



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월15일  
(11) 등록번호 10-2544510  
(24) 등록일자 2023년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 317/22 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C07C 317/22 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-7019523  
(22) 출원일자(국제) 2018년01월11일  
심사청구일자 2020년12월24일  
(85) 번역문제출일자 2019년07월05일  
(65) 공개번호 10-2019-0103174  
(43) 공개일자 2019년09월04일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/000486  
(87) 국제공개번호 WO 2018/135373  
국제공개일자 2018년07월26일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2017-005490 2017년01월17일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2015114355 A  
KR1020120049320 A\*  
US20050272957 A1  
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,  
Vol. 111, pp.1553-1560, 2013\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
혼슈우 카가쿠고교 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 츄오구 니혼바시 3-3-9  
(72) 발명자  
나스 아키히토  
일본국 와카야마 와카야마시 고자이카 2초메  
5-115 혼슈우 카가쿠고교 가부시키키가이샤 종합연  
구소 내  
(74) 대리인  
서중완

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 전지은

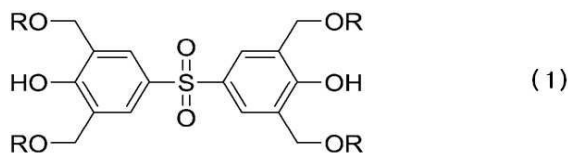
(54) 발명의 명칭 신규한 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물

(57) 요약

본 발명은 보존 안정성이 우수하고, 수지 원료로서 사용한 경우에 용매 용해성, 내열성, 광학특성이 우수한 신규한 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물을 제공하는 것을 과제로 한다.

상기 과제는 화학식 1로 표시되는 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물을 사용함으로써 해결할 수 있다.

[화학식 1]



(식중, R은 각각 독립적으로 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)

**명세서**

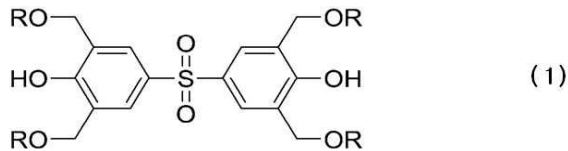
**청구범위**

**청구항 1**

화학식 1로 표시되는 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물.

화학식 1

[화학식 1]



(식중, R은 각각 독립적으로 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 신규한 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물에 관한 것이다. 상세하게는, 알콕시메틸 치환 비스(4-히드록시페닐)설폰 화합물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종래, 비스페놀 화합물은 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트 등의 열가소성 엔지니어링 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지 등의 열경화성 수지의 원료로서, 추가로 감광성 레지스트, 에폭시 수지, 그들의 경화제, 감열기록용 현색제, 퇴색 방지제, 보존 안정제 등 외에, 산화 방지제, 살균제, 방균 방곰팡이제 등의 원료로서 널리 사용되고 있다.

[0003] 최근 들어, 특히 전기전자 분야에 있어서 기기나 전자소자의 소형화, 고성능화에 수반하여, 내열성, 내용제성, 광학특성 등의 향상이 점점 강하게 요구되고 있고, 특히 반도체 디바이스의 제조 프로세스에 있어서는 포토레지스트 조성물을 사용한 리소그래피에 의한 미세 가공이 행하여져, 각종 리소그래피 기술에 적합한 수지나 첨가제의 개발이 행하여지고 있다.

[0004] 가공기술의 진전에 수반하여, 애스펙트비 증가에 의한 레지스트 패턴 쓰러짐이나, 노광광의 기관으로부터의 반사에 의해 발생하는 노칭 등의 문제를 무시할 수 없게 되었다. 이들 문제를 해소하는 방법으로서, 반사 방지막이나 다층 레지스트 프로세스 등의 레지스트 하층막을 이용하는 프로세스가 개발되어 있고, 레지스트 하층막에는 상층 레지스트와 상이한 에칭 레이트를 갖는 고내열성, 광학특성 등 특징적인 기능이 요구되고 있다.

[0005] 이에 수반하여, 사용되는 수지나 첨가제에 대해서도 원료로서 사용되고 있는 비스페놀 화합물의 관점으로부터도, 고성능화, 고기능화의 요청에 대응하기 위해, 새로운 비스페놀 화합물이 요구되고 있다.

[0006] 이러한 비스페놀 화합물 중, 테트라-알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물이며, 또한 중심 골격에 헤테로원자를 포함하는 화합물로서는, 비스[3,5-비스(메톡시메틸)-4-히드록시페닐]에테르, 비스[3,5-비스(메톡시메틸)-4-히드록시페닐]설피드(특허문헌 1) 등이 알려져 있다.

[0007] 그러나, 종래 알려져 있는 화합물은 내열성이나 보존 안정성이 나쁘고, 결정화가 곤란하여 용이하게 고순도화 불가능한 등, 추가적인 개선이 요구되고 있으며, 특히 감광성 재료 용도 등에서 보다 고성능의 화합물이 요구되고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0008] (특허문헌 0001) 국제공개 제2011 / 040340호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 본 발명은 보존 안정성이 우수하고, 수지 원료로서 사용한 경우에 내열성, 광학특성이 우수한, 신규한 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물을 제공하는 것을 과제로 한다.

**과제의 해결 수단**

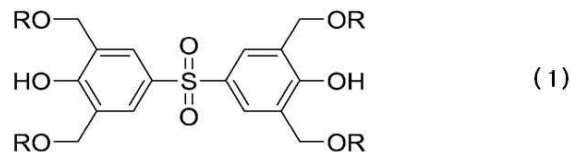
[0010] 본 발명자는 전술한 과제 해결을 위해 예의 검토한 결과, 중심 골격에 설포닐기를 갖는 비스페놀 화합물에 2개의 히드록시기에 인접하는 위치에 알콕시메틸기를 도입함으로써, 내열성이나 보존 안정성 등이 우수한 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물을 얻을 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

[0011] 본 발명은 아래와 같다.

[0012] 1. 화학식 1로 표시되는 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물.

[0013] 화학식 1

**화학식 1**



[0014]

[0015] (식중, R은 각각 독립적으로 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)

**발명의 효과**

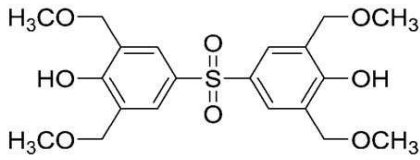
[0016] 본 발명의 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물, 즉, 1,1-비스[3,5-디(알콕시메틸)-4-히드록시페닐]설포논은 정석(晶析)에 의해 결정화된 화합물로서 얻을 수 있기 때문에, 고순도화도 용이하며, 화합물 자체의 보존 안정성, 내열성, 열안정성이 우수하다.

[0017] 또한, 본 발명의 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물을 수지 원료로서 사용한 경우, 얻어지는 수지는 중심 골격에 설포닐기를 가짐으로써, 내열성, 광학특성 등이 우수한 것을 기대할 수 있다. 따라서, 본 발명의 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물은 예를 들면 레지스트 하층막용 수지의 첨가제(가교제)로서 사용한 경우에, 에칭 레이트의 향상과 고내열성을 기대할 수 있는 등, 감광성 조성물의 첨가제 또는 가교제, 페놀 수지나 에폭시 수지 등의 첨가제, 가교제로서 유리하게 사용할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0018] 본 발명의 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물은 상기 화학식 1로 표시되며, 식중 R은 각각 독립적으로 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타낸다. 탄소원자수 1~4의 알킬기로서는, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 부틸기이며, 탄소원자수 3 이상의 알킬기는 직쇄상이어도 분지쇄상이어도 된다. R로서는, 바람직하게는 1급 내지 2급 알킬기이고, 특히 메틸기가 바람직하다. 알킬기에는 이 출원의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 예를 들면 페닐기, 알콕시기 등의 치환기를 가지고 있어도 된다. 또한, 상기 화학식 1에 있어서의 4개의 R은 동일한 알킬기가 바람직하다.

[0019] 따라서, 본 발명의 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물의 바람직한 구체적인 예로서는, 예를 들면 비스[3,5-비스(메톡시메틸)-4-히드록시페닐]설포논



[0020]

[0021]

비스[3,5-비스(에톡시메틸)-4-히드록시페닐]설펜, 비스[3,5-비스(이소프로필옥시메틸)-4-히드록시페닐]설펜 등을 들 수 있다.

[0022]

본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물은 그의 제조방법은 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법을 사용하여 제조할 수 있다.

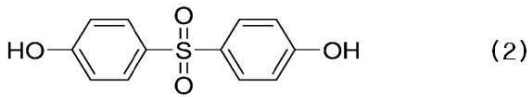
[0023]

그러나, 반응수율이 높고, 고순도품이 얻어지며, 공업적 제조가 용이한 등의 점에서, 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물의 제조방법으로서는, 대응하는 비스페놀인 아래 화학식 2로 나타내어지는 1,1-비스(4-히드록시페닐)설펜

[0024]

화학식 2

**화학식 2**



[0025]

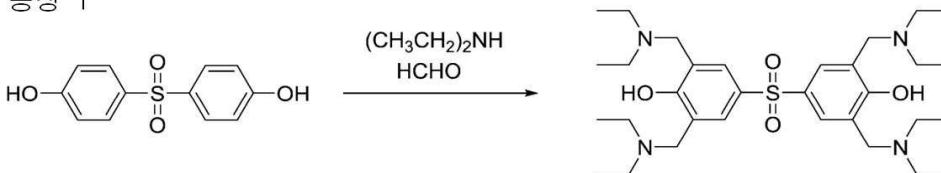
[0026]

을 용매 중, 포름알데히드 및 2급 아민과 반응(아미노메틸화)시켜서, 아미노메틸 치환 비스페놀 화합물을 얻고 (공정 1), 이어서, 아미노메틸기의 아실옥시화(공정 2), 아실옥시기의 알콕시메틸화(공정 3)를 거쳐 화학식 1로 표시되는 본 발명의 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물을 제조하는 방법이 바람직하다. 이하, 이 제조방법에 대해서 상세하게 설명한다. 이 제조방법으로 얻어지는 본 발명의 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물은 통상 순도 90% 이상의 결정화물로서 얻어지기 때문에, 공업적으로 취급이 용이하고, 보존 안정성도 우수하다.

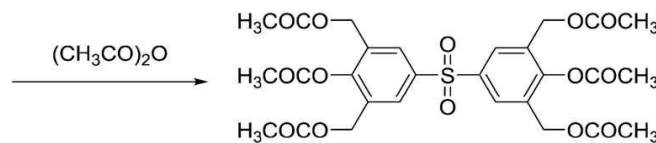
[0027]

상기 바람직한 본 발명의 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물의 제조방법에 있어서, 2급 아민이 디에틸아민, 카르복실산 무수물이 무수초산, 알킬알코올이 메탄올인 경우에 대한 반응식을 아래에 나타낸다.

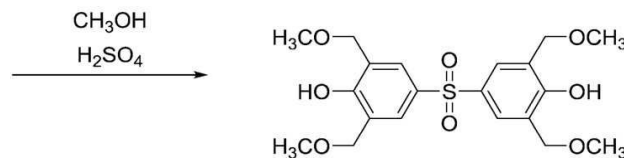
공정 1



공정 2



공정 3



[0028]

[0029]

본 발명의 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물의 상기 바람직한 제조방법을 더욱 구체적으로 기술한다.

[0030]

<공정 1에 대해서>

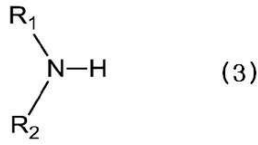
[0031]

상기 화학식 2로 표시되는 비스페놀을 원료로 하여, 이것을 용매 중에 있어서 포름알데히드 및 아래 화학식 3으로 표시되는 2급 아민과 반응시켜서, 아래 화학식 4로 표시되는 아미노메틸 치환 비스페놀 화합물을 얻는 공정 1에 있어서, 반응은 공지의 만히 반응에 준한 방법으로 용이하게 행할 수 있다.

[0032] 상기 반응에 있어서 사용되는 2급 아민은 아래 화학식 3으로 표시된다.

[0033] 화학식 3

**화학식 3**



[0034]

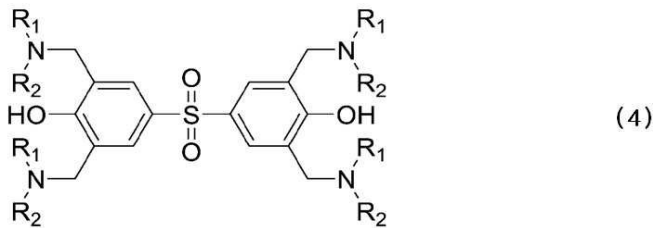
[0035] (식중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타내고, 헤테로원자를 포함하고 있어도 되며, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>가 결합하여 고리를 형성해도 된다.)

[0036] 상기 화학식 3으로 표시되는 2급 아민으로서는, 이 반응에 공지인 2급 아민이라면 모두 사용할 수 있고, 구체적으로는, 예를 들면 디메틸아민, 디에틸아민, 디부틸아민, 디이소프로필아민, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 등을 들 수 있다. 또한, 포름알데히드로서는 포름알데히드 수용액 또는 파라포름알데히드여도 된다.

[0037] 따라서, 상기 공정 1에서 얻어지는 아미노메틸 치환 비스페놀 화합물은 아래 화학식 4로 표시된다.

[0038] 화학식 4

**화학식 4**



[0039]

[0040] (식중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 화학식 3의 그것과 동일하다.)

[0041] 이러한 상기 화학식 4로 표시되는 아미노메틸 치환 비스페놀 화합물로서는 구체적으로는, 예를 들면

[0042] 비스[3,5-비스(디메틸아미노메틸)-4-히드록시페닐]설폰,

[0043] 비스[3,5-비스(디에틸아미노메틸)-4-히드록시페닐]설폰,

[0044] 비스[3,5-비스(디이소프로필아미노메틸)-4-히드록시페닐]설폰,

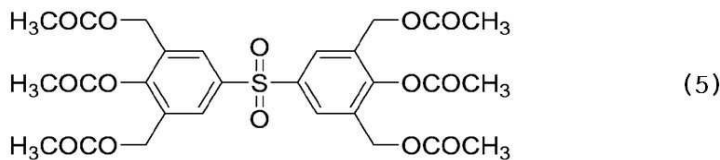
[0045] 비스[3,5-비스(모르폴리노메틸)-4-히드록시페닐]설폰 등을 들 수 있다.

[0046] 아미노메틸화 반응(공정 1)에 있어서, 원료 비스페놀 화합물에 대한 포름알데히드와 제2급 아민의 몰비는 화학양론량 이상이 바람직하고, 구체적으로 원료 비스페놀 화합물에 대한 제2급 아민의 몰비는 바람직하게는 4~40 몰배의 범위, 보다 바람직하게는 5~15 몰배의 범위이고, 마찬가지로 원료 비스페놀 화합물에 대한 포름알데히드의 몰비는 바람직하게는 4~40 몰배의 범위, 보다 바람직하게는 5~15 몰배의 범위이다.

[0047] 반응 시에는 반응 용매를 사용해도, 또한 사용하지 않아도 된다. 반응 용매를 사용하는 경우, 반응 용매로서는 당해 반응에 공지인 용매라면 특별히 제한은 없으나, 구체적으로는, 예를 들면 물, 또는 디에틸에테르, 디부틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르 용매, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등의 알코올 용매, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소 용매, 아세톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤 용매, 초산에틸, γ-부티로락톤 등의 에스테르 용매, 아세트니트릴 등의 니트릴 용매, N-메틸피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 비프로톤성 극성 용매 등을 들 수 있다. 이러한 용매는 단독으로, 또는 2종 이상 혼합해서 사용해도 된다.

- [0048] 용매의 사용량은 특별히 제한은 없으나, 상기 화학식 2로 표시되는 비스페놀 화합물 1 중량부에 대해 바람직하게는 0.5~20 중량부의 범위, 보다 바람직하게는 1~5 중량부의 범위이다.
- [0049] 아미노메틸화 반응의 반응온도는 바람직하게는 0~120℃(용매의 환류온도까지)의 범위, 보다 바람직하게는 25~100℃(용매의 환류온도까지)의 범위로, 상기 온도 범위에 있어서 적절히 반응온도를 선택하면 된다.
- [0050] 반응시간은 통상 0.5~24시간, 바람직하게는 1~10시간 정도이다.
- [0051] 또한, 아미노메틸화 반응에 있어서는 원료의 첨가 순서에 특별히 제한은 없다. 예를 들면 원료 비스페놀 화합물, 2급 아민, 포름알데히드 수용액, 필요에 따라 용매를 동시 첨가해도 되고, 원료 비스페놀 화합물, 2급 아민을 첨가한 후, 이것에 포름알데히드 수용액을 적하 첨가해도 된다.
- [0052] 상기 비스페놀 화합물과, 포름알데히드 및 제2급 아민과의 아미노메틸화 반응(공정 1) 종료 후, 목적으로 하는 반응 생성물인 아미노메틸 치환 비스페놀 화합물은 공지의 방법에 의해 얻어진 반응 혼합물로부터 분리 회수하여, 다음 공정의 원료로 할 수 있다.
- [0053] 예를 들면 반응 종료 후, 반응 종료 혼합물에 필요에 따라 톨루엔, 크실렌, 메틸이소부틸케톤, 에테르 등의 물과 분리되는 용매를 첨가하고, 그 후 수층을 분리한다. 얻어진 유층에 물을 첨가하여 유층을 수세하고, 그 유층으로부터 필요에 따라 증류 등에 의해 용매를 제거함으로써, 얻어지는 목적물을 포함하는 조생성물을 그대로 다음 공정의 원료로 사용해도 된다. 또한, 반응 종료액을 수중에 부어 넣어 침전시키는 방법이나, 수세에 의해 얻어진 유층으로부터 정석, 여과하여 반응 생성물인 아미노메틸 치환 비스페놀 화합물을 단리해도 된다.
- [0054] <공정 2에 대해서>
- [0055] 다음으로, 상기 공정 1에서 얻어지는 아미노메틸 치환 비스페놀 화합물을 아실옥시화하여 아실옥시 치환 비스페놀 화합물로 한다. 아실옥시화(공정 2)에 있어서, 반응은 아미노메틸 화합물을 카르복실산 무수물과 반응시키는 공지의 아실옥시화 방법에 준하여 용이하게 행할 수 있다. 본 발명의 아실옥시화(공정 2)에 있어서는, 카르복실산 무수물로서는 무수초산, 무수프로피온산, 무수부티르산 등을 들 수 있는데, 바람직하게는 무수초산이다. 따라서, 공정 2에서 얻어지는 아실옥시 치환 비스페놀 화합물로서는 바람직하게는 아래 화학식 5로 표시되는 화합물이다.
- [0056] 화학식 5

**화학식 5**



- [0057]
- [0058] 아실옥시화(공정 2)에 있어서, 중간 원료인 아미노메틸 치환 비스페놀 화합물에 대한 무수초산의 몰비는 화학양론량 이상이 바람직하고, 구체적으로는 아미노메틸 치환 비스페놀 화합물에 대한 무수초산의 몰비는 바람직하게는 6~40 몰배의 범위, 보다 바람직하게는 6~20 몰배의 범위이다.
- [0059] 반응 시에 무수초산이 용매가 되기 때문에, 다른 용매는 특별히 사용할 필요는 없으나, 반응조작 상의 필요에 따라 톨루엔, 크실렌 등의 비수계 용매를 사용해도 된다.
- [0060] 반응온도는 통상 바람직하게는 0~120℃의 범위, 보다 바람직하게는 25~100℃의 범위이다.
- [0061] 반응시간은 통상 0.5~40시간, 바람직하게는 5~20시간 정도이다.
- [0062] 반응 종료 후, 얻어진 반응 종료 혼합물로부터 목적으로 하는 반응 생성물인 아실옥시 치환 비스페놀 화합물은 공지의 방법에 의해 분리 회수할 수 있어, 다음 공정의 원료로서 사용할 수 있다. 예를 들면 반응 종료 후, 반응 종료 혼합물로부터 미반응의 무수초산, 필요에 따라 첨가한 용매 등을 유출(溜出)시켜서, 목적물을 포함하는 조생성물을 얻고, 이것을 그대로 다음 공정의 원료로서 사용해도 되며, 또한 얻어진 조생성물을 적절한 용매에 용해하고, 정석, 여과하여, 반응 생성물인 아실옥시 치환 비스페놀 화합물을 단리해도 된다.



[0063] <공정 3에 대해서>

[0064] 다음으로, 상기 공정 2에서 얻어진 아실옥시 치환 비스페놀 화합물은 산성 또는 알칼리 촉매의 존재하에, 알킬 알코올과 반응시켜서 아실옥시기를 알콕시메틸화(공정 3)하여, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물을 얻는다.

[0065] 상기 알콕시메틸화(공정 3)에 있어서, 사용되는 알킬알코올은 아래 화학식 6으로 표시된다.

[0066] 화학식 6

**화학식 6**



[0067] (식중, R은 화학식 1의 그것과 동일하다.)

[0068] 화학식 6으로 표시되는 알킬알코올로서는 구체적으로는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등을 들 수 있다.

[0069] 알킬알코올의 사용량은 중간 원료인 아실옥시 치환 비스페놀 화합물에 대해, 화학양론량 이상의 몰비가 바람직 하고, 통상 반응 용매를 겸하여 아실옥시 치환 비스페놀 화합물에 대해 과잉으로 사용되고, 화학양론량 이상이 라면 특별히 한정되는 것은 아니나, 구체적으로는, 예를 들면 6~2,000 몰배의 범위이다.

[0070] 반응은 통상 촉매의 존재하에 행하여진다. 사용되는 촉매로서는, 구체적으로는, 예를 들면 황산, p-톨루엔설편 산 등의 산 촉매, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 나트륨메틸레이트 등의 알칼리 촉매, 초산 나트륨, 초산칼륨 등의 카르복실산염을 들 수 있다. 바람직하게는 산 촉매이다. 촉매의 사용량은 촉매의 종류에 따라 적절한 양은 상이하나, 예를 들면 황산의 경우는, 알킬알코올 1몰에 대해 바람직하게는 0.01~1 몰의 범위, 보다 바람직하게는 0.05~0.5 몰의 범위이다.

[0071] 반응 시에 알킬알코올이 용매가 되기 때문에, 통상 다른 용매는 특별히 사용할 필요는 없으나, 반응조작 상의 필요에 따라 톨루엔, 크실렌 등의 비수계 용매를 사용해도 된다.

[0072] 반응온도는 바람직하게는 0~100℃(용매의 환류온도까지)의 범위, 보다 바람직하게는 25~100℃(용매의 환류온도 까지)의 범위이다.

[0073] 반응시간은 통상 1~240시간, 바람직하게는 5~100시간 정도이다.

[0074] 또한, 알콕시메틸화 반응에 있어서는, 원료의 첨가 순서에 특별히 제한은 없다. 예를 들면 아실옥시 치환 비스 페놀 화합물, 알킬알코올, 촉매를 동시 첨가해도 되고, 알킬알코올, 촉매를 혼합한 후, 이것에 아실옥시 치환 비스페놀 화합물을 첨가해도 된다.

[0075] 상기 알콕시메틸화 반응(공정 3) 종료 후, 목적으로 하는 반응 생성물인 본 발명의 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물은, 통상의 방법에 따라 얻어진 반응 종료 혼합물로부터 분리 정제하여, 조(粗)제품 또는 고순도품으로서 단리할 수 있다.

[0076] 예를 들면 반응 종료 후 산 촉매를 사용한 경우라면, 반응 종료 혼합물에 알칼리를 첨가하여 중화하고, 필요에 따라 과잉의 알킬알코올 등을 유출시킨 후, 물과 분리되는 용매를 첨가하여 수세하고, 필요에 따라 증류 등에 의해 용매를 제거함으로써 목적물을 조제품으로서 얻을 수 있다. 또한, 조제품을 추가로 정석, 여과하는 정제방 법이나, 칼럼크로마토그래피에 의한 정제를 행함으로써, 목적물인 본 발명의 알콕시메틸 치환 비스페놀 화합물 의 고순도품을 얻을 수 있다.

**[0077] 실시예**

[0078] 아래에 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.

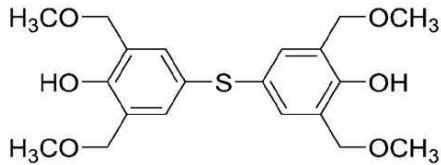
[0079] <실시예 1>

[0080] 비스[3,5-비스(메톡시메틸)-4-히드록시페닐]설편의 합성

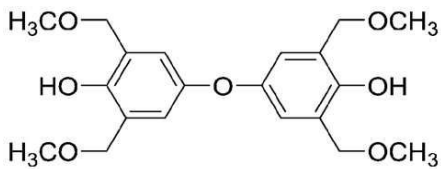
- [0082] <공정 1>
- [0083] 비스[3,5-비스(디에틸아미노메틸)-4-히드록시페닐]설편의 합성
- [0084] 온도계, 교반기, 적하 깔때기, 냉각기를 구비한 1리터의 4구 플라스크에 비스(4-히드록시페닐)설편 74.8 g(0.3 몰), 디에틸아민 192.5 g(2.6 몰), 35% 포르말린 수용액 225.7 g(2.6 몰)을 넣고, 내온을 80~85℃로 유지하면서 2시간 교반하에 반응시켰다.
- [0085] 이어서 얻어진 반응액에 톨루엔과 물을 첨가하고, 교반 후에 수층을 분리하는 조작을 행한 후, 감압 증류에 의해 유기층으로부터 톨루엔 등을 유출시킴으로써, 조생성물 195.9 g으로서 순도 95.4%(고속 액체크로마토그래피 분석, 면적%)의 비스[3,5-비스(디에틸아미노메틸)-4-히드록시페닐]설편을 얻었다.
- [0086] <공정 2>
- [0087] 비스[3,5-비스(아세톡시메틸)-4-아세톡시페닐]설편의 합성
- [0088] 공정 1에서 얻어진 조생성물 195.9 g에 무수초산 267.0 g(2.6 몰)을 첨가하고, 내온을 80~90℃로 유지하면서 14시간 교반하에 반응시켰다.
- [0089] 이어서 얻어진 반응액으로부터 감압 증류에 의해 미반응의 무수초산 등을 유출시킨 후, 메탄올을 첨가하고, 정석조작을 행함으로써 석출된 결정을 여과 분별하여, 순도 91.1%(고속 액체크로마토그래피 분석, 면적%)의 비스[3,5-비스(아세톡시메틸)-4-아세톡시페닐]설편 171.3 g을 얻었다.
- [0090] <공정 3>
- [0091] 비스[3,5-비스(메톡시메틸)-4-히드록시페닐]설편의 합성
- [0092] 온도계, 교반기, 적하 깔때기, 냉각기를 구비한 100 밀리리터의 4구 플라스크에, 공정 2에서 얻어진 비스[3,5-비스(아세톡시메틸)-4-아세톡시페닐]설편 500 mg(0.8 밀리몰), 메탄올 50 g, 98% 황산 10 g을 넣고, 내온을 60~62℃로 유지하면서 72시간 교반하에 반응시켰다.
- [0093] 이어서, 얻어진 반응액에 수산화나트륨, 인산을 첨가한 후, 용매를 유출시켰다. 얻어진 조생성물에 초산부틸과 물을 첨가하고, 교반 후에 수층을 분리하는 조작을 행한 후, 감압 증류에 의해 유기층으로부터 초산부틸 등을 유출시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 칼럼크로마토그래피에 의해 분리조작을 행하여, 순도 93.9%(고속 액체크로마토그래피 분석, 면적%)의 비스[3,5-비스(메톡시메틸)-4-히드록시페닐]설편 204 mg을 얻었다.
- [0094] 수율 59.5 몰%(아세톡시 치환 비스페놀 화합물에 대해)
- $^1\text{H-NMR}$  (400MHz, 용매  $\text{CDCl}_3$ , 표준 TMS) : 3.45 ppm (s, 12H), 4.60 ppm (s, 8H), 7.70 ppm (s, 4H), 8.52 ppm (s, 2H).
- [0095]
- [0096] <참고예 1>
- [0097] 화합물 A의 합성
- [0098] 실시예 1의 비스(4-히드록시페닐)설편 대신에, 비스(4-히드록시페닐)설편을 사용한 이외는 실시예 1과 동일하게 반응을 행하고, 얻어진 반응 조성물로부터 단리 정제하여 화합물 A를 얻었다.
- [0099] <참고예 2>
- [0100] 화합물 B의 합성
- [0101] 실시예 1의 비스(4-히드록시페닐)설편 대신에, 비스(4-히드록시페닐)에테르를 사용한 이외는 실시예 1과 동일하게 반응을 행하고, 얻어진 반응 조성물로부터 단리 정제하여 화합물 B를 얻었다.
- [0102] <실시예 2>
- [0103] 열분석에 의한 유사 화합물과의 물성 비교
- [0104] 실시예 1에서 얻어진 비스[3,5-비스(메톡시메틸)-4-히드록시페닐]설편과 아래 화합물 화합물 A 및 화합물 B를, 각각 아래 조건에 의해 열중량 분석하고, 각 중량 감소의 비율에 있어서의 온도 및 용점을 표 1에 나타내었다.



- [0105] (열중량 분석조건)
- [0106] 장치 : 주식회사 시마즈 제작소 제조 시차열·열중량 분석장치 DTG-60A
- [0107] 측정조건 : 30℃→10℃ / min→500℃
- [0108] 시료량 : 10 mg
- [0109] 분위기 가스 : 질소
- [0110] 가스 유량 : 50 ml / min
- [0111] 화합물 A



- [0112]
- [0113] 화합물 B



- [0114]
- 표 1

	융점(°C)	열량 감소(°C)	
		-10%	-20%
실시예1의 화합물	127.3	234.2	289.0
화합물A	51.1	194.2	219.7
화합물B	78.2	235.9	262.1

- [0115]
- [0116] 표 1의 열중량 분석결과로부터, 본 발명의 비스[3,5-비스(메톡시메틸)-4-히드록시페닐]설폰 화합물은 공지 화합물 A나 화합물 B와 비교하여, 열중량 감소의 온도가 높아, 열안정성, 내열성이 높은 것이 확인되었다. 또한, 본 발명의 화합물은 종래 공지 화합물 A보다도 융점이 높아, 융점이 낮은 화합물 A와 달리 정석 등에 의해 결정화가 가능하며, 또한 이 결정화에 의해 고순도화가 가능하기 때문에, 보존 안정성 등도 우수하다.