



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：200936623

(43) 公開日：中華民國98(2009)年9月1日

(21) 申請案號：097147362

(22) 申請日：中華民國97(2008)年12月5日

(51) Int. Cl.:

**C08G10/04 (2006.01)**

**C07C45/54 (2006.01)**

**C07C49/83 (2006.01)**

**C07C67/14 (2006.01)**

**C07C69/753 (2006.01)**

(30) 優先權主張：2007/12/07

日本

2007-317102

2007/12/10

日本

2007-318874

(71) 申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司 MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

日本

(72) 發明人：北誠二 KITA, SEIJI；荻原雅司 OGIWARA, MASASHI；北村光晴 KITAMURA,

MITSU HARU；小黑大 OGURO, DAI；東原豪 HIGASHIHARA, GOU

(72) 代理人：何金塗；何秋遠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 34 頁

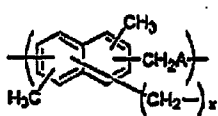
(54) 名稱

改質萘甲醛樹脂及含有三環癸烷骨架之萘酚化合物及酯化合物

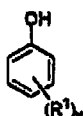
MODIFIED NAPHTHALENE FORMALDEHYDE RESIN, TRICYCLODECANE-CONTAINING NAPHTHOL COMPOUND AND ESTER COMPOUND

(57) 摘要

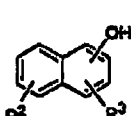
一種改質二甲基萘甲醛樹脂，係耐熱性優良，適用於電器用絕緣材料、光阻劑用樹脂、半導體用封裝樹脂、印刷配線板用黏著劑、搭載於電動機器・電子機器・產業機器等之電器用積層板及預浸體的基質樹脂、聚集積層板材料、纖維強化塑膠用樹脂、液晶顯示面板之封裝用樹脂、塗料、各種被覆劑、黏著劑、電器、電子零件之積層板、成形品、皮膜材、封裝材等之熱硬化性樹脂，其係將分子內具有下述通式[1]所示之構成單位的多官能二甲基萘甲醛樹脂，藉由以選自於下述通式[2]所示之酚類、下述通式[3]所示之萘酚類及下述通式[4]所示之萘酚類所構成的群組之至少1種(唯須含通式[3]所示之萘酚類或通式[4]所示之萘酚類中任一)來予以改質而得。



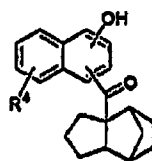
[1]



[2]



[3]



[4]



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：200936623

(43) 公開日：中華民國98(2009)年9月1日

(21) 申請案號：097147362

(22) 申請日：中華民國97(2008)年12月5日

(51) Int. Cl.:

**C08G10/04 (2006.01)**

**C07C45/54 (2006.01)**

**C07C49/83 (2006.01)**

**C07C67/14 (2006.01)**

**C07C69/753 (2006.01)**

(30) 優先權主張：2007/12/07

日本

2007-317102

2007/12/10

日本

2007-318874

(71) 申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司 MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

日本

(72) 發明人：北誠二 KITA, SEIJI；荻原雅司 OGIWARA, MASASHI；北村光晴 KITAMURA,

MITSU HARU；小黑大 OGURO, DAI；東原豪 HIGASHIHARA, GOU

(72) 代理人：何金塗；何秋遠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 34 頁

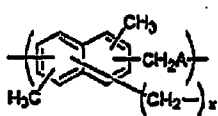
(54) 名稱

改質萘甲醛樹脂及含有三環癸烷骨架之萘酚化合物及酯化合物

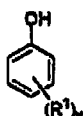
MODIFIED NAPHTHALENE FORMALDEHYDE RESIN, TRICYCLODECANE-CONTAINING NAPHTHOL COMPOUND AND ESTER COMPOUND

(57) 摘要

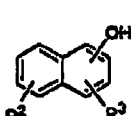
一種改質二甲基萘甲醛樹脂，係耐熱性優良，適用於電器用絕緣材料、光阻劑用樹脂、半導體用封裝樹脂、印刷配線板用黏著劑、搭載於電動機器・電子機器・產業機器等之電器用積層板及預浸體的基質樹脂、聚集積層板材料、纖維強化塑膠用樹脂、液晶顯示面板之封裝用樹脂、塗料、各種被覆劑、黏著劑、電器、電子零件之積層板、成形品、皮膜材、封裝材等之熱硬化性樹脂，其係將分子內具有下述通式[1]所示之構成單位的多官能二甲基萘甲醛樹脂，藉由以選自於下述通式[2]所示之酚類、下述通式[3]所示之萘酚類及下述通式[4]所示之萘酚類所構成的群組之至少1種(唯須含通式[3]所示之萘酚類或通式[4]所示之萘酚類中任一)來予以改質而得。



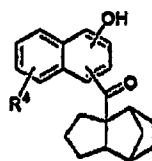
[1]



[2]



[3]



[4]

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明涉及改質萘甲醛樹脂。又，本發明涉及用於製造該改質萘甲醛樹脂的含有三環癸烷骨架之萘酚化合物及成爲其原料之酯化合物。

### 【先前技術】

改質萘甲醛樹脂適用於電器用絕緣材料、光阻劑用樹脂、半導體用封裝樹脂、印刷配線板用黏著劑、搭載於電動機器、電子機器、產業機器等之電器用積層板及預浸體之基質樹脂、聚集積層板材料、纖維強化塑膠用樹脂、液晶顯示面板之封裝用樹脂、塗料、各種被覆劑、黏著劑等廣泛用途。

已知有使一甲基萘及 / 或二甲基萘爲主要成分之多環芳烴與聚甲醛，於芳族一磺酸之存在下反應而得之芳烴樹脂，其與液態環氧樹脂之相溶性及於二甲苯之溶解性優良(參考專利文獻 1)。

並已知有使甲氧基亞甲萘化合物，與酚、甲酚或萘酚等具有酚式羥基之化合物，於二乙基硫酸之存在下反應，製得其構造爲萘與具有酚式羥基之化合物介著亞甲基結合之酚樹脂的方法(參考專利文獻 2)。

而，使多環芳烴甲醛樹脂與具有酚式羥基之化合物起縮合反應得之樹脂，爲用作熱硬化性樹脂，以多官能性爲較佳。

然而，以萘及一甲基萘爲樹脂原料時，難以藉通常方法製得多官能性樹脂，必須進行如界面反應之特殊反應(參

考專利文獻 2 及 3)。

專利文獻 1	日本專利特開昭 54-86593 號公報
專利文獻 2	特開 2004-91550 號公報
專利文獻 3	特開昭 61-228013 號公報
專利文獻 4	特開平 11-92543 號公報

### 【發明內容】

發明所欲解決之課題

依本發明人等之探討得知，以萘、一甲基萘及二甲基萘為原料，有時亦不得多官能性樹脂；為製得可作為原料之多官能性樹脂，二甲基萘的種類之選擇極為重要。

本發明之目的在提供，以多官能性而富反應性之二甲基萘甲醛樹脂用作原料，將該二甲基萘甲醛樹脂以萘酚類，或萘酚類及酚類改質之，適用作熱硬化性樹脂的高耐熱性改質二甲基萘甲醛樹脂。並提供，可用於二甲基萘甲醛樹脂的改質之含有三環癸烷骨架之萘酚化合物及作為其原料之酯化合物。

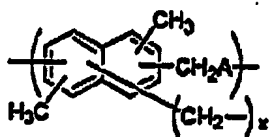
用以解決課題之手段

本發明人等進行了精心探討，結果得知，使用萘環中二者之苯環各有 1 個甲基之二甲基萘，使其與甲醛反應得多官能性二甲基萘甲醛樹脂，以其製得改質二甲基萘甲醛樹脂，即可達成上述目的。

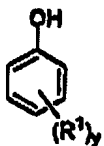
亦即，本發明涉及，

(1) 一種改質二甲基萘甲醛樹脂，其係藉由用選自於由下述通式 [2] 所示之酚類、下述通式 [3] 所示之萘酚類及下述通式 [4] 所示之萘酚類所構成群組之至少 1 種 (但是，必須含

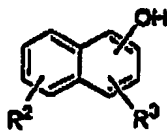
有下述通式 [3] 所示之萘酚類或下述通式 [4] 所示之萘酚類中的任一者)，對分子內具有下述通式 [1] 所示之構成單位的多官能二甲基萘甲醛樹脂予以改質而獲得之改質二甲基萘甲醛樹脂，



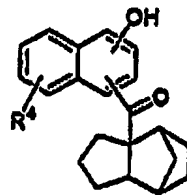
[1]



[2]



[3]



[4]

(式中， $R^1$  表示碳數 1~4 的烷基， $R^2$ 、 $R^3$  及  $R^4$  係各自獨立地表示氫原子或碳數 1~3 的烷基，又 A 係表示  $-(OCH_2)_t-$ ， $t$  為 0~2， $x$  係表示 0~4、 $y$  係表示 0~2 的整數)；

(2) 如上述 (1) 之改質二甲基萘甲醛樹脂，其係在分子內具有前述通式 [1] 所示之構成單位的多官能二甲基萘甲醛樹脂中，在直接連結於萘環的 6 個氫原子數中之經由前述製造二甲基萘甲醛樹脂的反應而被取代之氫原子數的平均值為 1.5~3.5；

(3) 如上述 (1) 或 (2) 之改質二甲基萘甲醛樹脂，其中做為分子內具有前述通式 [1] 所示之構成單位的多官能二甲基萘甲醛樹脂之原料的二甲基萘，係選自於由 1,5-二甲基萘、1,6-二甲基萘、2,6-二甲基萘、1,7-二甲基萘、1,8-二甲基萘及 2,7-二甲基萘所構成群組之至少 1 種；

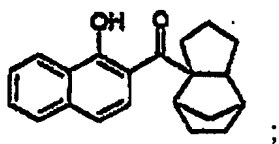
(4) 如上述 (3) 之改質二甲基萘甲醛樹脂，其中二甲基萘係以鄰二甲苯與 1,3-丁二烯、或對二甲苯與 1,3-丁二烯為起始原料，進行化學合成而得到的二甲基萘；

(5) 如上述 (1) 至 (4) 中任一的改質二甲基萘甲醛樹脂，其中

前述通式 [2] 所示之酚類係選自於由酚、甲酚、4-第三丁基酚及二甲苯酚所構成群組之至少 1 種；

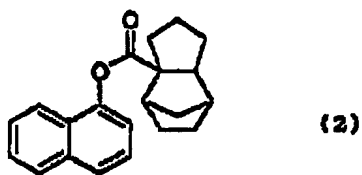
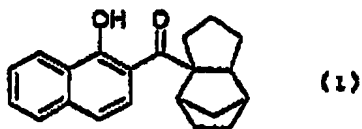
(6) 如上述 (1) 至 (5) 中任一的改質二甲基萘甲醛樹脂，其中前述通式 [3] 所示之萘酚類係 1-萘酚及 / 或 2-萘酚；

(7) 如上述 (1) 至 (6) 中任一的改質二甲基萘甲醛樹脂，其中前述通式 [4] 所示之萘酚類為下述化合物，

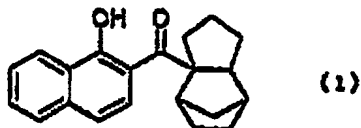


(8) 如上述 (1) 至 (7) 中任一的改質二甲基萘甲醛樹脂，其中重量平均分子量 (Mw) 為 500~5000；

(9) 製造下述式 (1) 所示含有三環癸烷骨架之萘酚化合物之方法，其係含有使下述式 (2) 所示之酯化合物進行弗利斯重排 (Fries rearrangement) 反應之步驟，

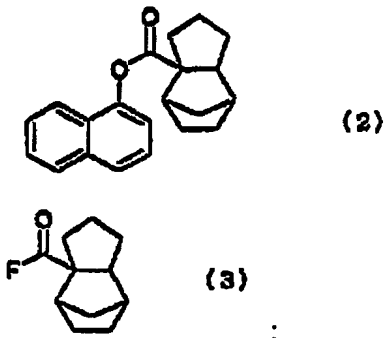


(10) 下述式 (1) 所示含有三環癸烷骨架之萘酚化合物，

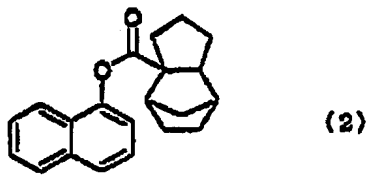


(11) 下述式 (2) 所示酯化合物之製法，其係含有在氟化氫的存在下，使三環 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 癸 -3- 烯與一氧化碳在 20~40℃ 之溫度下反應，以得到下述式 (3) 所示之醯氟，且在 20℃ 以下之溫度下使所得到的醯氟與 1-萘酚進行酯化

反應之步驟，



(12) 下述式(2)所示之酯化合物，

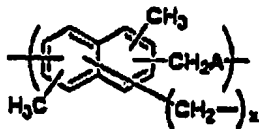


發明效果

本發明之改質二甲基萘甲醛樹脂耐熱性優良，適用作電器用絕緣材料、光阻劑用樹脂、半導體用封裝樹脂、印刷配線板用黏著劑、搭載於電動機器・電子機器・產業機器等之電器用積層板及預浸體之基質樹脂、聚集積層板材料、纖維強化塑膠用樹脂、液晶顯示面板之封裝用樹脂、塗料、各種被覆劑、黏著劑、電器、電子零件之積層板、成形品、皮膜材、封裝材等所用之熱硬化性樹脂。又，前述式(1)所示含有三環癸烷骨架之萘酚化合物，適用作各種工業化學原料、光學機能性材料、電子機能性材料的製造原料。

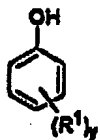
### 【實施方式】

如前敘，本發明係將分子內具有下述通式[1]

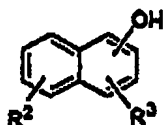


[1]

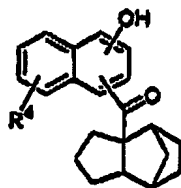
所示之構成單位的多官能二甲基萘甲醛樹脂，藉由以選自於下述通式 [2] 所示之酚類、下述通式 [3] 所示之萘酚類及下述通式 [4] 所示之萘酚類



[2]



[3]



[4]

所構成的群組之至少 1 種 (但是，必須含有通式 [3] 所示之萘酚類或通式 [4] 所示之萘酚類中的任一者) 來予以改質而得之改質二甲基萘甲醛樹脂 (以下或簡稱改質樹脂)。

於此，本說明書中，所謂多官能性二甲基萘甲醛樹脂的「多官能性」意指，在二甲基萘中的直接連結於萘環的 6 個氫原子數中之經由製造二甲基萘甲醛樹脂的反應而被取代之氫原子數的平均值 (以下，或謂「二甲基萘甲醛樹脂中每 1 萘環的取代氫原子數之平均值」) 超過 1.5。而該取代氫原子數係得到之樹脂經  $^1\text{H-NMR}$  測定，利用 2.3~3.2 ppm 附近之甲基質子的積分值、6.8~8.2 ppm 附近之直接連結於芳環的質子之積分值所算出的數值。

< 多官能性二甲基萘甲醛樹脂 >

多官能性二甲基萘甲醛樹脂係使萘環中 2 個苯環各有 1 個甲基的二甲基萘與甲醛經縮合反應而得。

(二甲基萘)

多官能性二甲基萘甲醛樹脂的原料二甲基萘係，以鄰

二甲苯與 1,3-丁二烯為起始原料，經化學合成而得。用於本發明之二甲基萘具體而言，係選自 1,5-二甲基萘、1,6-二甲基萘、2,6-二甲基萘、1,7-二甲基萘、1,8-二甲基萘及 2,7-二甲基萘所構成之群組的至少 1 種。

選自 1,5-二甲基萘、1,6-二甲基萘及 2,6-二甲基萘所構成之群組的至少 1 種之二甲基萘可藉由，使鄰二甲苯與 1,3-丁二烯在強鹼觸媒之存在下反應合成鄰甲苯-1-戊烯(步驟 A)，其次使環化得四氫萘化合物(步驟 B)，將該四氫萘化合物脫氫得萘化合物(步驟 C)，必要時經異構化得異構物(步驟 D)，經適當之蒸餾、晶析等分離、純化而得。

又，選自 1,7-二甲基萘、1,8-二甲基萘及 2,7-二甲基萘所構成之群組的至少 1 種二甲基萘可藉由，以對二甲苯與 1,3-丁二烯為起始原料，依前述步驟 A~C 及必要時之步驟 D 進行反應，經適當之蒸餾、晶析等分離、純化而得。

該步驟 A~D 可利用習知方法，例如特開 2006-70000 號公報所揭示之方法。

如此，以二甲苯類(鄰二甲苯、對二甲苯)與 1,3-丁二烯為起始原料，經含有前述步驟 A~C 及必要時之步驟 D 等步驟化學合成二甲基萘，以其製造二甲基萘甲醛樹脂，即可得多官能而富反應性，且樹脂中硫原子含量與氮原子含量皆為 0.5ppm 以下的多官能性二甲基萘甲醛樹脂。

用於本發明之原料二甲基萘，其係萘環中之 2 個苯環各有 1 個甲基的二甲基萘極為重要。經本發明人等之詳細探討得知，以無取代之萘；1-甲基萘等一甲基萘；選自僅於萘環之單一苯環有 2 個取代甲基的 1,2-二甲基萘、1,3-

二甲基萘、1,4-二甲基萘及 2,3-二甲基萘之至少 1 種二甲基萘為原料時，若非採用如界面反應之特殊反應形式，即不得多官能性的萘甲醛樹脂。又，使用有 3 個以上之取代甲基的萘化合物時，與甲醛之反應點(直接連結於萘環之氫原子數)少，不得多官能性之萘甲醛樹脂。

多官能性二甲基萘甲醛樹脂中，每 1 萘環之取代氫原子數的平均值係 1.5~3.5，1.8~3.5 較佳，2.0~3.5 更佳，2.0~3.3 又更佳，2.5~3.0 尤佳。該樹脂中每 1 萘環之取代氫原子數的平均值低於 1.5 則與第三成分反應性高之活性基(羥甲基、甲氧甲基等)傾向於減少，與第三成分反應得之改質樹脂的收量有減少之虞而不佳。尤以該取代氫原子數的平均值若係 2.0 以上，則與第三成分之反應性充分而較佳。另一方面，技術上難得該樹脂中每 1 萘環的取代氫原子數之平均值超出 3.5 者。

多官能性二甲基萘甲醛樹脂與具有活性氫之酚類、羧酸類、多元醇類等之反應性高。

#### (甲醛)

甲醛有例如，工業上易於取得之福馬林、聚甲醛及三噁吡等產生甲醛之化合物等。使縮合反應之際，二甲基萘與甲醛的莫耳比係 1 : 1~1 : 6，1 : 1.5~1 : 6 較佳，1 : 2~1 : 6 更佳，1 : 2.5~1 : 6 又更佳，1 : 2.5~1 : 5 尤佳。使二甲基萘與甲醛的莫耳比在前述範圍，即可維持得到之二甲基萘甲醛樹脂的較高樹脂收率，且可減少未反應之殘餘甲醛量。

(多官能性二甲基萘甲醛樹脂的製造方法)

前述二甲基萘與前述甲醛之縮合反應係在水及酸性觸媒之存在下實施。

酸性觸媒有硫酸、對甲苯磺酸等，一般以硫酸為適當。該酸性觸媒之較佳用量係例如，使用硫酸時，將甲醛、水及硫酸構成之成分中硫酸的濃度調整為 20~55 質量%，25~40 質量%更佳。使硫酸之濃度在如此範圍，則反應速度適當，並可防止因反應速度快而樹脂黏度升高。另一方面，使用對甲苯磺酸時，較佳者係以略高於使用硫酸時之濃度使用，例如將甲醛、水及對甲苯磺酸構成之成分中的對甲苯磺酸濃度調整為 35~60 質量%。

又，原料成分中，甲醛在甲醛、水及硫酸構成之成分中的濃度係以 20~40 質量%為佳。使甲醛之濃度為 20~40 質量%，即可得具實用性之反應速度。

萘化合物與甲醛之縮合反應通常係於常壓下，加熱至水的沸點 100℃ 一邊回流一邊進行。但反應溫度若係適當選在常溫 ~100℃ 之範圍即可，反應壓力可係 0.001~0.02MPa(表壓)左右之加壓。以熔點 100℃ 以上之二甲基萘為原料時，因使其反應溫度在熔點以上，以加壓至 0.01~0.02MPa(表壓)左右進行反應為佳。又，必要時可於縮合反應使用不活性溶劑。該溶劑有例如乙苯等芳烴；庚烷、己烷等飽和脂烴；環己烷等脂環烴；甲基異丁基酮等酮；二噁烷、二丁醚等醚；2-丙醇等醇；丙酸乙酯等羧酸酯；乙酸等羧酸。

反應時間通常以 4~10 小時左右為佳，5~8 小時更佳。以該反應時間，即有利於經濟性的、工業上的取得具有目

標性狀之二甲基萘甲醛樹脂。

又，本縮合反應必要時亦可添加甲醇、乙醇、異丙醇等脂族低級醇，加熱回流。添加脂族低級醇進行反應，脂族低級醇作為二甲基萘甲醛樹脂的末端基，亦即作為烷氧基被部分導入直接連結於重複單位構造之萘環的羥甲基，分子量即低而可壓低黏度。

縮合反應後，必要時亦可添加前述溶劑稀釋後，靜置使二相分離，分離出樹脂相(油相)與水相後，更經水洗完全去除酸性觸媒，以蒸餾等一般方法去除所添加之溶劑及未反應原料，以得到具有目標性狀之多官能性二甲基萘甲醛樹脂。

(多官能性二甲基萘甲醛樹脂的特性值)

如此所得之多官能性二甲基萘甲醛樹脂，其重量平均分子量(Mw)係以 300~1500 為佳，500~1300 更佳，800~1200 尤佳；分散度(Mw/Mn)係以 1.5~3 為佳，1.5~2.3 更佳。又，多官能性二甲基萘甲醛樹脂中，硫原子含量及氮原子含量皆為 0.5ppm 以下。

如此所得之多官能性二甲基萘甲醛樹脂可如下，以萘酚類等改質。

通式[1]的 A 表示  $-(OCH_2)_t-$ ，t 為 0~2。又，x 係 0~4，0~2 更佳，0~1 尤佳。

<改質二甲基萘甲醛樹脂>

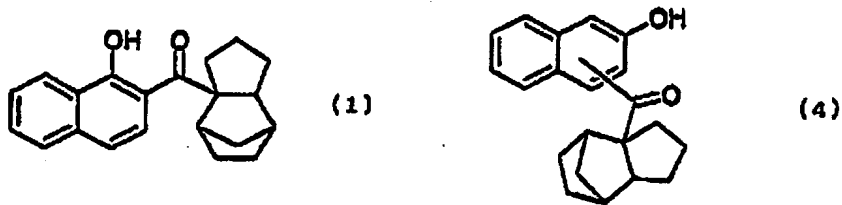
本發明中，以萘酚類，或萘酚類及酚類改質的改質二甲基萘甲醛樹脂，係於上述多官能性二甲基萘甲醛樹脂，添加具有酚式羥基之前述萘酚類及必要時之前述酚類，在

酸性觸媒之存在下，經縮合反應而得。該萘酚類如前述通式 [3] 或 [4] 所示，該酚類如前述通式 [2] 所示。

前述通式 [3] 之  $R^2$  及  $R^3$  係各自獨立地表示氫原子或碳數 1~3 的烷基。該烷基者有甲基、乙基、正丙基、異丙基。較佳者  $R^2$  及  $R^3$  皆為氫原子。

前述通式 [4] 之  $R^4$  表示氫原子或碳數 1~3 的烷基。該烷基者有甲基、乙基、正丙基、異丙基。 $R^4$  以係氫原子為佳。

萘酚類係以 1-萘酚、2-萘酚、下述式 (1) 或 (4)



所示之含有三環癸烷骨架之萘酚化合物為佳；從耐熱性之觀點，式 (1) 所示之含有三環癸烷骨架之萘酚化合物更佳。萘酚類可使用單獨 1 種，亦可併用 2 種以上。

將多官能性二甲基萘甲醛樹脂改質之際，從耐熱性之觀點，必須使用萘酚類。該萘酚類之用量，於前述通式 [3] 所示之萘酚類、前述通式 [4] 所示之萘酚類任一，皆各係以相對於多官能性二甲基萘甲醛樹脂 100 質量份為 10~150 質量份為佳，20~120 質量份更佳，30~100 質量份又更佳；從耐熱性之觀點，40~90 質量份尤佳。又，併用前述通式 [3] 所示之萘酚類與前述通式 [4] 所示之萘酚類時，該等之合計用量係以相對於多官能性二甲基萘甲醛樹脂 100 質量份為 10~150 質量份為佳，20~120 質量份更佳，30~100 質量份又更佳；從耐熱性之觀點，40~90 質量份尤佳。

又，前述通式[2]中， $R^1$ 表示碳數1~4的烷基。該烷基者有甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基。

$y$ 係0~2，0或1較佳。

酚類者係以使用選自酚、甲酚、4-第三丁酚、二甲苯酚及丙醯酚所構成之群組的至少1種為佳。

將多官能性二甲基萘甲醛樹脂改質之際，必要時，連同萘酚類使用酚類，即可調節耐熱性。此時，酚類之用量係以相對於多官能性二甲基萘甲醛樹脂100質量份80質量份以下為佳，40質量份以下更佳，10質量份以下又更佳；為提高改質樹脂的耐熱性，以不使用酚類為尤佳。

多官能性二甲基萘甲醛樹脂與前述萘酚類及前述酚類之縮合反應通常係於常壓下，在多官能性二甲基萘甲醛樹脂、萘酚類及酚類之熔點以上(通常為 $130\sim 250^{\circ}\text{C}$ )加熱回流而進行。又，必要時亦可於加壓下進行。而必要時亦可於縮合反應使用不活性溶劑。該溶劑者有例如乙苯等芳烴；庚烷、己烷等飽和脂烴；環己烷等脂環烴；甲基異丁基酮等酮；二噁烷、二丁醚等醚；2-丙醇等醇；丙酸乙酯等羧酸酯；乙酸等羧酸。

可用於縮合反應之酸性觸媒有硫酸、對甲苯磺酸等。這些之中，以對甲苯磺酸為較佳。酸性觸媒之用量，在使用對甲苯磺酸時較佳者係調整成，多官能性二甲基萘甲醛樹脂、萘酚類及對甲苯磺酸所構成之成分中，其濃度為 $0.0001\sim 0.5$ 質量%，更佳者 $0.01\sim 0.5$ 質量%，尤佳者 $0.05\sim 0.4$ 質量%。使對甲苯磺酸之濃度在該範圍則反應速

度適當，並可防止因反應速度快而樹脂黏度升高。

反應時間係以 1~10 小時為佳，2~6 小時左右更佳。以該反應時間，即有利於經濟性的、工業上的製得具有目標性狀之改質樹脂。

反應結束後，必要時再添加前述溶劑稀釋後，靜置使二相分離，分離出樹脂相(油相)與水相後，更予水洗完全去除酸性觸媒，以蒸餾等一般方法去除所添加之溶劑及未反應之萘酚類，以得到改質樹脂。

(改質樹脂的特性值)

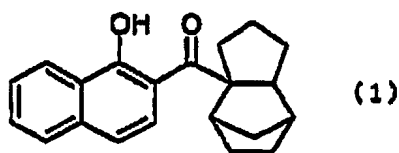
如此所得之本發明的改質樹脂，其羥基值(mgKOH/g)無特殊限制，以 10~500 為較佳，10~400 更佳，10~300 尤佳。

如此所得之本發明的改質樹脂，其重量平均分子量(M<sub>w</sub>)無特殊限制，以 500~5000 為佳，1000~5000 更佳，1500~5000 尤佳；分散度(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)係以 1.5~6 為佳，1.5~5 更佳，1.8~3.5 尤佳。

< 萘酚類之製造方法 >

通式 [4] 所示之萘酚類的製造方法如下。

為便於說明，舉下述式 (1)

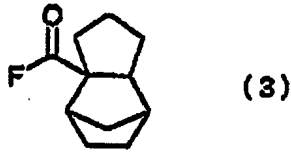


所示之含有三環癸烷骨架之萘酚化合物(以下簡稱萘酚化合物(1))之製造方法為例，而取代基之位置不同的其它萘酚化合物亦可由同樣方法製造。

前述萘酚化合物(1)可經以下 3 階段製造。

(第 1 階段)

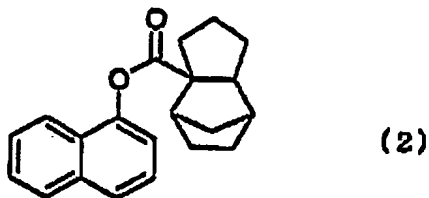
藉由三環 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 癸 -3- 烯 (以下簡稱 DHDCPD) 之羰基化反應，製造下述式 (3)



所示之醯氟 (下稱醯氟 (3))。

(第 2 階段)

經由前述醯氟 (3) 與 1-萘酚之酯化反應，製造下述式 (2)



所示之酯化合物 (下稱酯化合物 (2))。

(第 3 階段)

經由前述酯化合物 (2) 的弗利斯重排製造萘酚化合物 (1)。

(第 1 階段：醯氟 (3) 之製造)

使 DHDCPD 於氟化氫 (以下簡稱 HF) 之存在下及一氧化碳之加壓下反應，以得到含有醯氟 (3) 之羰基反應液。此際，一氧化碳中亦可含有氮、甲烷等不活性氣體。

一氧化碳分壓無特殊限制，但通常係 0.5~5MPa 程度，1~3MPa 更佳。一氧化碳分壓在上述範圍則羰基化反應可充分進行，不均化、聚合等副反應係受到抑制，亦不需龐大設備。反應溫度通常係 10~60℃，從收率之觀點，以 20~40℃ 為較佳，25~35℃ 更佳，30℃ 附近收率最高。

HF 以實質上無水者為佳。

從羰基化反應可充分進行，且能抑制不均化、聚合等副反應之觀點，以及 HF 之分離費用、反應裝置之容積效率等觀點，HF 之用量係相對於 DHDCPD，以 1~30 倍莫耳為佳，4~12 倍莫耳更佳，6~10 倍莫耳尤佳。

(第 2 階段：酯化合物 (2) 之製造)

雖可在從得自第 1 階段的含有醴氟 (3) 之羰基反應液分離 HF 後，與 1-萘酚反應；但因 HF 於酯化反應具觸媒作用，以不自羰基反應液分離 HF，直接與 1-萘酚混合反應，以得到含酯化合物 (2) 之酯反應液為較佳。

反應溫度係 20℃ 以下，從抑制生成之酯的分解、抑制所添加之醇的脫水反應所致之水的副產等觀點，以 -40~20℃ 為佳，-20~10℃ 更佳，-10~10℃ 尤佳。依反應溫度，有時會發生後敘之第 3 階段的弗利斯重排，無特殊問題。

1-萘酚之用量，其標準係以用在第 1 階段之 DHDCPD 的 0.1~3 倍莫耳為佳，0.3~2 倍莫耳更佳，0.3~0.8 倍莫耳尤佳。

(第 3 階段：含有三環癸烷骨架的萘酚化合物)

得自第 2 階段之含有酯化合物 (2) 的酯反應液予以升溫，進行酯化合物 (2) 之弗利斯重排，生成萘酚化合物 (1)。此重排反應亦係以 HP 用作觸媒。

反應溫度係以 -10~40℃ 為佳，-10~30℃ 更佳，-10~25℃ 又更佳，-10~20℃ 尤佳；以保持 6~40 小時為佳。但是，弗利斯重排體與酯化合物 (2) 之間有平衡組成存在，故於 20℃ 附近保持 1~3 小時提高弗利斯重排體之比率後，冷卻至

0°C 附近保持 8~10 小時，可更提高弗利斯重排體萘酚化合物 (1) 之比率。

上述第 1~3 階段之反應形式無特殊限制，可係半連續式或連續式。

於第 1~3 階段之反應的任一，亦可使用對於原料 DHDCPD 具溶解力，並對於 DHDCPD 及 HF 為不活性之溶劑，例如己烷、庚烷、癸烷等飽和脂烴類等。使用溶劑即易於抑制聚合反應，提升收率，但是使用過剩之溶劑則反應裝置的容積效率下降，同時，導致分離所需之單位能量惡化，是否使用、其用量須作適當選擇。於第 1 階段使用溶劑時，以係 DHDCPD 及 HF 合計之 0.5~1 倍質量為佳。於第 2 階段直接使用第 1 階段之溶劑時，以追加相對於 1-萘酚 0.5~1.5 倍質量之溶劑為佳。於第 1 階段及第 2 階段使用溶劑，則於第 3 階段沒有再追加溶劑之必要性。

(第 3 階段反應結束後之處理)

自經第 1~3 階段得之含有萘酚化合物 (1) 的反應液餾除 HF 後，以蒸餾等一般方法純化，可得萘酚化合物 (1) 占酯化合物 (2) 與萘酚化合物 (1) 之比例為 80 莫耳% 以上之萘酚化合物 (1)。

萘酚化合物 (1) 之三環癸烷骨架有 Endo 與 Exo 骨架異構物，萘酚化合物 (1) 係該等異構物之混合物。該三環癸烷骨架之 Endo 體 / Exo 體之比無特殊限制，第 1 階段之羰基化溫度為 30°C 時，Endo 體 / Exo 體之比係 0.4~0.6。

第 1 階段之原料 DHDCPD 之製法無特殊限制，可將雙環戊二烯 (以下簡稱 DCPD) 以習知方法，例如特開

2003-128593 號公報等所述之氫化法製造。

實施例

以下舉實施例更詳細說明本發明，但本發明不限於這些例。

(每 1 萘環的取代氫原子數之平均值)

$^1\text{H-NMR}$  裝置：「JNM-AL400 型 (400MHz)」(JEOL 公司製)

溶劑： $\text{CDCl}_3$  (重氫仿)

內部標準物質：四甲矽烷

取代氫原子數之平均值的算出方法：將樹脂溶解於上述溶劑(重氫仿)，進行  $^1\text{H-NMR}$  測定。以 2.3~3.2ppm 附近之二甲基萘構造之甲基質子的積分值為甲基質子數 6，算出 6.8~8.2ppm 附近的直接連結於萘環之質子的積分值，從直接連結於二甲萘構造之萘環之氫原子數 6 減去該算出值的差，為直接連結於萘環的 6 個氫原子數中之經由製造多官能性二甲基萘甲醛樹脂的反應而被取代之氫原子數的平均值(每 1 萘環之取代氫原子數的平均值)。

< 分子量測定 >

由凝膠滲透層析(GPC)求出聚苯乙烯換算之重量平均分子量( $M_w$ )、數量平均分子量( $M_n$ )，求出分散度( $M_w/M_n$ )。

-凝膠滲透層析(GPC)測定-

裝置：Shodex GPC-101 型(昭和電工(股)製)

管柱：LP-804×3

溶離液：THF 1ml/min

溫度：40℃

### < 羥基值 >

溶解改質樹脂 2g 於乙酸酐 / 吡啶混合液 (容量比 = 1/9) 20ml 使反應，其反應液以 1.0 莫耳 / L 氫氧化鈉水溶液滴定求出。滴定終點係以酚酞指示劑確認。同樣，以乙酸酐 / 吡啶混合液 (容量比 = 1/9) 20ml 為空白試樣亦予滴定，基於與空白試樣之滴定量之差，由下述式算出羥基值。

羥基值 =  $56.1(\text{mg/ml}) \times \text{滴定量之差 (ml)} \times \text{氫氧化鈉水溶液滴定因子} \div \text{改質樹脂量 (g)}$

### < 耐熱性 >

裝置：SII NanoTechnology 公司製「TG/DTA6200」

測定溫度：30~550℃ (升溫速度 10℃ / 分鐘)

於達 400℃ 之時間點測定質量減少率，為耐熱性指標。

### < 合成例 1 > 三環 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 癸 -3-烯 (DHDCPD) 之合成

於 Cu-Cr 加氫觸媒之存在下，將雙環戊二烯 (DCPD) (丸善石油化學(股)製，純度 99%) 2000g，於氫壓 2MPa 及 90℃ 反應約 5 小時至不再有氫之吸收。反應結束後，過濾去除 Cu-Cr 加氫觸媒後，蒸餾純化，以得到 DHDCPD 1850g (純度 98.5%)。

### < 實施例 1 > 萘酚化合物 (1) 之製造

(第 1 階段：醯氟 (3) 之製造)

使用 NAC DRIVE 式攪拌機，與上部有 3 個入料口，底部有 1 個出料口的可藉夾套抑制內部溫度之內容積 500ml 的不銹鋼熱壓器進行實驗。

首先，熱壓器內部以一氧化碳取代後，導入氟化氫 189g (9.4 mol)，使液溫達 30℃ 後，以一氧化碳加壓至

2 MPa。

保持反應溫度於 30℃ 且反應壓力為 2 MPa，一邊由熱壓器上部供給溶解有 DHDCPD 141.1g(1.05mol)之正庚烷溶液 236g，進行羰基化反應。DHDCPD 之供給結束後，繼續攪拌約 10 分鐘至不再有一氧化碳之吸收。

醯氟(3)之生成係藉對應的乙基酯之存在作確認。自得到之反應液的一部分取樣，置於經冷卻之乙醇中，加水分離出油相與水相。油相經中和及水洗後，得到之油相以氣態層析儀分析，則主要產物係外三環 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸-2-羧酸乙酯與內三環 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸-2-羧酸乙酯，Endo 體 / Exo 體之比為 0.53。

(第 2 階段：酯化合物(2)之製造)

繼之，於具備 NAC DRIVE 式攪拌機，與上部有 3 個入料口，底部有 1 個出料口的可藉夾套抑制內部溫度之內容積 1L 的不銹鋼熱壓器，導入 1-萘酚 83.4g(0.58mol)及正庚烷 83.4g，冷卻至 0℃ 後，攪拌下經由配管連續添加先前合成之含有醯氟的羰基反應液，進行酯化反應。

自得到之反應液的一部分取樣，置於冰水中，分離出油相與水相。將油相中和及水洗後，得到之油相以氣態層析儀分析，則酯化合物(2)與弗利斯重排體萘酚化合物(1)之合計純度為 75.1%(酯化合物(2)/萘酚化合物(1)=95.7/4.3)。

又，使用精餾塔(理論板數 20)，精餾單離出目標成分，GC-MS 分析結果顯示酯化合物(2)之分子量為 306。酯化合物(2)之 <sup>1</sup>H-NMR 測定結果如下。

(酯化合物(2)之  $^1\text{H-NMR}$  測定結果)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS, ppm)  $\delta$  : 1.24(m, 3H), 1.50(m, 2H), 1.70(m, 5H), 2.09(m, 2H), 2.55(m, 2H), 2.65(m, 1H), 7.25(d, 1H), 7.46(t, 1H), 7.50(m, 2H), 7.71(d, 1H), 7.86(m, 1H), 7.92(m, 1H)

(第 3 階段：萘酚化合物(1)之製造)

繼之，將第 2 階段中得之反應液升溫至  $20^\circ\text{C}$ ，維持於同溫度 2 小時，進行弗利斯重排反應。

自得到之反應液的一部分取樣，置於冰水中，分離出油相與水相後，油相以 2 質量%氫氧化鈉水溶液 100ml 洗淨 2 次並以蒸餾水 100ml 洗淨 2 次，以無水硫酸鈉 10g 脫水。得到之油相以氣態層析儀分析，則弗利斯重排體萘酚化合物(1)與酯化合物(2)之合計純度為 70.9%(萘酚化合物(1)/酯化合物(2)=72.2/27.8)。

更將反應液冷卻至  $0^\circ\text{C}$ ，維持於此溫度 8 小時，進行弗利斯重排反應。

由熱壓器底部抽出反應液注入冰水中，分離出油相與水相後，油相以 2 質量%氫氧化鈉水溶液 100ml 洗淨 2 次並以蒸餾水 100ml 洗淨 2 次，以無水硫酸鈉 10g 脫水。得到之油相以氣態層析儀分析，則弗利斯重排體萘酚化合物(1)與酯化合物(2)之合計純度為 73.8%(萘酚化合物(1)/酯化合物(2)=81.3/18.7)。

(蒸餾)

簡單蒸餾：得到之液體經簡單蒸餾，以得到主要餾分，其中弗利斯重排體萘酚化合物(1)與酯化合物(2)之合計純

度為 92.4%(萘酚化合物(1)/酯化合物(2)=80.8/19.2)，共 142.1g(收率 40.7%，基於 DHDCPD)。弗里斯重排體/酯體比率不因蒸餾而變動。

精餾分離：更使用理論板數 20 之精餾塔，藉精餾單離出目標成分，GC-MS 分析結果顯示目標物弗里斯重排體之分子量為 306。萘酚化合物(1)之  $^1\text{H-NMR}$  測定結果如下。(萘酚化合物(1)之  $^1\text{H-NMR}$  測定結果)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS, ppm)  $\delta$  : 0.91(m, 1H), 1.21(m, 4H), 1.30(m, 1H), 1.49(m, 1H), 1.66(m, 1H), 1.78(m, 2H), 2.06(d, 2H), 2.45(q, 1H), 2.85(d, 1H), 2.99(t, 1H), 7.23(d, 1H), 7.51(t, 1H), 7.61(t, 1H), 7.74(d, 1H), 7.93(d, 1H), 8.48(d, 1H), 14.53(s, 1H)

#### < 製造例 1 > 多官能性二甲基萘甲醛樹脂的製造

氮氣流中，於具備戴氏冷凝器、溫度計及攪拌翼之可由底部出料的內容積 2L 之四口燒瓶饋入 1,5-二甲基萘 218g(1.4mol, 三菱瓦斯化學(股)製)、40 質量%福馬林水溶液 420 g(甲醛 5.6mol, 三菱瓦斯化學(股)製)及 98 質量%硫酸(關東化學(股)製)194g，常壓下於 100℃ 回流一邊反應 7 小時。加稀釋溶劑乙苯 360g，靜置後，去除下層水相。進行中和及水洗，減壓下餾除乙苯及未反應之 1,5-二甲基萘，以得到淡褐色之固態 1,5-二甲基萘甲醛樹脂(以下或稱樹脂 A)250g。

GPC 測定結果為  $M_n$  : 550,  $M_w$  : 1130,  $M_w/M_n$  : 2.05。得到之樹脂其每 1 萘環之取代氫原子數的平均值為

2.6。

< 製造例 2 > 一甲基萘甲醛樹脂的製造

氮氣流下，於具備戴氏冷凝器、溫度計及攪拌翼之可由底部出料的內容積 1L 之分離式燒瓶饋入 1-甲基萘 [和光純藥 (股) 製，硫原子含量 2200ppm，氮原子含量 3.9ppm] 142.2g (1.0mol)、40 質量% 福馬林水溶液 150.0g (甲醛 2.0mol，三菱瓦斯化學 (股) 製) 及 98 質量% 硫酸 (關東化學 (股) 製) 51.4g，常壓下於 100℃ 回流一邊反應 5 小時。加稀釋溶劑乙苯 160g，靜置後，去除下層水相。進行中和及水洗，減壓下餾除乙苯及未反應之 1-甲基萘，以得到常溫下為黏稠液體之 1-甲基萘甲醛樹脂 (以下或稱樹脂 B) 150g。

GPC 測定結果為 Mn: 376, Mw: 405, Mw/Mn: 1.08。得到之樹脂經 <sup>1</sup>H-NMR 測定時，其每 1 萘環之取代氫原子數的平均值為 1.4。

< 實施例 2 >

氮氣流下，於具備戴氏冷凝器、溫度計及攪拌翼之內容積 0.5L 的四口燒瓶饋入製造例 1 中得之樹脂 A 90g、1-萘酚 71.1g (0.49mol) 及對甲苯磺酸 0.36g，升溫至 185℃ 反應 4 小時。以溶劑稀釋後進行中和及水洗，脫溶劑並於減壓下去除 1-萘酚，以得到淡褐色固體 160g。

GPC 分析結果為，Mn: 848, Mw: 1630, Mw/Mn: 1.93; 羥基值 175mgKOH/g。得到之改質樹脂的耐熱性評估結果如表 1。

< 實施例 3 >

實施例 2 中，1-萘酚之饋入量改爲 38.6g(0.27mol) 以外，如同實施例 2，以得到淡褐色固體 130g。

GPC 分析結果爲， $M_n$ ：823， $M_w$ ：2640， $M_w/M_n$ ：3.21；羥基值 96mgKOH/g。得到之改質樹脂的耐熱性評估結果如表 1。

#### < 實施例 4 >

實施例 2 中，取代 71.1g(0.49mol)之 1-萘酚，改用實施例 1 中得之萘酚化合物(1)72.5g(0.25mol)，且對甲苯磺酸之添加量改爲 0.22g 以外，如同實施例 2 得淡褐色固體 142g。

GPC 分析結果爲， $M_n$ ：688， $M_w$ ：2304， $M_w/M_n$ ：3.35；羥基值 47mgKOH/g。得到之改質樹脂的耐熱性評估結果如表 1。

#### < 實施例 5 >

實施例 2 中，取代 71.1g(0.49mol)之 1-萘酚，改用實施例 1 中得之萘酚化合物(1)27.5g(0.1mol)，且對甲苯磺酸之添加量改爲 0.22g 以外，如同實施例 2 得淡褐色固體 98g。

GPC 分析結果爲， $M_n$ ：787， $M_w$ ：4601， $M_w/M_n$ ：5.85；羥基值 23mgKOH/g。得到之改質樹脂的耐熱性評估結果如表 1。

#### < 實施例 6 >

實施例 2 中，取代 71.1g(0.49mol)之 1-萘酚，改用實施例 1 中得之萘酚化合物(1)13.3g(0.05mol)，且對甲苯磺酸之添加量改爲 0.22g 以外，如同實施例 2 得淡褐色固

體 88 g。

GPC 分析結果為， $M_n$ ：711， $M_w$ ：3240， $M_w/M_n$ ：4.56；羥基值 14mgKOH/g。得到之改質樹脂的耐熱性評估結果如表 1。

< 實施例 7 >

實施例 2 中，取代 71.1g(0.49mol)之 1-萘酚，改用 1-萘酚 36g(0.25mol)及實施例 1 中得之萘酚化合物 (1)36g(0.12mol)，且對甲苯磺酸之添加量改為 0.22g 以外，如同實施例 2 得淡褐色固體 92g。

GPC 分析結果為， $M_n$ ：911， $M_w$ ：8100， $M_w/M_n$ ：8.9；羥基值 67mgKOH/g。得到之改質樹脂的耐熱性評估結果如表 1。

< 比較例 1 >

實施例 2 中，取代 71.1g(0.49mol)之 1-萘酚，改用酚 94.1g(1.0mol)以外，如同實施例 2 得淡褐色固體 130g。

GPC 分析結果為， $M_n$ ：678， $M_w$ ：1130， $M_w/M_n$ ：1.66；羥基值 253mgKOH/g。得到之改質樹脂的耐熱性評估結果如表 1。

< 比較例 2 >

實施例 2 中，取代樹脂 A 90g，改用製造例 2 中得之樹脂 B 149g 以外，如同實施例 2 得淡褐色固體 220g。

GPC 分析結果為， $M_n$ ：531， $M_w$ ：627， $M_w/M_n$ ：1.18；羥基值 107mgKOH/g。得到之改質樹脂的耐熱性評估結果如表 1。

表 1

	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	比較例 1	比較例 2
羧甲醯樹脂 (g)	90	90	90	90	90	90	90	樹脂 B 149
1-萘酚	71.1	38.6	-	-	-	36	-	71.1
萘酚化合物(1)	-	-	72.5	27.5	13.3	36	-	-
改質劑 (g)	-	-	-	-	-	-	94.1	-
熱減質量 (耐熱性)	19	23	17	20	22	21	33	46

由表 1 可知，以萘酚將多官能性二甲基萘甲醛樹脂(樹脂 A)改質之改質樹脂，耐熱性優於僅以酚改質之多官能性二甲基萘甲醛樹脂。

而，一甲基萘甲醛樹脂(樹脂 B)即使以萘酚改質，熱減質量仍高，耐熱性差。

產業上之利用可能性

本發明之改質二甲基萘甲醛樹脂可利用於電器用絕緣材料、光阻劑用樹脂、半導體用封裝樹脂、印刷配線板用黏著劑、搭載於電動機器・電子機器・產業機器等之電器用積層板及預浸體之基質樹脂、聚集積層板材料、纖維強化塑膠用樹脂、液晶顯示面板之封裝用樹脂、塗料、各種被覆劑、黏著劑等廣泛用途。

#### 【圖式簡單說明】

無。

#### 【主要元件符號說明】

無。

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 97147362

G76 1/04 (2006.01)

※申請日： 97.12.5

※IPC 分類： G7C 47/04 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

G7C 49/33 (2006.01)

改質萘甲醛樹脂及含有三環癸烷骨架之萘酚化合物及酯化合物

G7C 67/14 (2006.01)

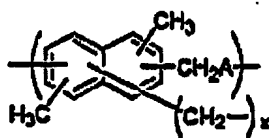
Modified naphthalene formaldehyde resin, tricyclodecane- containing

naphthol compound and ester compound

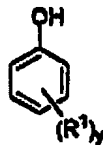
G7C 69/33 (2006.01)

## 二、中文發明摘要：

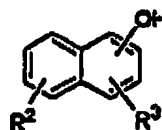
一種改質二甲基萘甲醛樹脂，係耐熱性優良，適用於電器用絕緣材料、光阻劑用樹脂、半導體用封裝樹脂、印刷配線板用黏著劑、搭載於電動機器、電子機器、產業機器等之電器用積層板及預浸體的基質樹脂、聚集積層板材料、纖維強化塑膠用樹脂、液晶顯示面板之封裝用樹脂、塗料、各種被覆劑、黏著劑、電器、電子零件之積層板、成形品、皮膜材、封裝材等之熱硬化性樹脂，其係將分子內具有下述通式[1]所示之構成單位的多官能二甲基萘甲醛樹脂，藉由以選自於下述通式[2]所示之酚類、下述通式[3]所示之萘酚類及下述通式[4]所示之萘酚類所構成的群組之至少1種(唯須含通式[3]所示之萘酚類或通式[4]所示之萘酚類中任一)來予以改質而得。



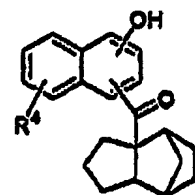
[1]



[2]



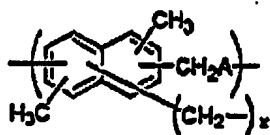
[3]



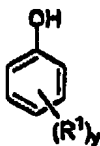
[4]

### 三、英文發明摘要：

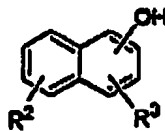
A modified dimethylnaphthalene-formaldehyde resin of excellent thermal resistance and useful as the thermoset resin in electrical insulation materials, resist resins, semiconductor packaging resins, PCB adhesives, matrix resins for electrical laminates and preregs installed in electric machines/electronic apparatus/industrial machines, build-up laminate materials, resins for fiber-reinforced plastics, packaging materials for LCD panels, paints, various coatings, adhesives, laminates for electrical and electronic devices, moldings, overlay materials, as well as packaging materials, may be prepared by subjecting a multi-functional dimethylnaphthalene-formaldehyde resin with structural units of general formula [1] in its molecules to modification with at least one compound selected from the group comprising phenols represented by general formula [2], naphthols represented by general formula [3] and naphthols represented by general formula [4] (whereas at least one of naphthols represented by general formula [3] or naphthols represented by general formula [4] must be included).



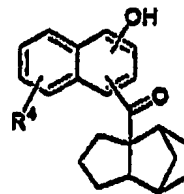
[1]



[2]



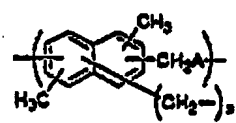
[3]



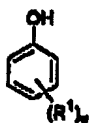
[4]

## 七、申請專利範圍：

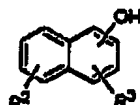
1. 一種改質二甲基萘甲醛樹脂，其係藉由用選自於由下述通式 [2] 所示之酚類、下述通式 [3] 所示之萘酚類及下述通式 [4] 所示之萘酚類所構成群組之至少 1 種 (但是，必須含有下述通式 [3] 所示之萘酚類或下述通式 [4] 所示之萘酚類中的任一者)，對分子內具有下述通式 [1] 所示之構成單位的多官能二甲基萘甲醛樹脂予以改質而獲得，



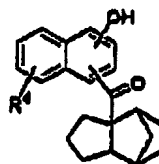
[1]



[2]



[3]

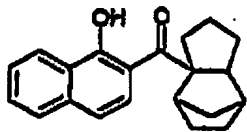


[4]

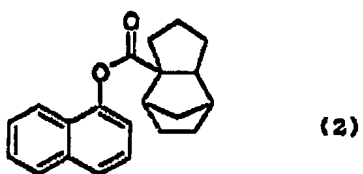
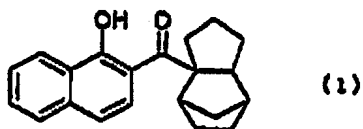
(式中， $R^1$  表示碳數 1~4 的烷基， $R^2$ 、 $R^3$  及  $R^4$  係各自獨立地表示氫原子或碳數 1~3 的烷基，又 A 係表示  $-(OCH_2)_t-$ ，t 為 0~2，x 係表示 0~4、y 係表示 0~2 的整數)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之改質二甲基萘甲醛樹脂，其係在分子內具有前述通式 [1] 所示之構成單位的多官能二甲基萘甲醛樹脂中，在直接連結於萘環的 6 個氫原子數中之經由製造二甲基萘甲醛樹脂的反應而被取代之氫原子的平均值為 1.5~3.5。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之改質二甲基萘甲醛樹脂，其中做為分子內具有前述通式 [1] 所示之構成單位的多官能二甲基萘甲醛樹脂之原料的二甲基萘，係選自於由 1,5-二甲基萘、1,6-二甲基萘、2,6-二甲基萘、1,7-二甲基萘、1,8-二甲基萘及 2,7-二甲基萘所構成群組之至少 1 種。

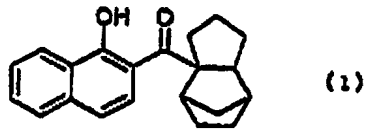
4. 如申請專利範圍第 3 項之改質二甲基萘甲醛樹脂，其中二甲基萘係以鄰二甲苯與 1,3-丁二烯、或對二甲苯與 1,3-丁二烯為起始原料，進行化學合成而得到的二甲基萘。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之改質二甲基萘甲醛樹脂，其中前述通式 [2] 所示之酚類係選自於由酚、甲酚、4-第三丁基酚及二甲苯酚所構成群組之至少 1 種。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之改質二甲基萘甲醛樹脂，其中前述通式 [3] 所示之萘酚類係 1-萘酚及 / 或 2-萘酚。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之改質二甲基萘甲醛樹脂，其中前述通式 [4] 所示之萘酚類為下述化合物，



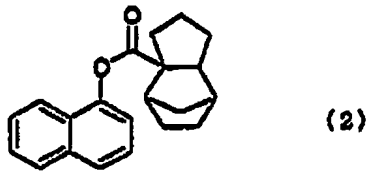
8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之改質二甲基萘甲醛樹脂，其中重量平均分子量 (Mw) 為 500 ~ 5000。
9. 一種製造下述式 (1) 所示含有三環癸烷骨架之萘酚化合物之方法，其係含有使下述式 (2) 所示之酯化合物進行弗里斯重排 (Fries rearrangement) 反應之步驟，



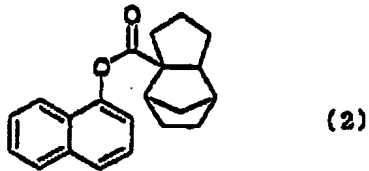
10. 一種下述式 (1) 所示含有三環癸烷骨架之萘酚化合物，



11. 一種下述式(2)所示酯化合物之製法，其係含有在氟化氫的存在下，使三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸-3-烯與一氧化碳在20~40℃之溫度下反應，以得到下述式(3)所示之醯氟，且在20℃以下之溫度下使所得到的醯氟與1-萘酚進行酯化反應之步驟，



12. 一種下述式(2)所示之酯化合物，



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。