室温にて30分間攪拌した後、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル24 g（0.19モル）を加え、さらに同温度で9時間攪拌した。

[0066] 反応終了後、得られた反応混合物を水に投入し、酢酸エチル650ミリリットルで抽出した。酢酸エチル層を水で2回（2250 mL、650 mL）洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。ろ液から酢酸エチルを減圧除去して、淡黄色液体を得た。この淡黄色液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー〔n-ヘキサン：酢酸エチル=90：10（体積比）〕により精製して、目的とするエステル化合物（1a）を、無色液体として36 g（0.11モル）得た（収率93%）。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、純度は99%であった。

[0067]（比較例2）

テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカー8-エン-3-カ

ルボン酸 25 g (0.12 モル) の酢酸エチル 190 g 溶液中に、氷冷下で、パラトルエンスルホニルクロリド 26 g (0.14 モル) を徐々に添加した後、トリエチルアミン 15 g (0.15 モル) を徐々に添加し、室温 (23°C) で 1 時間攪拌した。

次いで、反応混合物に、5~10°C で、攪拌下、トリエチルアミン 15 g (0.135 モル) を徐々に添加し、その後、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 18 g (0.135 モル) を徐々に添加し、全容を 5~10°C で 2 時間攪拌した。

反応混合物に、1.0 N 塩酸 100 g を加えて攪拌後、分液し、有機層を分取した。

得られた有機層をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、生成物中の副生成物の割合は、2~4% であった。副生成物を ¹H-NMR により同定したところ、パラトルエンスルホン酸メタクリル酸エチルエステルであった

[0068] 前記有機層に、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 100 g を加え、室温で 0.5 時間攪拌した後分液した。有機層を分取し、得られた有機層を 5% 食塩水 100 g で 2 度洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。ろ液から有機溶媒を減圧除去して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン:テトラヒドロフラン=50:1 (容積比)) にて精製したところ、目的とするエステル化合物 (1a) を無色液体として 28 g (0.1 モル) 得た (収率 73%)。純度は 99% であった (ガスクロマトグラフィーによる。)

[0069] 実施例 1 では、副生成物がほとんど生成することなく、高純度の目的物が収率よく得られた。

比較例 1 においても高純度の目的物が収率よく得られるが、この方法は水を大量に必要とするため、大きい反応釜が必要となり、後処理が煩雑で、工業的生産方法として適しているとはいえない。

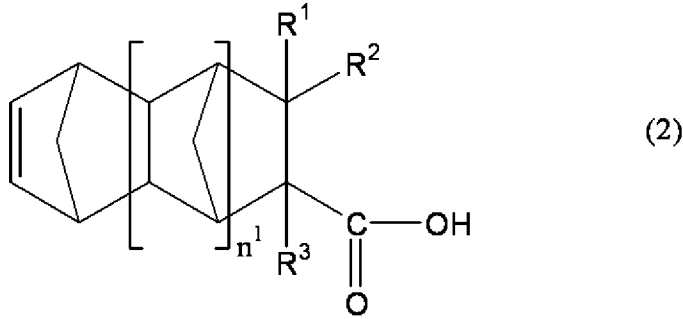
比較例 2 では、スルホン酸エステルが副生する。このものは、シリカゲル

カラムクロマトグラフィーでの除去は可能であるが、沸点が目的物の沸点と近いため、蒸留での除去が困難である。比較例 2 の方法は、工業的生産方法として適しているとはいえない。

請求の範囲

[請求項1] 下記式(2)

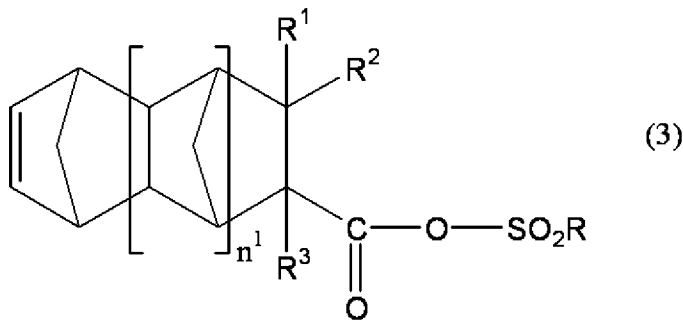
[化1]



(式中、 n^1 は1又は2を示し、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基を表す。)

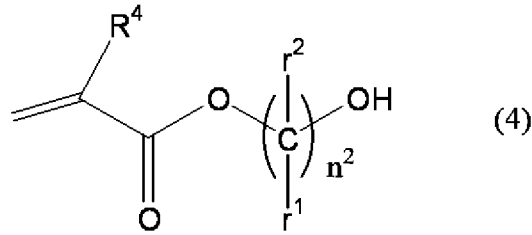
で示される脂環式モノオレフィンカルボン酸の有機溶媒溶液に、第1の3級アミン及び式： RSO_2X (式中、 R は炭素数1～20のアルキル基を表し、 X はハロゲン原子を表す。)で示されるアルキルスルホンイルハライドを添加して、全容を攪拌することにより、式(3)

[化2]



(式中、 n^1 、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R は前記と同じ意味を表す。)で示される混合酸無水物を含む反応混合物を得る工程(1)、及び、前記工程(1)で得られた反応混合物に、第2の3級アミン及び下記式(4)

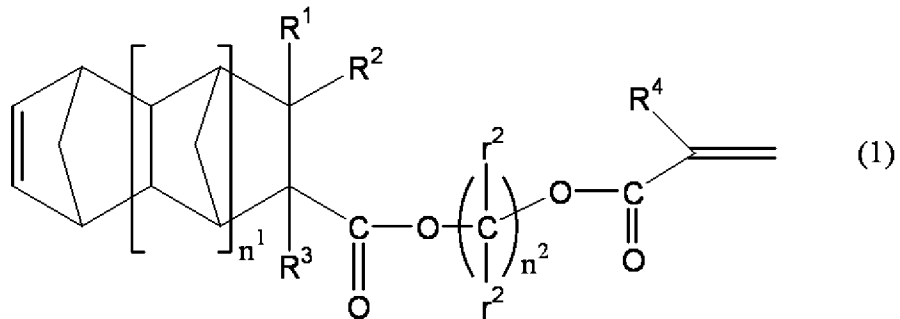
[化3]



(式中、 n^2 は1～12の整数を表し、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 r^1 、 r^2 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。)

で示される(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルを添加して、全容を攪拌する工程(11)を有することを特徴とする、下記式(1)

[化4]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 n^1 、 n^2 、 r^1 及び r^2 は前記と同じ意味を表す。)

で示される脂環式モノオレフィンカルボン酸(メタ)アクリロイルアルキルエステルの製造方法。

[請求項2]

前記有機溶媒として、炭素数2～6の脂肪族カルボン酸の炭素数1～10のアルキルエステルを用いることを特徴とする請求項1に記載の脂環式モノオレフィンカルボン酸(メタ)アクリロイルアルキルエステルの製造方法。

[請求項3]

前記第1及び第2の3級アミンとして、式： $R^aR^bR^cN$ (R^a 、 R^b 、 R^c はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基を表す。)で表されるトリアルキルアミンを用い

ることを特徴とする請求項 1 に記載の脂環式モノオレフィンカルボン酸（メタ）アクリロイルアルキルエステルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C67/08 (2006.01) i, C07C69/753 (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)

C07C67/08, C07C69/753

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

CAplus/REGISTRY/CASREACT (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 2011-74293 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), claims; examples (Family: none)	1-3
A	JP 2009-299005 A (Fujifilm Corp.), 24 December 2009 (24.12.2009), paragraphs [0041], [0140] & US 2009/0131577 A1 & EP 2058375 A2	1-3

 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
12 June, 2013 (12.06.13)Date of mailing of the international search report
25 June, 2013 (25.06.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07C67/08(2006.01)i, C07C69/753(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. C07C67/08, C07C69/753

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 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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/CASREACT (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 2011-74293 A (日本ゼオン株式会社) 2011.04.14, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2009-299005 A (富士フイルム株式会社) 2009.12.24, 段落【0041】、【0140】 & US 2009/0131577 A1 & EP 2058375 A2	1-3

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 12.06.2013	国際調査報告の発送日 25.06.2013
--------------------------	--------------------------

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) 品川 陽子	4H	3554
	電話番号 03-3581-1101 内線 3443		