

明 細 書

発明の名称：

ナフタレンホルムアルデヒド樹脂、脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂及び変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂、脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂及び変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂に関する。

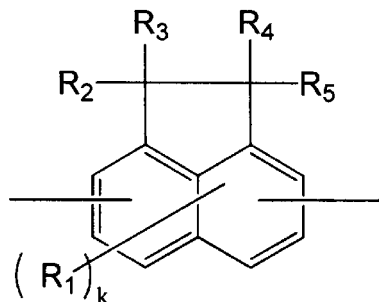
背景技術

[0002] 従来、メチルナフタレン等のアルキルナフタレン及び／又はジメチルナフタレン等のジアルキルナフタレンを主成分とする多環式芳香族炭化水素とパラホルムアルデヒドとを芳香族モノスルホン酸の存在下に反応させて得られる芳香族炭化水素樹脂は、エポキシ樹脂等との相溶性やキシレン等の有機溶媒への溶解性に優れる樹脂として、公知である（特許文献 1 参照）。メトキシメチレンナフタレン化合物と、フェノール、クレゾール又はナフトール等のフェノール性水酸基を有する化合物とを、ジエチル硫酸の存在下に反応させて得られる、ナフタレンとフェノール性水酸基を有する化合物とがメチレン基を介して結合した構造を有するフェノール樹脂も、良好な成形性等を有するエポキシ樹脂硬化剤用樹脂として公知である（特許文献 2 参照）。

[0003] また、ジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂をナフトール類やフェノール類等で変性することにより耐熱性の高い変性ジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂を提供する方法も公知である（特許文献 3 及び 4 参照）。

[0004] 他の多環式芳香族炭化水素として、例えば下記式で示される単位構造を有するアセナフテン樹脂が知られている（特許文献 5 参照）。

[化1]



(ここで、 R_1 は一価の原子又は基であり、 k は0～4の整数であり、 k が2～4のときには複数の R_1 は同一でも異なってもよい。 $R_2 \sim R_5$ は独立にヒドロキシ基あるいは一価の原子もしくは基である。)

[0005] さらに、多環芳香族炭化水素とホルムアルデヒドとを酸触媒の存在下で縮合させた後、水酸基等を有する芳香族炭化水素により縮合する多環芳香族縮合物の製造方法（特許文献6参照）や、ナフタレン類とホルムアルデヒド類とを酸触媒の存在下に縮合させてなる高屈折率ナフタレン系オリゴマー（特許文献7参照）も公知である。

[0006] また、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂を酸触媒の存在下に加熱し、水蒸気を吹き込むことにより、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂中のアセタール基を減少させる芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂の処理方法（特許文献8参照）や、フェノール類と芳香族炭化水素アルデヒド樹脂とを、リン酸類を触媒として反応させる芳香族炭化水素フェノール樹脂の製造方法（特許文献9参照）も公知である。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開昭54－86593号公報
 特許文献2：特開2004－91550号公報
 特許文献3：特開2009－155638号公報
 特許文献4：特開2011－46837号公報
 特許文献5：特開2000－143937号公報

特許文献6：特開昭63－97615号公報

特許文献7：特開2003－192755号公報

特許文献8：特開平4－224825号公報

特許文献9：特開2005－179448号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、前記特許文献1～4により得られる樹脂は、特に、耐熱分解性において更なる改善の余地があり、前記特許文献5により得られる樹脂は、特に、溶剤への溶解性において更なる改善の余地がある。

また、前記特許文献6は、実施例において、フェナントレンとホルマリンとを1：0.85のモル比で縮合反応させて得られる一次縮合物や、前記一次縮合物に架橋剤としてp-キシリレングリコールを添加して得られる二次縮合物を具体的に開示するが、本発明者らが検討したところ、前記方法によって得られる一次縮合物や二次縮合物は、溶剤溶解性の点において十分とはいえない。また、前記特許文献6には耐熱性や成形性の向上についての記載があるが、溶剤溶解性についての記載はない。

前記特許文献7は、実施例において、ナフタレンとホルマリンとを1：0.8のモル比で反応させて得られるオリゴマーを開示するが、ナフタレン反応率の点において十分とはいえない。また、透明性に優れることや高屈折率を有することを開示するのみで、溶解性や耐熱分解性については開示や示唆がない。

さらに、前記特許文献8や特許文献9の実施例では、炭素数7～9の芳香族炭化水素を原料とする芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂を使用するため、耐熱分解性の点において十分とはいえない。

本発明の目的は、耐熱分解性に優れ、また溶剤への溶解性に優れた、特に電子材料用樹脂として使用できる樹脂を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは鋭意検討を行った結果、式(1)で示される化合物及びホル

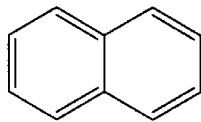
ムアルデヒドを酸性触媒の存在下で反応させて得られる樹脂、式（２）で示される化合物と酸性触媒の存在下で反応させて得られる樹脂が、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明はつぎのとおりである。

[１]

式（１）で示される化合物（Ａ）とホルムアルデヒド（Ｂ）とを酸性触媒の存在下で、（Ａ）：（Ｂ）＝１：１～１：２０のモル比で反応させて得られるナフタレンホルムアルデヒド樹脂。

[化２]



（１）

[２]

ナフタレン環の少なくとも一部が式（ｉ）で示される結合及び／又は式（ｉｉ）で示される結合を含有する結合で架橋されている、[１]記載のナフタレンホルムアルデヒド樹脂。

—(CH₂)_p— (ｉ)

—CH₂—A— (ｉｉ)

（前記式（ｉ）中のpは１～１０の整数を表し、式（ｉｉ）中のAは（OC H₂）_mを表し、mは１～１０の整数を表す。）

[３]

重量平均分子量が３００～２０００である、[１]又は[２]に記載のナフタレンホルムアルデヒド樹脂。

[４]

炭素濃度が７５％～９０質量％である、[１]～[３]のいずれか一項に記載のナフタレンホルムアルデヒド樹脂。

[５]

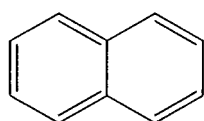
前記化合物（Ａ）と前記ホルムアルデヒド（Ｂ）との反応を、アルコール

の共存下で行う、[1]～[4]のいずれか一項に記載のナフタレンホルムアルデヒド樹脂。

[6]

式(1)で示される化合物(A)とホルムアルデヒド(B)とを酸性触媒の存在下で、(A):(B)=1:1～1:20のモル比で反応させる、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂の製造方法。

[化3]



(1)

[7]

前記化合物(A)と前記ホルムアルデヒド(B)との反応を、アルコールの共存下で行う、[6]記載のナフタレンホルムアルデヒド樹脂の製造方法。

[8]

[1]記載のナフタレンホルムアルデヒド樹脂を酸性触媒存在下で脱アセタール処理することにより得られる脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂。

[9]

[1]記載のナフタレンホルムアルデヒド樹脂を酸性触媒存在下で脱アセタール処理する工程を含み、前記酸性触媒の使用量が、前記ナフタレンホルムアルデヒド樹脂100質量部に対して、0.0001～100質量部である、脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂の製造方法。

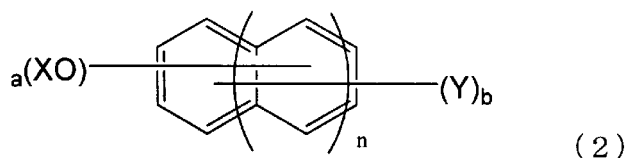
[10]

前記脱アセタール処理が、反応温度が80～300℃、反応時間が0.5～20時間である、[9]記載の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂の製造方法。

[11]

[1] 記載のナフタレンホルムアルデヒド樹脂又は [8] 記載の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂と、式 (2) で示される化合物とを、酸性触媒の存在下で反応させて得られる変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂。

[化4]



(式 (2) 中、X 及び Y はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基、又はシクロヘキシル基を表し、a 及び b はそれぞれ 1～3 の整数を表し、n は 0～2 の整数を表す。)

[12]

前記式 (2) で示される化合物が、フェノール、フェニルフェノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、ヒドロキシアントラセン及びジヒドロキシアントラセンからなる群より選ばれる少なくとも一種である、[11] 記載の変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂。

発明の効果

[0010] 本発明のナフタレンホルムアルデヒド樹脂、脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂及び変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、耐熱分解性及び溶剤への溶解性に優れる。

発明を実施するための形態

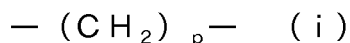
[0011] 以下、本発明の実施の形態について説明する（以下、本実施の形態と称する）。なお、本実施の形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施の形態のみに限定されない。

<ナフタレンホルムアルデヒド樹脂>

ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、式 (1) で示される化合物とホルムアルデヒドを、酸性触媒の存在下で縮合反応させることにより得られる。

前記反応によって得られるナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、酸素含有

率および耐熱性のバランスの観点から、ナフタレン環の少なくとも一部が式 (i) で示される結合及び／又は式 (i i) で示される結合で架橋されている構造を有することが好ましい。



(前記式 (i) 中の p は 1 ～ 10 の整数を表し、式 (i i) 中の A は $(OCH_2)_m$ を表し、m は 1 ～ 10 の整数を表す。)

前記好適な態様において、ナフタレン環の少なくとも一部は、 $-(CH_2)_p-$ で示される結合と $-(OCH_2)_m-$ で示される結合がランダムに配列されている結合、例えば、 $-CH_2-OCH_2-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-OCH_2-$ 、 $-CH_2-OCH_2-OCH_2-CH_2-$ などで架橋されていてもよい。

[0012] 本実施の形態における式 (1) で示される化合物はナフタレンであり、ナフタレンは、特に限定されず、工業的に入手できるものを利用することができる。

本実施の形態のナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、ナフタレン環を有するため、炭素数 7 ～ 9 の芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂に比べて耐熱分解性に優れる。また、無置換であるため、置換されたナフタレン環を有する芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂に比べて耐熱分解性に優れる。さらに、フェナントレンのような 3 環の芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂に比べて溶剤への溶解性に優れる。

[0013] 本実施の形態におけるホルムアルデヒドとしては、特に限定されず、通常工業的に入手可能な、ホルムアルデヒドの水溶液が挙げられる。

本実施の形態におけるホルムアルデヒドは、パラホルムアルデヒド及びトリオキサン等のホルムアルデヒドを発生する化合物等の使用により発生するホルムアルデヒドを包含する。ゲル化抑制の観点から、好ましくは、ホルムアルデヒド水溶液である。

[0014] 本実施の形態における縮合反応において、式 (1) で示される化合物とホルムアルデヒドのモル比は、1 : 1 ～ 1 : 20 である。本実施の形態のナフ

タレンホルムアルデヒド樹脂は、前記のような割合で、式（１）で示される化合物とホルムアルデヒドとを縮合反応させるため、架橋構造が多く、また、前記範囲とすることで、未反応で残るナフタレンの量を少なくし、得られるナフタレンホルムアルデヒド樹脂の収率を比較的高く維持することができる。

従来、ホルムアルデヒドの量が多い場合には、ゲル化する等の問題があることが知られているが（特開２００３－１９２７５５号公報）、本発明者らが検討した結果、ホルムアルデヒド原料として、パラホルムアルデヒドではなく、ホルムアルデヒド水溶液を使用するなど、ゲル化を抑制する手段を講じつつ、ホルムアルデヒド量を増加することにより、意外にも、ゲル化せずに、耐熱分解性や溶解性を向上できることが判明した。

式（１）で示される化合物とホルムアルデヒドのモル比は、好ましくは１：１．５～１：１７．５、より好ましくは１：２～１：１５、さらに好ましくは１：２～１：１２．５、よりさらに好ましくは１：２．５～１：１０、特に好ましくは１：３～１：１０、最も好ましくは１：３～１：５である。

[0015] 本実施の形態における酸性触媒としては、特に限定されず、公知の無機酸、有機酸を使用することができ、例えば塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、ふっ酸等の無機酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、ギ酸、ｐ－トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸；塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸；ケイタングステン酸、リントングステン酸、ケイモリブデン酸又はリンモリブデン酸等の固体酸が挙げられる。

これらの中でも、製造上の観点から、硫酸、シュウ酸、クエン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、リントングステン酸が好ましい。

[0016] 酸性触媒の使用量は、特に限定されないが、式（１）で示される化合物及びホルムアルデヒドの合計量１００質量部に対して、０．０００１～１００質量部であることが好ましく、より好ましくは０．００１～８５質量部、さらに好ましくは０．００１～７０質量部となるよう調整する。このような範囲とすることで、適当な反応速度が得られ、かつ反応速度が大きいことに基づく樹脂粘度の増加を防ぐことができる。

酸性触媒の添加方法は、特に限定されず、一括して添加してもよいし、分割して添加してもよい。

[0017] 本実施の形態における縮合反応の圧力は、特に限定されず、常圧でも加圧でもよい。

本実施の形態における縮合反応は、特に限定されず、例えば常圧下で、使用する原料が相溶する温度以上（通常８０～３００℃）で加熱還流させながら、又は生成水を留去させながら行う方法がある。

本実施の形態における縮合反応は、必要に応じて、系内に窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを通気してもよい。

[0018] 本実施の形態における縮合反応は、必要に応じて、縮合反応に不活性な溶媒を使用することもできる。前記溶媒としては、例えばトルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素；ヘプタン、ヘキサン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ジオキサン、ジブチルエーテル等のエーテル；２－プロパノール等のアルコール；メチルイソブチルケトン等のケトン；エチルプロピオネート等のカルボン酸エステル；酢酸等のカルボン酸等が挙げられる。

[0019] 本実施の形態における縮合反応は、特に限定されないが、アルコールが共存する場合、樹脂の末端がアルコールで封止され、低分子量で低分散（分子量分布の狭い）ナフタレンホルムアルデヒド樹脂が得られ、変性後も溶剤溶解性が良好で低熔融粘度の樹脂となる観点から、アルコール共存下で行うことが好ましい。前記アルコールは、特に限定されず、例えば、炭素数１～１２のモノオールや炭素数１～１２のジオールが挙げられる。前記アルコール

は単独で添加してもよいし、複数を併用してもよい。ナフタレンホルムアルデヒド樹脂の生産性の観点から、これらのうち、プロパノール、ブタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノールが好ましい。

アルコールが共存する場合、アルコールの量は、特に限定されないが、例えば、式(1)で示される化合物1モルに対して、ヒドロキシル基が1～10当量となる量が好ましい。

[0020] 本実施の形態における縮合反応は、ナフタレン、ホルムアルデヒド及び酸性触媒を反応系に同時に添加してもよいし、ナフタレンをホルムアルデヒド及び酸性触媒が存在する系に逐次添加する縮合反応としてもよい。前記の逐次添加する方法は、得られる樹脂中の酸素濃度を高くし、後の変性工程において(2)式で示される化合物とより多く反応させることができる観点から好ましい。

[0021] 反応時間は、特に限定されないが、0.5～30時間が好ましく、0.5～20時間がより好ましく、0.5～10時間がさらに好ましい。このような範囲とすることで、耐熱分解性及び溶剤への溶解性に優れた樹脂が経済的に、かつ工業的に有利に得られる。

[0022] 反応温度は、特に限定されないが、80～300℃が好ましく、85～270℃がより好ましく、90～240℃がさらに好ましい。このような範囲とすることで、耐熱分解性及び溶剤への溶解性に優れた樹脂が経済的に、かつ工業的に有利に得られる。

[0023] 反応終了後、必要に応じて前記溶媒をさらに添加して希釈した後、静置することにより二相分離させ、油相である樹脂相と水相を分離した後、さらに水洗を行うことで酸性触媒を完全に除去し、添加した溶媒及び未反応の原料を蒸留等の一般的な方法で除去することにより、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂が得られる。

[0024] 本実施の形態のナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性及び溶剤への溶解性の観点から、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)分析により測定されるポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)が

275～1000であることが好ましく、より好ましくは300～900であり、さらに好ましくは325～800である。

本実施の形態のナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性や溶剤への溶解性の観点から、GPC分析により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）が300～2000であることが好ましく、より好ましくは350～1750であり、さらに好ましくは400～1500である。

本実施の形態のナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性や溶剤への溶解性の観点から、分散度（Mw/Mn）が1.2～2.5であることが好ましく、より好ましくは1.25～2.25であり、さらに好ましくは1.3～2.0である。

[0025] 本実施の形態のナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性や溶剤への溶解性の観点から、有機元素分析による樹脂中の炭素濃度が75～90質量%であることが好ましく、より好ましくは76.5～87.5質量%であり、さらに好ましくは78～85質量%である。

[0026] 本実施の形態のナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性、溶剤への溶解性、後述する脱アセタール処理工程の負荷、および後述する変性工程での（2）式で示される化合物との反応性の観点から、有機元素分析による樹脂中の酸素濃度が4～17質量%であることが好ましく、より好ましくは5～16質量%であり、さらに好ましくは6～15質量%である。

[0027] 本実施の形態のナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性、ハンドリングの観点から、常温（25℃）で液体のものが好ましく、軟化点が120℃以下であることが好ましく、より好ましくは110℃であり、さらに好ましくは100℃以下である。

[0028] 本実施の形態のナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性や溶剤への溶解性の観点から、水酸基価が10～50であることが好ましく、より好ましくは12.5～45であり、さらに好ましくは1

5～40である。

[0029] <脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂>

本実施形態の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、前記ナフタレンホルムアルデヒド樹脂を水及び酸性触媒存在下で脱アセタール処理することにより得られる。

前記ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、一般に、ナフタレン環が $-(CH_2)_p-$ 及び／又は $-CH_2-A-$ で架橋されている。Aは $(OCH_2)_m$ を、pは1～10の整数を、mは1～10の整数をそれぞれ表す。

本実施形態の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂とは、前記ナフタレンホルムアルデヒド樹脂を脱アセタール処理することによって、ナフタレン環を介さないオキシメチレン等価物の結合が減り、p及び／又はmが少なくなったものを指す。

本実施形態の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、脱アセタール処理に供するナフタレンホルムアルデヒド樹脂が、ナフタレンとホルムアルデヒドとを、1：1～1：20のモル比で縮合させて得られるナフタレンホルムアルデヒド樹脂であるため、保存安定性に優れ、耐熱分解性にも優れるという効果を奏する。

本実施形態の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、ナフタレン骨格を有するため、炭素数7～9の芳香族炭化水素を骨格とする場合に比べて、保存安定性に優れるという効果を奏する。

このようにして得られた脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、前記ナフタレンホルムアルデヒド樹脂に比較して、変性後に得られる樹脂の耐熱分解性や保存安定性が向上する。

[0030] 前記酸性触媒は、公知の無機酸、有機酸より適宜選択することができ、例えば塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、ふっ酸等の無機酸や、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、ギ酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベン

ゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、あるいはケイタングステン酸、リントングステン酸、ケイモリブデン酸又はリンモリブデン酸等の固体酸が挙げられる。なかでも、製造上の観点から、硫酸、シュウ酸、クエン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、リントングステン酸が好ましい。

[0031] 前記水及び酸性触媒存在下における処理は、酸性触媒存在下、通常常圧で行われ、使用する原料が相溶する温度以上（通常80～300℃）において、使用する水を系内に滴下あるいは水蒸気として噴霧しながら行う。系内の水は留去しても還流させてもよいが、アセタール結合を効率良く除去できるため、反応で発生するホルムアルデヒド等の低沸点成分と共に留去した方が好ましい。圧力は常圧でも加圧でもよい。必要に応じて、系内に窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを通気してもよい。

[0032] また必要に応じて、反応に不活性な溶媒を使用することもできる。前記溶媒としては、例えばトルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素；ヘプタン、ヘキサン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ジオキサン、ジブチルエーテル等のエーテル；2-プロパノール等のアルコール；メチルイソブチルケトン等のケトン；エチルプロピオネート等のカルボン酸エステル；酢酸等のカルボン酸等が挙げられる。

[0033] 酸性触媒の使用量は、特に限定されないが、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂100質量部に対して、0.0001～100質量部、好ましくは0.001～85質量部、さらに好ましくは0.001～70質量部となるよう調整する。このような範囲とすることで、適当な反応速度が得られ、かつ反応速度が大きいことに基づく樹脂粘度の増加を防ぐことができる。酸性触媒は一括で仕込んで分割で仕込んでよい。

[0034] 上記処理に使用し得る水は、特に限定されず、工業的に使用し得るもの、例えば、水道水、蒸留水、イオン交換水、純水又は超純水などが挙げられる。

。

[0035] 水の使用量は、特に限定されないが、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂 100 質量部に対して、0.1～10000 質量部が好ましく、1～5000 質量部がより好ましく、10～3000 質量部がさらに好ましい。

[0036] 処理時間は、特に限定されないが、0.5～20 時間が好ましく、1～15 時間がより好ましく、2～10 時間がさらに好ましい。このような範囲とすることで、耐熱分解性や溶剤溶解性に優れた樹脂が経済的に、かつ工業的に得られる。

[0037] 本実施の形態において、処理温度は、特に限定されないが、80～300℃が好ましく、85～270℃がより好ましく、90～240℃がさらに好ましい。このような範囲とすることで、耐熱分解性や溶剤溶解性に優れた樹脂が経済的に、かつ工業的に得られる。

[0038] 脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂と比較して酸素濃度が低くなり、軟化点が上昇する。例えば、前記記載の酸性触媒使用量 0.05 質量部、水の使用量 2000 質量部、処理時間 5 時間、処理温度 150℃で処理すると、酸素濃度は 0.1～8.0 質量%程度低くなり、軟化点は 3～100℃程度上昇する。

[0039] 本実施の形態の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性や溶剤への溶解性の観点から、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）分析により測定されるポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）が 250～1500 であることが好ましく、より好ましくは 275～1400 であり、さらに好ましくは 300～1300 である。

本実施の形態の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性や溶剤への溶解性の観点から、GPC 分析により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）が 300～5000 であることが好ましく、より好ましくは 400～4000 であり、さらに好ましくは 500～3000 である。

本実施の形態の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特

に限定されないが、耐熱分解性や溶剤への溶解性の観点から、分散度 (M_w / M_n) が 1.2 ~ 7.0 であることが好ましく、より好ましくは 1.25 ~ 6.75 であり、さらに好ましくは 1.3 ~ 6.5 である。

[0040] 本実施の形態の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性や溶剤への溶解性の観点から、有機元素分析による樹脂中の炭素濃度が 75 ~ 92 質量%であることが好ましく、より好ましくは 77.5 ~ 91 質量%であり、さらに好ましくは 80 ~ 90 質量%である。

[0041] 本実施の形態の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性、溶剤への溶解性、後述する変性工程での (2) 式で示される化合物との反応性の観点から、有機元素分析による樹脂中の酸素濃度が 2.5 ~ 15 質量%であることが好ましく、より好ましくは 3 ~ 13 質量%あり、さらに好ましくは 3.5 ~ 11 質量%である。

[0042] 本実施の形態の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性、ハンドリングの観点から、軟化点が 50 ~ 120℃であることが好ましく、より好ましくは 60 ~ 110℃であり、さらに好ましくは 70 ~ 100℃である。

[0043] 本実施の形態の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性や溶剤への溶解性の観点から、水酸基価が 5 ~ 50 であることが好ましく、より好ましくは 7.5 ~ 45 であり、さらに好ましくは 10 ~ 40 である。

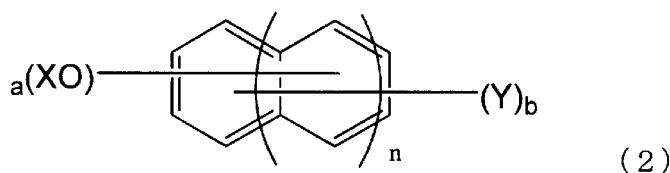
[0044] <変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂>

本実施形態の変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、前記ナフタレンホルムアルデヒド樹脂又は脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂と、式 (2) で示される化合物を酸性触媒の存在下で加熱し、反応させることにより得られる。

本実施形態においては、前記反応を変性反応と称する。

[0045]

[化5]



(式(2)中、X及びYはそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、又はシクロヘキシル基を表し、a及びbはそれぞれ1～3の整数を表し、nは0～2の整数を表す。)

式(2)においては、製造上の観点から、X及びYが炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、又はシクロヘキシル基であることが好ましく、a及びbが1～2、nが1～2であることが好ましい。

式(2)で示される具体的な化合物としては、例えば、フェノール、メトキシフェノール、ベンゾキシフェノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、クレゾール、フェニルフェノール、ナフトール、メトキシナフトール、ベンゾキシナフトール、ジヒドロキシナフタレン、ヒドロキシアントラセン、メトキシアントラセン、ベンゾキシアントラセン、ジヒドロキシアントラセン等を例示することができる。

これらのうち、少なくとも2個のベンゼン環の非共有電子対が関与する共役構造を含むフェノール誘導体は、耐熱分解性に優れるため好ましく、フェノール、フェニルフェノール、ナフトール、メトキシナフトール、ベンゾキシナフトール、ジヒドロキシナフタレン、ヒドロキシアントラセン、メトキシアントラセン、ベンゾキシアントラセン、ジヒドロキシアントラセンがより好ましい。

また、これらのうち、ヒドロキシ基を有するものは、酸架橋剤との架橋性に優れるため、更に好ましく、フェノール、フェニルフェノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、ヒドロキシアントラセン、ジヒドロキシアントラセンが特に好ましい。

[0046] 式(2)で示される化合物の使用量は、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂中の含有酸素モル数1モルに対して、0.1～5モルが好ましく、0.2～

4 モルがより好ましく、0.3～3 モルがさらに好ましい。このような範囲とすることで、得られる変性ナフタレン樹脂の収率を比較的高く維持でき、かつ未反応で残る(2)で示される化合物の量を少なくすることができる。

ここで、含有酸素モル数は、有機元素分析によりナフタレンホルムアルデヒド樹脂中の酸素濃度(質量%)を測定し、下記計算式に従って算出することができる。

$$\text{含有酸素モル数 (mol)} = \text{使用樹脂量 (g)} \times \text{酸素濃度 (質量\%)} / 16$$

[0047] 本実施の形態における前記変性反応に使用し得る酸性触媒は、特に限定されず、公知の無機酸、有機酸より適宜選択することができ、例えば塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、ふっ酸等の無機酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、ギ酸、p-トールエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸；塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸；あるいはケイタングステン酸、リントングステン酸、ケイモリブデン酸又はリンモリブデン酸等の固体酸が挙げられる。なかでも、環境問題や製造上の観点から、硫酸、シュウ酸、クエン酸、p-トールエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、リントングステン酸が好ましい。

[0048] 酸性触媒の使用量は、特に限定されないが、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂100質量部に対して、0.0001～100質量部が好ましく、より好ましくは0.001～85質量部、さらに好ましくは0.001～70質量部となるよう調整する。このような範囲とすることで、適当な反応速度が得られ、かつ反応速度が大きいことに基づく樹脂粘度の増加を防ぐことができる。また、酸性触媒は一括で仕込んで分割で仕込んでよい。

[0049] 本実施の形態における前記変性反応は、特に限定されず、例えば、酸性触

媒存在下、通常常圧で行われ、使用する原料が相溶する温度以上（通常 80 ～ 300℃）で加熱還流、又は生成水を留去させながら行う。圧力は常圧でも加圧でもよい。必要に応じて、系内に窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを通気してもよい。

[0050] 本実施の形態における前記変性反応は、必要に応じて、縮合反応に不活性な溶媒を使用することもできる。前記溶媒としては、例えばトルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素；ヘプタン、ヘキサン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ジオキサン、ジブチルエーテル等のエーテル；2-プロパノール等のアルコール；メチルイソブチルケトン等のケトン；エチルプロピオネート等のカルボン酸エステル；酢酸等のカルボン酸等が挙げられる。

[0051] 本実施の形態における前記変性反応の反応時間は、0.5 ～ 20 時間が好ましく、1 ～ 15 時間がより好ましく、2 ～ 10 時間がさらに好ましい。このような範囲とすることで、耐熱分解性や溶剤への溶解性に優れた樹脂が経済的に、かつ工業的に得られる。

[0052] 本実施の形態における前記変性反応の反応温度は 80 ～ 300℃が好ましく、85 ～ 270℃がより好ましく、90 ～ 240℃がさらに好ましい。このような範囲とすることで、耐熱分解性や溶剤への溶解性に優れた樹脂が経済的に、かつ工業的に得られる。

[0053] 前記変性反応終了後、必要に応じて、前記溶媒をさらに添加して希釈した後、静置することにより二相分離させ、油相である樹脂相と水相を分離した後、さらに水洗を行うことで酸性触媒を完全に除去し、添加した溶媒及び未反応の原料を蒸留等の一般的な方法で除去することにより、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂が得られる。

[0054] 本実施の形態の変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、変性前のナフタレンホルムアルデヒド樹脂又は脱アセタール結合ホルムアルデヒド樹脂と比較して耐熱分解性及び水酸基価が上昇する。例えば、前記記載の酸性触媒使用量 0.05 質量部、反応時間 5 時間、反応温度 200℃で変性すると、耐

熱分解性は1～50％程度、水酸基価は1～300程度上昇する。

[0055] 本実施の形態の変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性や溶剤への溶解性の観点から、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）分析により測定されるポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）が250～1200であることが好ましく、より好ましくは275～1100であり、さらに好ましくは300～1000である。

本実施の形態の変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性や溶剤への溶解性の観点から、GPC分析により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）が300～3500であることが好ましく、より好ましくは350～3250であり、さらに好ましくは400～3000である。

本実施の形態の変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性や溶剤への溶解性の観点から、分散度（ M_w/M_n ）が1.2～3.0であることが好ましく、より好ましくは1.25～2.75であり、さらに好ましくは1.3～2.5である。

[0056] 本実施の形態の変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性や溶解への溶解性の観点から、有機元素分析による樹脂中の炭素濃度が75～92質量%であることが好ましく、より好ましくは77.5～91質量%であり、さらに好ましくは80～90質量%である。

[0057] 本実施の形態の変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性や溶剤への溶解性の観点から、有機元素分析による樹脂中の酸素濃度が2.5～15質量%であることが好ましく、より好ましくは3～13質量%であり、さらに好ましくは3.5～11質量%である。

[0058] 本実施の形態の変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されないが、耐熱分解性、ハンドリングの観点から、軟化点が60～240℃であることが好ましく、より好ましくは70～230℃であり、さらに好ましくは80～220℃である。

[0059] 本実施の形態の変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、特に限定されな

いが、耐熱分解性や溶剤への溶解性の観点から、水酸基価が60～260であることが好ましく、より好ましくは70～250であり、さらに好ましくは80～240である。

実施例

[0060] 以下、本実施形態を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0061] <分子量>

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）分析により、ポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）を求め、分散度（ M_w/M_n ）を求めた。

装置：Shodex GPC-101型（昭和電工（株）製）

カラム：LF-804×3

溶離液：THF 1ml/min

温度：40℃

<樹脂中の炭素・酸素濃度>

有機元素分析により樹脂中の炭素・酸素濃度（質量%）を測定した。また、樹脂1g当たりの含有酸素モル数を下記計算式に従って算出した。

装置：CHNコーダーMT-6（ヤナコ分析工業（株）製）

計算式：樹脂1g当たりの含有酸素モル数（mol/g）＝酸素濃度（質量%）／16

<軟化点>

JIS-K5601に準拠して樹脂の軟化点を測定した。

<耐熱分解性>

耐熱分解性は、熱分析による400℃到達時点における熱重量減少率（熱分解量（%））の測定値を用いて評価した。

装置：TG/DTA6200（エス・アイ・アイ・ナノテクノロジー社製）

測定温度：30～550℃（昇温速度10℃/分）

測定雰囲気：Air流通下

＜水酸基価＞

JIS-K1557に準拠して樹脂の水酸基価を測定した。

[0062] ＜実施例1（ナフタレンホルムアルデヒド樹脂）＞

ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた、底抜きが可能な内容積1 Lの四つ口フラスコに、窒素気流中、ナフタレン64.1 g (0.5 mol、関東化学(株)製)、40質量%ホルマリン水溶液150 g (ホルムアルデヒドとして2 mol、三菱ガス化学(株)製)及び98質量%硫酸(関東化学(株)製)79.7 gを仕込み、常圧下、100℃で攪拌、還流しながら6時間反応させた。希釈溶媒としてエチルベンゼン(関東化学(株)製)150 gを加え、静置後、下相の水相を除去した。さらに、中和及び水洗を行い、エチルベンゼン及び未反応のナフタレンを減圧下に留去し、淡黄色固体のナフタレンホルムアルデヒド樹脂69.7 gを得た。

GPC測定の結果、Mnは459、Mwは882、Mw/Mnは1.92であった。有機元素分析の結果、炭素濃度は86.4質量%、酸素濃度は8.0質量% (樹脂1 g当たりの含有酸素モル数は0.0050 mol/g)であった。軟化点は84℃で、水酸基価は25 mg KOH/gであった。

[0063] ＜実施例2（脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂）＞

ジムロート冷却管を設置したディーンスターク管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積0.5 Lの四つ口フラスコに、実施例1で得たナフタレンホルムアルデヒド樹脂50.0 g、エチルベンゼン(関東化学(株)製)50 g及びメチルイソブチルケトン(関東化学(株)製)50 gを仕込んで120℃で溶解後、攪拌しながら水蒸気流通下でパラトルエンスルホン酸(和光純薬工業(株)製)2.5 mgを加えて反応を開始した。2時間後、さらにパラトルエンスルホン酸(和光純薬工業(株)製)1.3 mgを加えてさらに3時間(計5時間)反応させた。

エチルベンゼン(関東化学(株)製)150 gで希釈後、中和及び水洗を行い、溶剤を減圧下に除去して、淡赤色固体の脱アセタール結合ナフタレン

ホルムアルデヒド樹脂 40.9 g を得た。

GPC 測定の結果、 M_n は 290、 M_w は 764、 M_w/M_n は 2.63 であった。有機元素分析の結果、炭素濃度は 87.9 質量%、酸素濃度は 5.9 質量%（樹脂 1 g 当たりの含有酸素モル数は 0.0037 mol/g ）であった。軟化点は 107°C で、水酸基価は 32 mg KOH/g であった。

[0064] <比較例 1（ジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂）>

ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた、底抜きが可能な内容積 1 L の四つ口フラスコに、窒素気流中、1,5-ジメチルナフタレン 78.1 g（ 0.5 mol 、三菱ガス化学（株）製）、40 質量%ホルマリン水溶液 150 g（ホルムアルデヒドとして 2 mol 、三菱ガス化学（株）製）及び 98 質量%硫酸（関東化学（株）製）66.2 g を仕込み、常圧下、 100°C で攪拌・還流しながら 6 時間反応させた。希釈溶媒としてエチルベンゼン（関東化学（株）製）150 g を加え、静置後、下相の水相を除去した。さらに、中和及び水洗を行い、エチルベンゼン及び未反応の 1,5-ジメチルナフタレンを減圧下に留去して、淡黄色固体のジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂 92.4 g を得た。

GPC 測定の結果、 M_n は 526、 M_w は 992、 M_w/M_n は 1.89 であった。有機元素分析の結果、炭素濃度は 83.9 質量%、酸素濃度は 8.6 質量%（樹脂 1 g 当たりの含有酸素モル数は 0.0054 mol/g ）であった。軟化点は 81°C で、水酸基価は 19 mg KOH/g であった。

[0065] <実施例 3（変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂）>

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積 0.5 L の四つ口フラスコに、窒素気流下で、実施例 1 で得たナフタレンホルムアルデヒド樹脂樹脂 50.0 g（含有酸素モル数 0.25 mol ）、1-ナフトール 72.2 g（ 0.50 mol 、東京化成工業（株）製）を仕込み、 120°C で加熱溶解させた後、攪拌しながらパラトルエンスルホン酸（和光純薬工業（株）製）3.8 mg を加え、反応を開始した。直ちに 190°C まで昇温して 3 時間攪拌保持した後、パラトルエンスルホン酸（和光純薬工業（株）製）2.

5 mg を加え、さらに 220℃ まで昇温させて 2 時間反応させた（計 5 時間）。混合溶剤（メタキシレン（三菱ガス化学（株）製）／メチルイソブチルケトン（関東化学（株）製）＝ 1／1（重量比））300 g で希釈後、中和及び水洗を行い、溶剤を減圧下に除去して、黒褐色固体の変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂 80.0 g を得た。

GPC 分析の結果、 M_n は 465、 M_w は 669、 M_w/M_n は 1.44 であった。有機元素分析の結果、炭素濃度は 89.5 質量%、酸素濃度は 5.2 質量% であった。400℃ 到達時点における熱重量減少率（%）は、15% であった。水酸基価は、198 mg KOH/g であった。また、得られた樹脂は、樹脂／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）＝ 1／9（重量比）で可溶であった。

[0066] <実施例 4（変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂）>

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積 0.3 L の四つ口フラスコに、窒素気流下で、実施例 2 で得た脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂 40.5 g（含有酸素モル数 0.15 mol）、1-ナフトール 43.3 g（0.30 mol、東京化成工業（株）製）を仕込み、120℃ で加熱溶解させた後、攪拌しながらパラトルエンスルホン酸（和光純薬工業（株）製）2.3 mg を加え、反応を開始した。直ちに 190℃ まで昇温して 3 時間攪拌保持した後、パラトルエンスルホン酸（和光純薬工業（株）製）1.5 mg を加え、さらに 220℃ まで昇温させて 2 時間反応させた（計 5 時間）。混合溶剤（メタキシレン（三菱ガス化学（株）製）／メチルイソブチルケトン（関東化学（株）製）＝ 1／1（重量比））180 g で希釈後、中和及び水洗を行い、溶剤を減圧下に除去して、黒褐色固体の変性脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂 48.1 g を得た。

GPC 分析の結果、 M_n は 493、 M_w は 750、 M_w/M_n は 1.52 であった。有機元素分析の結果、炭素濃度は 89.9 質量%、酸素濃度は 4.9 質量% であった。400℃ 到達時点における熱重量減少率（%）は、9% であった。水酸基価は、192 mg KOH/g であった。また、得られた

樹脂は、樹脂／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）＝1／9（重量比）で可溶であった。

[0067] ＜比較例2（変性ジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂）＞

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積0.5 Lの四つ口フラスコに、窒素気流下で、比較例1で得た樹脂46.3 g（含有酸素モル数0.25 mol）、1-ナフトール72.2 g（0.50 mol、東京化成工業（株）製）を仕込み、120℃で加熱溶融させた後、攪拌しながらパラトルエンスルホン酸（和光純薬工業（株）製）3.6 mgを加え、反応を開始した。直ちに190℃まで昇温して3時間攪拌保持した後、パラトルエンスルホン酸（和光純薬工業（株）製）2.4 mgを加え、さらに220℃まで昇温させて2時間反応させた（計5時間）。混合溶剤（メタキシレン（三菱ガス化学（株）製）／メチルイソブチルケトン（関東化学（株）製）＝1／1（重量比））300 gで希釈後、中和及び水洗を行い、溶剤を減圧下に除去して、黒褐色固体の変性ジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂79.4 gを得た。

GPC分析の結果、Mnは462、Mwは693、Mw／Mnは1.50であった。有機元素分析の結果、炭素濃度は89.3質量%、酸素濃度は4.7質量%であった。400℃到達時点における熱重量減少率（%）は、32%であった。水酸基価は、195 mg KOH／gであった。また、得られた樹脂は、樹脂／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）＝1／9（重量比）で可溶であった。

[0068] ＜実施例5（ナフタレンホルムアルデヒド樹脂）＞

ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた、底抜きが可能な内容積2 Lの四つ口フラスコに、窒素気流中、ナフタレン288 g（2.25 mol、和光純薬工業（株）製）、37質量%ホルマリン水溶液821 g（ホルムアルデヒドとして10.1 mol、三菱ガス化学（株）製）及び98質量%硫酸（三菱ガス化学（株）製）407 gを仕込み、常圧下、100℃前後で攪拌、還流しながら7時間反応させた。希釈溶媒としてエチルベンゼン（和

光純薬工業（株）製）500 gを加え、静置後、下相の水相を除去した。さらに、中和及び水洗を行い、エチルベンゼン及び未反応のナフタレンを減圧下に留去し、淡黄色固体のナフタレンホルムアルデヒド樹脂379 gを得た。

GPC測定の結果、 M_n は455、 M_w は888、 M_w/M_n は1.95であった。有機元素分析の結果、炭素濃度は84.6質量%、酸素濃度は9.2質量%であった。軟化点は72℃であった。

[0069] <実施例6（ナフタレンホルムアルデヒド樹脂）>

ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた、底抜きが可能な内容積2 Lの四つ口フラスコに、窒素気流中、37質量%ホルマリン水溶液912 g（ホルムアルデヒドとして11.2 mol、三菱ガス化学（株）製）及び98質量%硫酸（三菱ガス化学（株）製）485 gを仕込み、常圧下、100℃前後で攪拌、還流しながらナフタレン288 g（2.25 mol、和光純薬工業（株）製）を6時間かけて滴下し、そのままさらに1時間反応させた。希釈溶媒としてエチルベンゼン（和光純薬工業（株）製）500 gを加え、静置後、下相の水相を除去した。さらに、中和及び水洗を行い、エチルベンゼン及び未反応のナフタレンを減圧下に留去し、淡黄色固体のナフタレンホルムアルデヒド樹脂371 gを得た。

GPC測定の結果、 M_n は530、 M_w は1090、 M_w/M_n は2.06であった。有機元素分析の結果、炭素濃度は83.8質量%、酸素濃度は10.0質量%であった。軟化点は80℃であった。

[0070] <実施例7（ナフタレンホルムアルデヒド樹脂）>

ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた、底抜きが可能な内容積2 Lの四つ口フラスコに、窒素気流中、86質量%パラホルムアルデヒド384 g（ホルムアルデヒドとして11.0 mol、三菱ガス化学（株）製）、イオン交換水437 g（三菱ガス化学（株）製）、1-ブタノール297 g（和光純薬工業（株）製）及び98質量%硫酸（三菱ガス化学（株）製）398 gを仕込み、常圧下、100℃前後で攪拌、還流しながらナフタレン2

56 g (2.0 mol、和光純薬工業(株)製)を6時間かけて滴下し、そのままさらに2時間反応させた。希釈溶媒としてエチルベンゼン(和光純薬工業(株)製)500 gを加え、静置後、下相の水相を除去した。さらに、中和及び水洗を行い、エチルベンゼン及び未反応のナフタレンを減圧下に除去し、淡黄色液体のナフタレンホルムアルデヒド樹脂319 gを得た。

GPC測定の結果、 M_n は318、 M_w は399、 M_w/M_n は1.25であった。有機元素分析の結果、炭素濃度は78.4質量%、酸素濃度は14.1質量%であった。

[0071] <実施例8(脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂)>

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積0.5 Lの四つ口フラスコに、実施例5で得たナフタレンホルムアルデヒド樹脂250.0 gを仕込んで120℃で溶解後、攪拌しながら水蒸気流通下でパラトルエンスルホン酸(和光純薬工業(株)製)25 mgを加えて190℃まで昇温した後、そのまま4時間反応を行い、淡赤色固体の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂230 gを得た。

GPC測定の結果、 M_n は664、 M_w は2396、 M_w/M_n は3.61であった。有機元素分析の結果、炭素濃度は89.4質量%、酸素濃度は4.6質量%であった。

[0072] <実施例9(脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂)>

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積0.5 Lの四つ口フラスコに、実施例5で得たナフタレンホルムアルデヒド樹脂204.0 gを仕込んで120℃で溶解後、攪拌しながら水蒸気流通下でパラトルエンスルホン酸(和光純薬工業(株)製)40 mgを加えて190℃まで昇温した後、そのまま4時間反応を行い、淡赤色固体の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂184 gを得た。

GPC測定の結果、 M_n は747、 M_w は3804、 M_w/M_n は5.09であった。有機元素分析の結果、炭素濃度は90.5質量%、酸素濃度は3.6質量%であった。

[0073] <実施例 10 (脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂)>

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積 0.5 L の四つ口フラスコに、実施例 5 で得たナフタレンホルムアルデヒド樹脂 250.0 g を仕込んで 120℃ で溶解後、攪拌しながら水蒸気流通下でパラトルエンスルホン酸（和光純薬工業（株）製）125 mg を加えて 190℃ まで昇温した後、そのまま 4 時間反応を行い、淡赤色固体の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂 220 g を得た。

GPC 測定の結果、Mn は 809、Mw は 5382、Mw/Mn は 6.66 であった。有機元素分析の結果、炭素濃度は 90.9 質量%、酸素濃度は 3.2 質量% であった。

[0074] <実施例 11 (脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂)>

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積 0.5 L の四つ口フラスコに、実施例 6 で得たナフタレンホルムアルデヒド樹脂 132.0 g を仕込んで 120℃ で溶解後、攪拌しながら水蒸気流通下でパラトルエンスルホン酸（和光純薬工業（株）製）2.6 mg を加えて 190℃ まで昇温した後、そのまま 4 時間反応を行い、淡赤色固体の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂 111 g を得た。

GPC 測定の結果、Mn は 648、Mw は 1884、Mw/Mn は 2.91 であった。有機元素分析の結果、炭素濃度は 87.1 質量%、酸素濃度は 6.8 質量% であった。

[0075] <実施例 12 (脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂)>

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積 0.5 L の四つ口フラスコに、実施例 7 で得たナフタレンホルムアルデヒド樹脂 135.0 g を仕込んで 120℃ で攪拌しながら水蒸気流通下でパラトルエンスルホン酸（和光純薬工業（株）製）2.7 mg を加えて 190℃ まで昇温した後、そのまま 4 時間反応を行い、淡赤色固体の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂 83 g を得た。

GPC 測定の結果、Mn は 430、Mw は 696、Mw/Mn は 1.62

であった。有機元素分析の結果、炭素濃度は85.6質量%、酸素濃度は8.0質量%であった。

[0076] <実施例13(変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂)>

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積0.5Lの四つ口フラスコに、窒素気流下でフェノール(和光純薬工業(株)製)105gを仕込み、100℃に昇温した後、パラトルエンスルホン酸(和光純薬工業(株)製)19.1mgを加えて常圧下、実施例11で得た脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂87.0gをエチルベンゼン(和光純薬工業(株)製)37gに溶かした溶液を190℃に昇温しながら1時間かけて滴下し、そのままさらに3時間反応させた。

混合溶剤(エチルベンゼン/メチルイソブチルケトン(和光純薬工業(株)製)=1/1(重量比))400gで希釈後、中和及び水洗を行い、溶剤及び未反応フェノールを減圧下に除去して、黒褐色固体の変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂110.0gを得た。

GPC分析の結果、Mnは649、Mwは1019、Mw/Mnは1.57であった。有機元素分析の結果、炭素濃度は87.4質量%、酸素濃度は6.7質量%であった。400℃到達時点における熱重量減少率(%)は、8%であった。水酸基価は、198mgKOH/gであった。また、得られた樹脂は、樹脂/プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)=1/9(重量比)で可溶であった。

[0077] <実施例14(変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂)>

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積0.5Lの四つ口フラスコに、窒素気流下でフェノール(和光純薬工業(株)製)156gを仕込み、100℃に昇温した後、パラトルエンスルホン酸(和光純薬工業(株)製)23.9mgを加えて常圧下、実施例12で得た脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂83.4gをエチルベンゼン(和光純薬工業(株)製)36gに溶かした溶液を190℃に昇温しながら1時間かけて滴下し、そのままさらに3時間反応させた。

混合溶剤（エチルベンゼン／メチルイソブチルケトン（和光純薬工業（株）製）＝１／１（重量比））４００ｇで希釈後、中和及び水洗を行い、溶剤及び未反応フェノールを減圧下に除去して、黒褐色固体の変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂９９．０ｇを得た。

GPC分析の結果、 M_n は４８０、 M_w は６３０、 M_w/M_n は１．３１であった。有機元素分析の結果、炭素濃度は８６．３質量％、酸素濃度は７．８質量％であった。４００℃到達時点における熱重量減少率（％）は、１６％であった。水酸基価は、２４２ｍｇＫＯＨ／ｇであった。また、得られた樹脂は、樹脂／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）＝１／９（重量比）で可溶であった。

[0078] ＜実施例１５（変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂）＞

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積０．５Ｌの四つ口フラスコに、窒素気流下で１－ナフトール（スガイ化学工業（株）製）１２１ｇを仕込み、１２０℃に昇温した後、パラトルエンスルホン酸（和光純薬工業（株）製）１８．８ｍｇを加えて常圧下、実施例１２で得た脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂６７．１ｇをエチルベンゼン（和光純薬工業（株）製）２８．９ｇに溶かした溶液を１９０℃に昇温しながら１時間かけて滴下し、そのままさらに３時間反応させた。

混合溶剤（エチルベンゼン／メチルイソブチルケトン（和光純薬工業（株）製）＝１／１（重量比））４００ｇで希釈後、中和及び水洗を行い、溶剤及び未反応ナフトールを減圧下に除去して、黒褐色固体の変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂１０８．０ｇを得た。

GPC分析の結果、 M_n は４８１、 M_w は６１９、 M_w/M_n は１．２９であった。有機元素分析の結果、炭素濃度は８８．５質量％、酸素濃度は６．０質量％であった。４００℃到達時点における熱重量減少率（％）は、１１％であった。水酸基価は、１８６ｍｇＫＯＨ／ｇであった。また、得られた樹脂は、樹脂／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）＝１／９（重量比）で可溶であった。

[0079] [表1]

	実施 例3	実施 例4	比較 例2	実施 例13	実施 例14	実施 例15
熱重量減少率 @400°C、Air流通下	15%	9%	32%	8%	16%	11%
溶解性 (PGMEA10wt%)	○	○	○	○	○	○

[0080] 表1より、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、変性ジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂と比較して、耐熱分解性に優れ、かつプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に対する溶解性も優れていることが分かる。

[0081] なお、本出願は、2012年1月31日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願2012-018080号）に基づく優先権を主張しており、その内容はここに参照として取り込まれる。

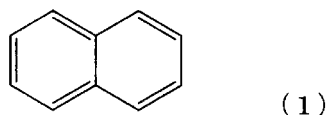
産業上の利用可能性

[0082] 本発明のナフタレンホルムアルデヒド樹脂、脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂及び変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、電気用絶縁材料、レジスト用樹脂、半導体用封止樹脂、プリント配線板用接着剤、電気機器・電子機器・産業機器等に搭載される電気用積層板のマトリックス樹脂、ビルドアップ積層板材料、繊維強化プラスチック用樹脂、液晶表示パネルの封止用樹脂、塗料、各種コーティング剤、接着剤、半導体用のコーティング剤又は半導体製造におけるレジスト用樹脂等の広範な用途に利用可能である。

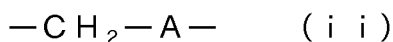
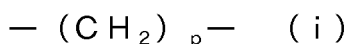
請求の範囲

[請求項1] 式(1)で示される化合物(A)とホルムアルデヒド(B)とを酸性触媒の存在下で、(A):(B)=1:1~1:20のモル比で反応させて得られるナフタレンホルムアルデヒド樹脂。

[化1]



[請求項2] ナフタレン環の少なくとも一部が式(i)で示される結合及び／又は式(ii)で示される結合で架橋されている、請求項1記載のナフタレンホルムアルデヒド樹脂。



(前記式(i)中のpは1~10の整数を表し、式(ii)中のAは $(OCH_2)_m$ を表し、mは1~10の整数を表す。)

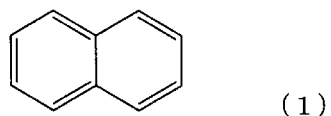
[請求項3] 重量平均分子量が300~2000である、請求項1又は2に記載のナフタレンホルムアルデヒド樹脂。

[請求項4] 炭素濃度が75~90質量%である、請求項1~3のいずれか一項に記載のナフタレンホルムアルデヒド樹脂。

[請求項5] 前記化合物(A)と前記ホルムアルデヒド(B)との反応を、アルコールの共存下で行う、請求項1~4のいずれか一項に記載のナフタレンホルムアルデヒド樹脂。

[請求項6] 式(1)で示される化合物(A)とホルムアルデヒド(B)とを酸性触媒の存在下で、(A):(B)=1:1~1:20のモル比で反応させる、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂の製造方法。

[化2]



[請求項7] 前記化合物（A）と前記ホルムアルデヒド（B）との反応を、アルコールの共存下で行う、請求項6記載のナフタレンホルムアルデヒド樹脂の製造方法。

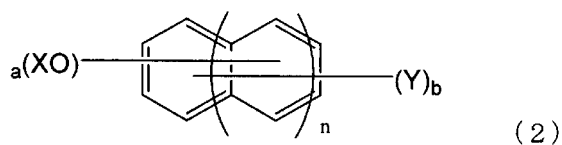
[請求項8] 請求項1記載のナフタレンホルムアルデヒド樹脂を水及び酸性触媒存在下で脱アセタール処理することにより得られる脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂。

[請求項9] 請求項1記載のナフタレンホルムアルデヒド樹脂を水及び酸性触媒存在下で脱アセタール処理する工程を含み、前記酸性触媒の使用量が、前記ナフタレンホルムアルデヒド樹脂100質量部に対して、0.0001～100質量部である、脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂の製造方法。

[請求項10] 前記脱アセタール処理が、反応温度が80～300℃、反応時間が0.5～20時間である、請求項9記載の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂の製造方法。

[請求項11] 請求項1記載のナフタレンホルムアルデヒド樹脂又は請求項8記載の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂と、式（2）で示される化合物とを、酸性触媒の存在下で反応させて得られる変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂。

[化3]



（式（2）中、X及びYはそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、又はシクロヘキシル基を表し、a及びbはそれぞれ1～3の整数を表し、nは0～2の整数を表す。）

[請求項12] 前記式（2）で示される化合物が、フェノール、フェニルフェノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、ヒドロキシアントラセン

及びジヒドロキシアントラセンからなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 1 記載の変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂。