

(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
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125326 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 10/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/002025
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 5 日(05.04.2011)
- (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 2010-088728 2010 年 4 月 7 日(07.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内 2-5-2 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡田 悠(OKADA, Yu) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 東原 豪(HI-GASHIHARA, Go) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 霞が関コモンゲート西館 3 6 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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 PURIFYING ALKYLNAPHTHALENE FORMALDEHYDE POLYMER

(54) 発明の名称: アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体の精製方法

(57) Abstract: Disclosed is a commercially advantageous method for purifying an alkyl naphthalene formaldehyde polymer that is reduced in the metal content. Specifically disclosed is a method for purifying an alkyl naphthalene formaldehyde polymer, which is characterized in that a solution that contains an organic solvent and an alkyl naphthalene formaldehyde polymer obtained by having an alkyl naphthalene and formaldehyde react with each other is brought into contact with an acidic aqueous solution.

(57) 要約: 本発明は、金属含有量の低減されたアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体の工業的に有利な精製方法を提供することを目的とする。解決手段としては、アルキルナフタレンとホルムアルデヒドとを反応させて得られるアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体、及び、有機溶媒を含む溶液を、酸性の水溶液と接触させることを特徴とする。



WO 2011/125326 A1

明 細 書

発明の名称：

アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体の精製方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体の精製方法、特に、金属含有量の低減されたアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体の工業的に有利な精製方法に関する。

背景技術

[0002] モノメチルナフタレン及び／又はジメチ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公知であり、得られる樹脂は、液状エポキシ樹脂との相溶性及びキシレンに対する溶解性が優れている（特許文献 1 参照）。

[0003] また、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、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持つフェノール樹脂を得る方法が公知である（特許文献 2 参照）。

[0004] これらの樹脂は半導体用のコーティング剤、レジスト用樹脂、半導体下層膜形成樹脂として使用されている。これらの用途においては、特に金属含有量が、歩留まり向上のために重要な性能項目となっている。すなわち、金属含有量の多い樹脂を用いた場合には、半導体中に金属が残存し、半導体の電気特性を低下させることから、金属含有量を低減することが求められている。

[0005] 金属含有量の低減されたアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体の製造方法として、アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体と有機溶媒を含む溶液を、イオン交換樹脂と接触させる方法や、フィルターで濾過する方法

等が考えられる。

しかしながら、イオン交換樹脂を用いる方法では、種々の金属イオンを含有する場合は、イオン交換樹脂の選択に難があり、金属の種類によっては除去が困難であるという問題、非イオン性の金属の除去が困難であるという問題、さらには、ランニングコストが大きいという問題がある。一方、フィルターで濾過する方法では、イオン性金属の除去が困難であるという問題がある。

そのため、金属含有量の低減されたアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体の工業的に有利な精製方法の確立が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 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

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、金属含有量の低減されたアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体の工業的に有利な精製方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

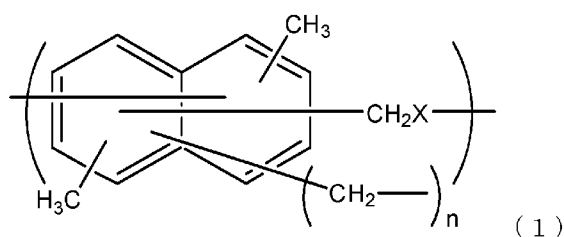
[0008] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体と有機溶媒を含む溶液を、酸性の水溶液と接触させることにより、種々の金属の含有量が著しく低下することを見出し、本発明に到った。

[0009] すなわち、本発明はつぎの通りである。

1. アルキルナフタレンとホルムアルデヒドとを反応させて得られるアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体、及び、有機溶媒を含む溶液を、酸性の水溶液と接触させることを特徴とするアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体の精製方法。

2. 前記酸性の水溶液が、塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸からなる群より選ばれる１種以上の鉱酸の水溶液である第１項記載の精製方法。
3. 前記酸性の水溶液が、酢酸、プロピオン酸、蓚酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸及びトリフルオロ酢酸からなる群より選ばれる１種以上の有機酸水溶液である第１項記載の精製方法。
4. 前記酸性の水溶液が、硫酸の水溶液である第２項記載の精製方法。
5. 前記酸性の水溶液が、蓚酸の水溶液である第３項記載の精製方法。
6. 前記有機溶媒が、トルエン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート又は酢酸エチルである第１項～第５項のいずれかに記載の精製方法。
7. 前記有機溶媒が、シクロヘキサノン又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである第６項に記載の精製方法。
8. 前記アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体が下記一般式（１）で示される単位を含む第１項～第７項のいずれかに記載の精製方法。

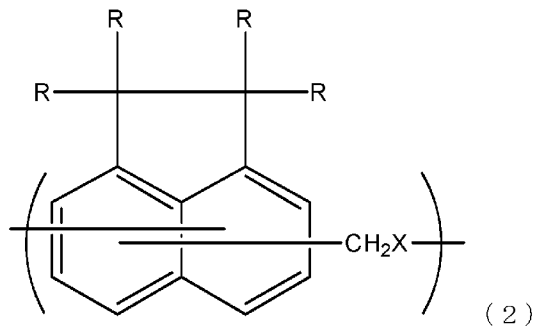
[化1]



(式(1)中、Xは $-(OCH_2)_t-$ であり、tは0~2である。nは0~4である。)

9. 前記アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体が下記一般式（2）
で示される単位を含む第1項～第7項のいずれかに記載の精製方法。

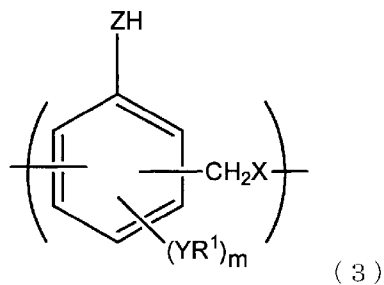
[化2]



(式(2)中、Xは前記と同様である。Rはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である。)

10. 前記アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体が下記一般式(3)で示される単位を含む第1項～第7項のいずれかに記載の精製方法。

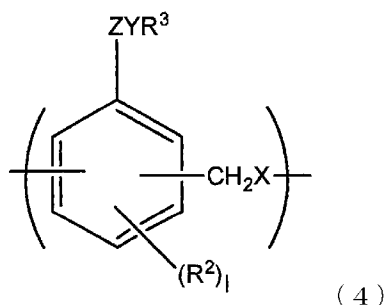
[化3]



(式(3)中、Xは前記と同様である。R¹はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、ノルボルニル基、シクロヘキシル基、トリシクロデシル基、アダマンチル基、デカヒドロナフチル基、ビスシクロオクチル基及びアセナフテニル基からなる群から選択される1種以上の官能基を示す。また、式(3)中、Yは-CO-又は単結合を示し、Zは酸素原子又は硫黄原子を示す。mは0～3である。)

11. 前記アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体が下記一般式(4)で示される単位を含む第1項～第7項のいずれかに記載の精製方法。

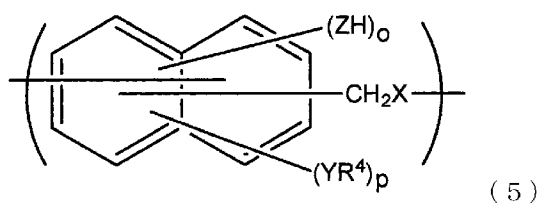
[化4]



(式(4)中、X、Y、Zは前記と同様である。R²はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素数1～4の炭化水素基を示し、R³はそれぞれ独立にノルボルニル基、シクロヘキシル基、トリシクロデシル基、アダマンチル基、デカヒドロナフチル基及びビスシクロオクチル基からなる群から選択される1種以上の官能基を示す。lは0～3である。)

12. 前記アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体下記一般式(5)で示される単位を含む第1項～第7項のいずれかに記載の精製方法。

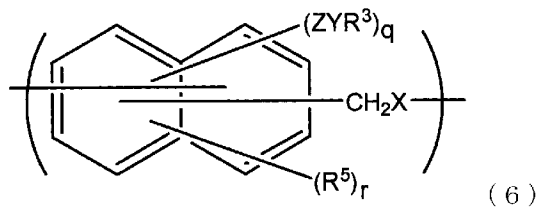
[化5]



(式(5)中、X、Y、Zは前記と同様である。R⁴はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基、ノルボルニル基、シクロヘキシル基、トリシクロデシル基、アダマンチル基、デカヒドロナフチル基、ビスシクロオクチル基及びアセナフテニル基からなる群から選択される1種以上の官能基を示す。oは1～2であり、pは0～4である。)

13. 前記アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体下記一般式(6)で示される単位を含む第1項～第7項のいずれかに記載の精製方法。

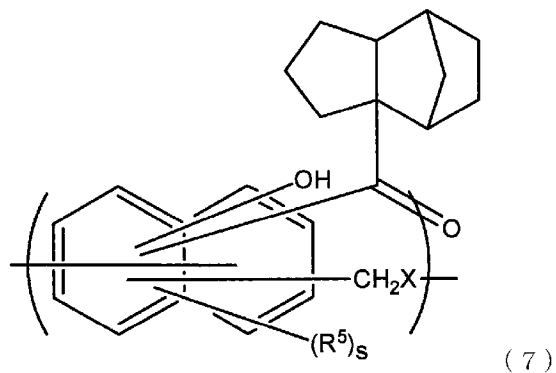
[化6]



(式(6)中、X、Y、Z、R³は前記と同様である。R⁵はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を示す。qは1～2であり、rは0～4である。)

14. 前記アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体が下記一般式(7)で示される単位を含む第1項～第7項のいずれかに記載の精製方法。

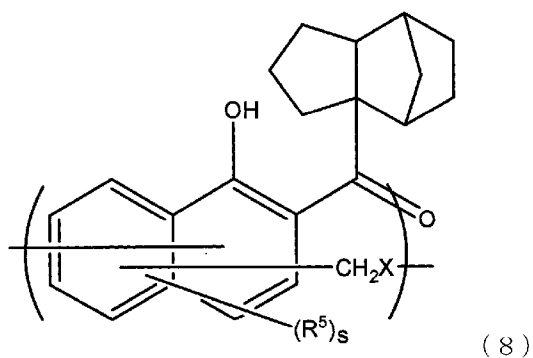
[化7]



(式(7)中、X、R⁵は前記と同様である。sは0～4である。)

15. 前記アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体が下記一般式(8)で示される単位を含む第1項～第7項のいずれかに記載の精製方法。

[化8]



(式(8)中、X、R⁵、sは前記と同様である。)

発明の効果

[0010] 本発明により、種々の金属の含有量の著しく低減されたアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体の精製方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体を有機溶媒に溶解させ、その溶液を酸性水溶液と接触させることにより、アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体と有機溶媒を含む溶液に含まれていた金属分を水相に移行させ、金属含有量の低減されたアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体を精製する。

[0012] 本発明で使用されるアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体は、少なくともアルキルナフタレンとホルムアルデヒドとを反応させて得られるアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体であるが、アルキルナフタレン及びホルムアルデヒド以外の原料としてフェノール、フェノール誘導体、ナフトール、ナフトール誘導体等を用いることができる。また、該重合体を得るに際し、例えば、アルキルナフタレン及びホルムアルデヒドを反応させた後、フェノール、フェノール誘導体、ナフトール、ナフトール誘導体等で変性することにより、目的とする重合体を得る方法などの多段階の反応を経て最終的に得られる重合体でも良い。

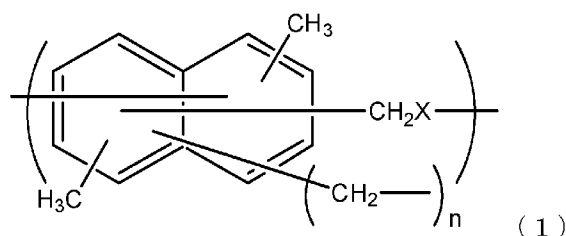
[0013] 本発明に用いる重合体を得るのに用いられるアルキルナフタレンとしては、 α -メチルナフタレン、 β -メチルナフタレン、1, 2-ジメチルナフタレン、1, 3-ジメチルナフタレン、1, 4-ジメチルナフタレン、1, 5-ジメチルナフタレン、1, 6-ジメチルナフタレン、1, 7-ジメチルナフタレン、1, 8-ジメチルナフタレン、2, 3-ジメチルナフタレン、2, 6-ジメチルナフタレン、2, 7-ジメチルナフタレン、トリメチルナフタレン、テトラメチルナフタレン、アセナフテン、メチルアセナフテン、シクロヘキシルナフタレン、ノルボルニルナフタレン、トリシクロデカニルナ

フタレン、アダマンチルナフタレン、デカニルナフタレン及びビスクロオクチルナフタレンの群から選ばれる１種、又は２種以上の混合物である。原料調達の優位性と樹脂製造のしやすさ、光学特性等を総合的に考慮した際には、１，５－、２，６－、２，７－、１，８－ジメチルナフタレンないしアセナフテンが好ましく、その中でも１，５－ジメチルナフタレンが特に好ましい。

[0014] ジメチルナフタレンはナフタレン環の２つの芳香環双方にメチル基を各１個有する構造であるため、酸性又はアルカリ触媒存在下で、ホルムアルデヒドと縮合反応させた際に、多官能性樹脂となる。無置換のナフタレンやモノメチルナフタレン、及びナフタレン環の片方の芳香環のみがジメチル化された、１，２－ジメチルナフタレン、１，３－ジメチルナフタレン、１，４－ジメチルナフタレンを原料とした場合は、界面反応のような特殊な反応形式を採用しない限り多官能性樹脂は得られない。また、トリメチル置換以上のナフタレン化合物を用いた場合にも、反応点が少なくなり多官能性樹脂は得られない。

[0015] 本発明で用いるアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体は、下記一般式（１）で示される構成単位を有することが好ましい。

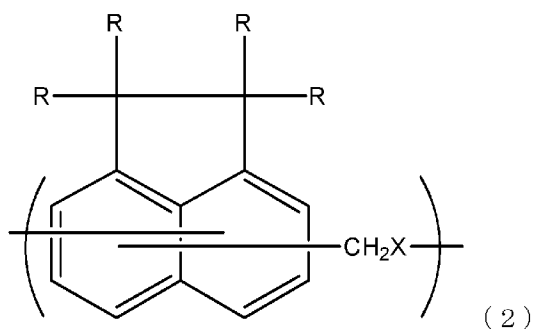
[化9]



（式（１）中、Xは $-(CH_2)_t-$ であり、tは0～2である。nは0～4である。）

[0016] 本発明で用いるアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体は下記一般式（２）で示される構成単位を有していてもよい。

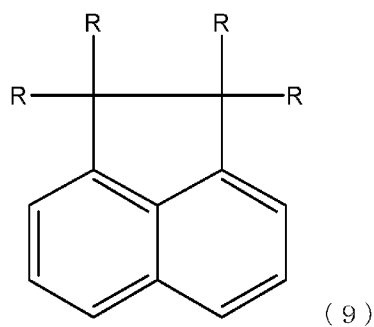
[化10]



(式(2)中、Xは前記と同様である。Rはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である。)

[0017] 本発明の一般式(2)で示される構成単位を含む変性アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体は、一般式(1)で示される構成単位を有する重合体に下記一般式(9)で示される化合物からなる変性剤を、酸性又はアルカリ触媒下で縮合反応することにより得られる。一般式(9)で示される化合物としてはアセナフテンが特に好ましい。

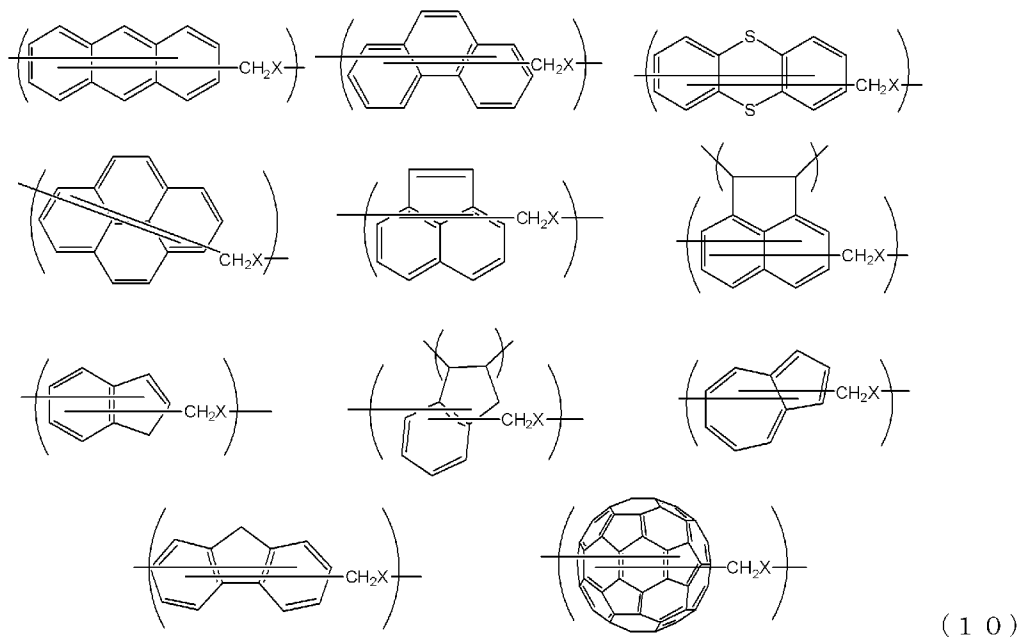
[化11]



(式(9)中、Rは前記と同様である。)

[0018] 本発明で用いるアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体は下記式(10)で示される各単位からなる群から選ばれる構成単位を有していてもよい。

[化12]

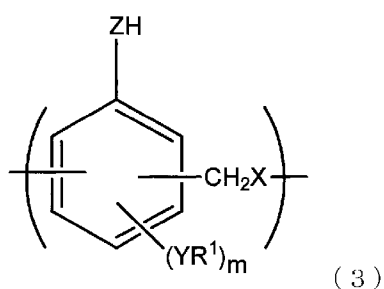


(式 (1 0) 中、Xは前記と同様である。)

[0019] 本発明の一般式 (1 0) で示される構成単位を含む変性アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体は、一般式 (1) で示される構成単位を有する重合体にアントラセン、フェナントレン、ピレン、アセナフチレン、アセナフテン、インデン、フルオレン、フラーレン等の芳香族炭化水素類からなる変性剤を、酸性又はアルカリ触媒下で縮合反応することにより得られる。

[0020] 本発明で用いるアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体は、下記一般式 (3) で示される構成単位を含むことが好ましい。

[化13]

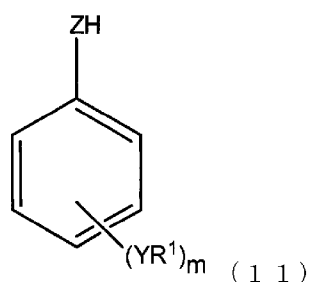


(式 (3) 中、Xは前記と同様である。R¹はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、ノルボルニル基、シクロヘキシル基、トリシクロ

デシル基、アダマンチル基、デカヒドロナフチル基、ビスクロオクチル基及びアセナフテニル基からなる群から選択される１種以上の官能基を示す。また式（３）中、Ｙは－O－又は単結合を示し、Ｚは酸素原子又は硫黄原子を示す。ｍは０～３である。）

[0021] 本発明の一般式（３）で示される構成単位を含む重合体は前記重合体に下記一般式（１１）で示される化合物からなる変性剤を、酸性又はアルカリ触媒下で縮合反応することにより得られる。

[化14]

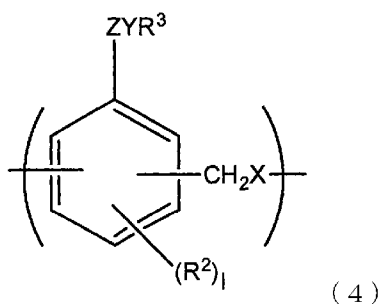


（式（１１）中、Ｙ、Ｚ、Ｒ¹、ｍは前記と同様である。）

[0022] 一般式（１１）で示される化合物としてはフェノール又はフェノール誘導体であることが好ましい。フェノール誘導体は、フェノールとアルケンないしアルコールないしハロゲン化物を酸触媒下でアルキル化反応させることにより得られる。また、エステル化物を用いてエステル交換反応後、ルイス酸触媒等によりフリース転位させることにより、カルボニル基を介したケトン化物が得られる。

[0023] 本発明で用いるアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体は、下記一般式（４）で示される構成単位を含むことが好ましい。

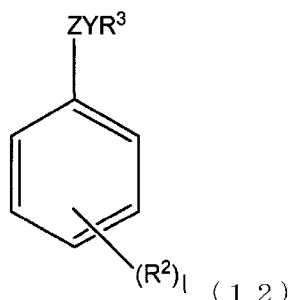
[化15]



(式(4)中、X、Y、Zは前記と同様である。R²はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素数1～4の炭化水素基を示し、R³はそれぞれ独立にノルボルニル基、シクロヘキシル基、トリシクロデシル基、アダマンチル基、デカヒドロナフチル基及びビスシクロオクチル基からなる群から選択される1種以上の官能基を示す。Iは0～3である。)

[0024] 本発明の一般式(4)で示される構成単位を含む重合体は前記重合体に下記一般式(12)で示される化合物からなる変性剤を、酸性又はアルカリ触媒下で縮合反応することにより得られる。一般式(12)で示される化合物としてはフェノール誘導体であることが好ましい。

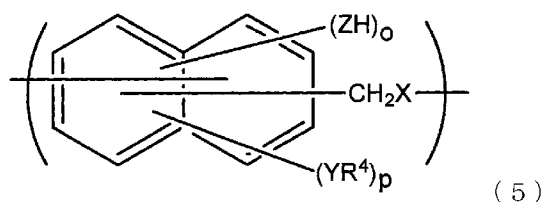
[化16]



(式(12)中、Y、Z、R²、R³、Iは前記と同様である。)

[0025] 本発明で用いるアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体は、下記一般式(5)で示される構成単位を含むことが好ましい。

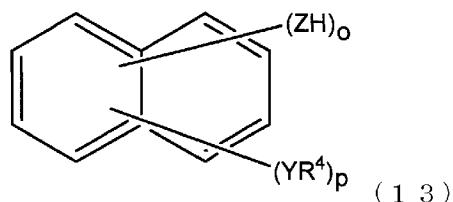
[化17]



(式(5)中、X、Y、Zは前記と同様である。R⁴はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基、ノルボルニル基、シクロヘキシル基、トリシクロデシル基、アダマンチル基、デカヒドロナフチル基、ビスシクロオクチル基及びアセナフテニル基からなる群から選択される1種以上の官能基を示す。oは1～2であり、pは0～4である。)

[0026] 本発明の一般式（５）で示される構成単位を含む重合体は前記重合体に下記一般式（１３）で示される化合物からなる変性剤を、酸性又はアルカリ触媒下で縮合反応することにより得られる。

[化18]

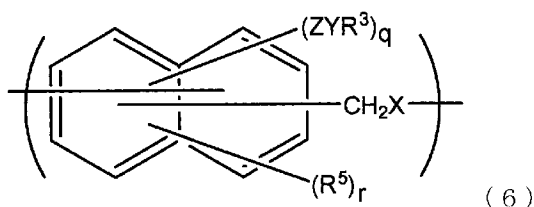


（式（１３）中、Ｙ、Ｚ、 R^4 、 o 、 p は前記と同様である。）

[0027] 一般式（１３）で示される化合物としてはナフトール又はナフトール誘導体であることが好ましい。ナフトール誘導体ないしナフタレンジオール誘導体は、ナフトールやナフタレンジオールとアルケンないしアルコールないしハロゲン化物を酸触媒下でアルキル化反応させることにより得られる。また、エステル化物を用いてエステル交換反応後、ルイス酸触媒等によりフリース転位させることにより、カルボニル基を介したケトン化物が得られる。

[0028] 本発明で用いるアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体は、下記一般式（６）で示される構成単位を含むことが好ましい。

[化19]

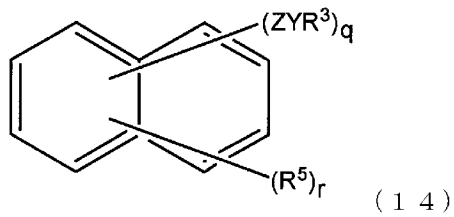


（式（６）中、 X 、 Y 、 Z 、 R^3 は前記と同様である。 R^5 はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素数１～３の炭化水素基を示す。 q は１～２であり、 r は０～４である。）

[0029] 本発明の一般式（６）で示される構成単位を含む重合体は前記重合体に下記一般式（１４）で示される化合物からなる変性剤を、酸性又はアルカリ触媒下で縮合反応することにより得られる。一般式（１４）で示される化合物

としてはナフトール誘導体であることが好ましい。

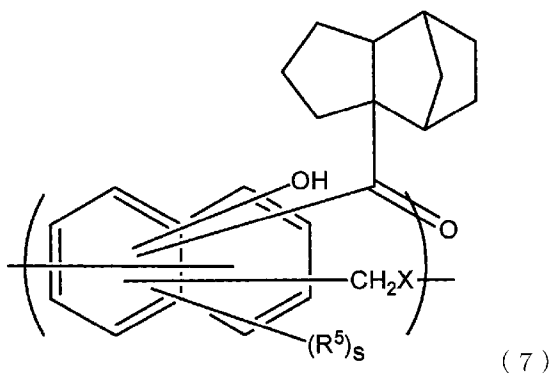
[化20]



(式 (14) 中、Y、Z、R³、R⁵、q、r は前記と同様である。)

[0030] 本発明のアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体は下記一般式 (7) で示される単位を含むことが好ましい。

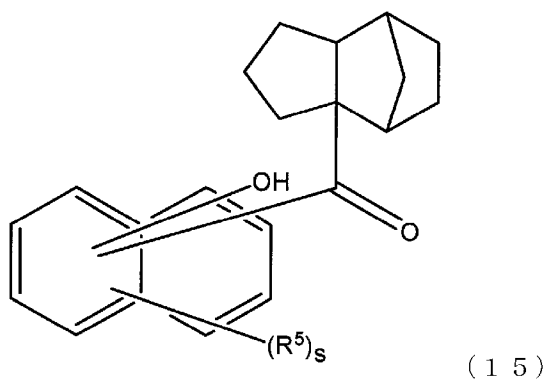
[化21]



(式 (7) 中、X、R⁵ は前記と同様である。s は 0 ~ 4 である。)

[0031] 本発明の一般式 (7) で示される構成単位を含む重合体は前記重合体に下記一般式 (15) で示される化合物からなる変性剤を、酸性又はアルカリ触媒下で縮合反応することにより得られる。

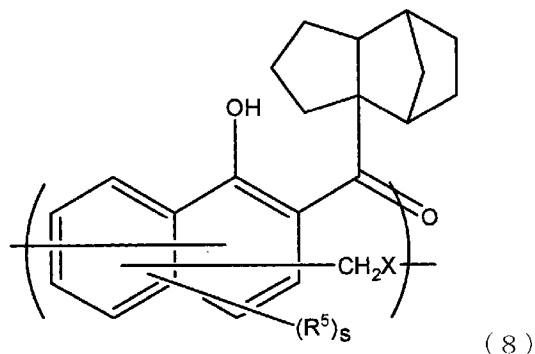
[化22]



(式(15)中、 R^5 、 s は前記と同様である。)

[0032] 本発明のアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体は下記一般式(8)で示される単位を含むことが好ましい。

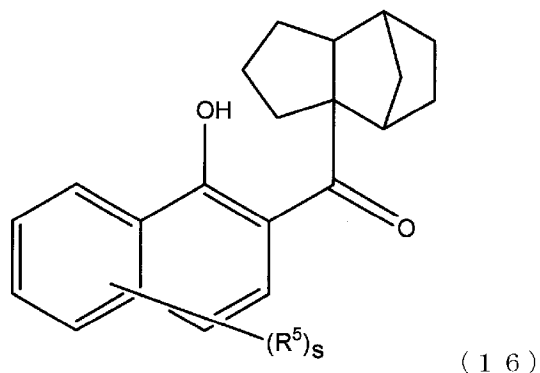
[化23]



(式(8)中、 X 、 R^5 、 s は前記と同様である。)

[0033] 本発明の一般式(8)で示される構成単位を含む重合体は前記重合体に下記一般式(16)で示される化合物からなる変性剤を、酸性又はアルカリ触媒下で縮合反応することにより得られる。

[化24]



(式(16)中、 R^5 、 s は前記と同様である。)

[0034] 本発明で使用するアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体は、フェノール性水酸基にエポキシ基を導入することが出来る。フェノール性水酸基を有する樹脂とエピクロロヒドリン等のエポキシ含有化合物を塩基の作用によりエポキシ基を導入することが出来る。

[0035] 本発明で使用するアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体は単独でも

良いが、2種以上混合することもできる。また、アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体は、各種界面活性剤、各種架橋剤、各種酸発生剤、各種安定剤等を含有したものであっても良い。

[0036] 本発明で使用される有機溶媒としては、水と任意に混和しない有機溶媒であれば特に限定されないが、半導体製造プロセスに安全に適用できる有機溶媒が好ましい。使用する有機溶媒の量は、使用する重合体に対して、通常1～100重量倍程度使用される。

使用される溶媒の具体例としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、2-ペンタノン等のケトン類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、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）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。これらの中でも、トルエン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル等が好ましく、特にシクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。

これらの溶媒はそれぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を混合して用いることもできる。

[0037] 本発明で使用される酸性の水溶液としては、一般に知られる有機、無機系化合物を水に溶解させた水溶液の中から適宜選択される。例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の鉱酸を水に溶解させた水溶液、又は、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、

トリフルオロ酢酸等の有機酸を水に溶解させた水溶液が挙げられる。これら酸性の水溶液は、それぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を組み合わせて用いることもできる。これら酸性の水溶液の中でも、硫酸、硝酸及び、酢酸、蓚酸、酒石酸、クエン酸等のカルボン酸の水溶液が好ましく、さらに、硫酸、蓚酸、酒石酸、クエン酸の水溶液が好ましく、特に蓚酸の水溶液が好ましい。蓚酸、酒石酸、クエン酸等の多価カルボン酸は金属イオンに配位し、キレート効果が生じるために、より金属を除去できると考えられる。また、ここで用いる水は、本発明の目的に沿って、金属含有量の少ないもの、例えばイオン交換水等が好ましい。

[0038] 本発明で使用する酸性の水溶液のpHは特に制限されないが、水溶液の酸性度があまり大きくなるとアルキルナフタレンホルムアルデヒド樹脂に悪影響を及ぼすことがあり好ましくない。通常、pH範囲は0～5程度であり、より好ましくはpH0～3程度である。

[0039] 本発明で使用する酸性の水溶液の使用量は特に制限されないが、その量があまりに少ないと、金属除去のための抽出回数多くする必要があり、逆に水溶液の量があまりに多いと全体の液量が多くなり操作上の問題を生ずることがある。水溶液の使用量は、通常、有機溶媒に溶解したアルキルナフタレンホルムアルデヒド樹脂溶液に対して10～200重量%であり、好ましくは20～100重量%である。

[0040] 本発明は、上記のような酸性の水溶液と、アルキルナフタレンホルムアルデヒド樹脂及び有機溶媒を含む溶液とを接触させることにより、金属分を抽出することを特徴とする。

抽出処理を行う際の温度は通常、20～90℃であり、好ましくは30～80℃の範囲である。抽出操作は、例えば、攪拌等により、よく混合させたあと、静置することにより行われる。これにより、アルキルナフタレンホルムアルデヒド樹脂と有機溶媒を含む溶液に含まれていた金属分が水相に移行する。

[0041] 得られる混合物は、アルキルナフタレンホルムアルデヒド樹脂と有機溶媒

を含む溶液相と水相に分離するのでデカンテーション等によりアルキルナフタレンホルムアルデヒド樹脂と有機溶媒を含む溶液を回収する。静置する時間は特に制限されないが、静置する時間があまりに短いと有機溶媒を含む溶液相と水相との分離が悪くなり好ましくない。通常、静置する時間は10分以上であり、より好ましくは30分以上である。

また、抽出処理は1回だけでもかまわないが、混合、静置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。

[0042] 酸性の水溶液を用いてこのような抽出処理を行った場合は、処理を行ったあとに、該水溶液から抽出し、回収したアルキルナフタレンホルムアルデヒド樹脂と有機溶媒を含む溶液は、さらに水との抽出処理を行うことが好ましい。抽出操作は、攪拌等により、よく混合させたあと、静置することにより行われる。そして得られる溶液は、アルキルナフタレンホルムアルデヒド樹脂と有機溶媒を含む溶液相と水相に分離するのでデカンテーション等によりアルキルナフタレンホルムアルデヒド樹脂と有機溶媒を含む溶液相を回収する。また、ここで用いる水は、本発明の目的に沿って、金属含有量の少ないもの、例えばイオン交換水等が好ましい。抽出処理は1回だけでもかまわないが、混合、静置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。また、抽出処理における両者の使用割合や、温度、時間等の条件は特に制限されないが、先の酸性の水溶液との接触処理の場合と同様で構わない。

[0043] こうして得られたアルキルナフタレンホルムアルデヒド樹脂と有機溶媒を含む溶液に混入する水分は減圧蒸留等の操作を施すことにより容易に除去できる。また、必要により有機溶媒を加え、アルキルナフタレンホルムアルデヒド樹脂の濃度を任意の濃度に調整することができる。

[0044] 得られたアルキルナフタレンホルムアルデヒド樹脂と有機溶媒を含む溶液から、アルキルナフタレンホルムアルデヒド樹脂のみ得る方法は、減圧除去や再沈殿による分離、及びそれらの組み合わせ等、公知の方法で行うことができる。

実施例

[0045] 以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。
但し、本発明は、これらの実施例に限定はされない。以下の合成例において、化合物の構造は $^1\text{H-NMR}$ 測定で確認した。

[0046] <合成例> アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体の合成
(ジメチルナフタレン樹脂 (DMN樹脂) の合成)

・ DMN樹脂の合成例 1

ジム・ロート氏冷却管、温度計、攪拌翼を設置した四つ口フラスコ (200 mL) に、窒素気流下で、三菱ガス化学製 1, 5 - ジメチルナフタレン (1, 5 DMN) (218 g, 1.4 mol)、三菱ガス化学製ホルマリン 40 % 水溶液 (420 g, 5.6 mol)、関東化学製 98 % 硫酸 (194 g) を仕込み、常圧下、7 時間 100 °C で還流させた。エチルベンゼンで希釈後、中和及び水洗を行い、脱溶媒並びに 1, 5 DMN を減圧除去し、淡褐色固体 (1, 5 DMN - R) 250 g を得た。GPC 測定の結果、 M_n : 550、 M_w : 1130、 M_w/M_n : 2.05 であった。

[0047] (ナフトール変性 DMN - R の合成)

・ 変性樹脂の合成例 1

ジム・ロート氏冷却管、温度計、攪拌翼を設置した四つ口フラスコ (500 mL) に、窒素気流下で、合成例 1 で得た 1, 5 DMN - R (90 g)、関東化学製 α - ナフトール (71.1 g, 0.49 mol)、パラトルエンスルホン酸 (0.36 g) を加え、4 時間、185 °C まで昇温させ反応させた。溶媒希釈後、中和及び水洗を行い、脱溶媒並びに減圧除去し、淡褐色固体 (NF-1) 160 g を得た。GPC 測定の結果、 M_n : 848、 M_w : 1630、 M_w/M_n : 1.93 であり、また、水酸基価は 175 mg KOH/g であった。なお、前記 NF-1 については、上記一般式 (1) 及び (5) で示される構成単位を含むアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体である。

[0048] ・ 変性樹脂の合成例 2

変性樹脂の合成例 1 における α - ナフトールの仕込み量を (50.1 g,

0.35mol)に代えた以外は変性樹脂の合成例1と同様に合成し、淡褐色固体(NF-2)125gを得た。GPC測定の結果、 M_n :871、 M_w :2174、 M_w/M_n :2.50であり、また、水酸基価は122mg KOH/gであった。

[0049] <実施例> 金属含有量の低減された変性樹脂のシクロヘキサノン溶液の製造

(実施例1)

1000mL容量の四つ口フラスコ(底抜き型)に、NF-1をシクロヘキサノンに溶解させた溶液(15wt%)を400g仕込み、攪拌しながら75℃まで加熱した。次いで、稀酸水溶液(pH1.3)400gを加え、3分間攪拌後、1時間静置した。これにより油相と水相に分離したので、水相を除去した。この操作を2回繰り返した後、得られた油相に、超純水400gを仕込み、3分間攪拌後、1時間静置し、水相を除去した。この操作を3回繰り返すことにより、金属含有量の低減されたNF-1シクロヘキサノン溶液を得た。

[0050] (実施例2)

実施例1における稀酸水溶液(pH1.3)400gを仕込む代わりに、硫酸水溶液(pH1.3)400gを仕込んだ以外は同様に処理して金属含有量の低減されたNF-1シクロヘキサノン溶液を得た。

[0051] <実施例> 金属含有量の低減された変性樹脂のPGMEA溶液の製造

(実施例3)

1000mL容量の四つ口フラスコ(底抜き型)に、NF-2をPGMEAに溶解させた溶液(10wt%)を400g仕込み、攪拌しながら40℃まで加熱した。次いで、稀酸水溶液(pH1.3)100gを加え、3分間攪拌後、1時間静置した。これにより油相と水相に分離したので、水相を除去した。この操作を2回繰り返した後、得られた油相に、超純水100gを仕込み、3分間攪拌後、1時間静置し、水相を除去した。この操作を3回繰り返すことにより、金属含有量の低減されたNF-2PGMEA溶液を得た。

[0052] (実施例 4)

実施例 3 における稀酸水溶液 (pH 1.3) 100 g を仕込む代わりに、クエン酸水溶液 (pH 1.3) 100 g を仕込んだ以外は同様に処理して金属含有量の低減された NF-2PGMEA 溶液を得た。

[0053] (実施例 5)

実施例 3 における稀酸水溶液 (pH 1.3) 100 g を仕込む代わりに、硫酸水溶液 (pH 1.3) 100 g を仕込んだ以外は同様に処理して金属含有量の低減された NF-2PGMEA 溶液を得た。

[0054] 処理前の NF-1 シクロヘキサノン溶液及び実施例 1、2 における各種金属含有量を ICP-MS によって測定した。測定結果を表 1 に示した。

[0055] [表 1]

	金属含有量 (ppb)				
	Na	K	Cr	Fe	Zn
処理前	44.7	1.5	0.6	3.2	1.9
実施例 1	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.2
実施例 2	0.8	≤ 0.2	0.7	≤ 0.2	0.5

[0056] 処理前の NF-2PGMEA 溶液及び実施例 3、4、5 における各種金属含有量を ICP-MS によって測定した。測定結果を表 2 に示した。

[0057] [表 2]

	金属含有量 (ppb)				
	Na	K	Cr	Fe	Zn
処理前	16.7	0.4	0.3	2.2	1.4
実施例 3	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.2
実施例 4	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.2	0.4	≤ 0.2
実施例 5	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.2

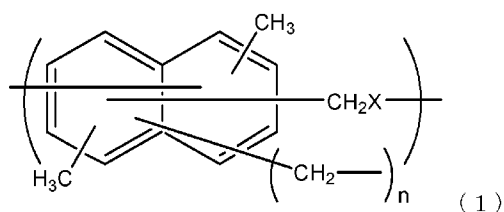
産業上の利用可能性

[0058] 本発明は、金属含有量の低減されたアルキルナフタレンホルムアルデヒド樹脂を工業的に有利に製造することができる。

請求の範囲

- [請求項1] アルキルナフタレンとホルムアルデヒドとを反応させて得られるアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体、及び、有機溶媒を含む溶液を、酸性の水溶液と接触させることを特徴とするアルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体の精製方法。
- [請求項2] 前記酸性の水溶液が、塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸からなる群より選ばれる１種以上の鉱酸水溶液である請求項１記載の精製方法。
- [請求項3] 前記酸性の水溶液が、酢酸、プロピオン酸、蓚酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸及びトリフルオロ酢酸からなる群より選ばれる１種以上の有機酸水溶液である請求項１記載の精製方法。
- [請求項4] 前記酸性の水溶液が、硫酸の水溶液である請求項２記載の精製方法。
- [請求項5] 前記酸性の水溶液が、蓚酸の水溶液である請求項３記載の精製方法。
- [請求項6] 前記有機溶媒が、トルエン、２-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート又は酢酸エチルである請求項１～５のいずれかに記載の精製方法。
- [請求項7] 前記有機溶媒が、シクロヘキサノン又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである請求項６に記載の精製方法。
- [請求項8] 前記アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体が下記一般式（１）で示される単位を含む請求項１～７のいずれかに記載の精製方法。

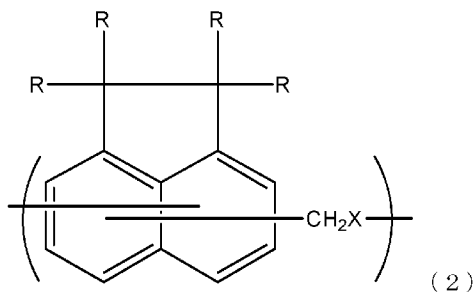
[化1]



(式(1)中、Xは $-(OCH_2)_t-$ であり、tは0~2である。nは0~4である。)

[請求項9] 前記アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体下記一般式(2)で示される単位を含む請求項1~7のいずれかに記載の精製方法。

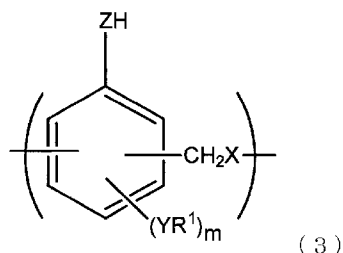
[化2]



(式(2)中、Xは前記と同様である。Rはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~4のアルキル基である。)

[請求項10] 前記アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体下記一般式(3)で示される単位を含む請求項1~7のいずれかに記載の精製方法。

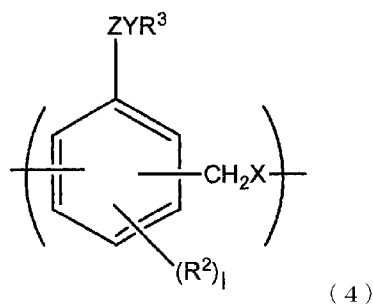
[化3]



(式(3)中、Xは前記と同様である。R¹はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~4のアルキル基、ノルボルニル基、シクロヘキシル基、トリシクロデシル基、アダマンチル基、デカヒドロナフチル基、ビシクロオクチル基及びアセナフテニル基からなる群から選択される1種以上の官能基を示す。また、式(3)中、Yは $-O-$ 又は単結合を示し、Zは酸素原子又は硫黄原子を示す。mは0~3である。)

[請求項11] 前記アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体下記一般式(4)で示される単位を含む請求項1~7のいずれかに記載の精製方法。

[化4]

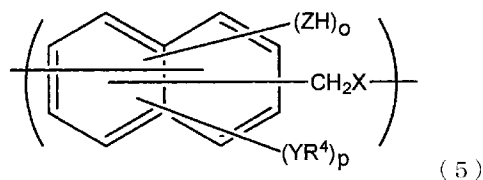


(式(4)中、X、Y、Zは前記と同様である。R²はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素数1～4の炭化水素基を示し、R³はそれぞれ独立にノルボルニル基、シクロヘキシル基、トリシクロデシル基、アダマンチル基、デカヒドロナフチル基及びビスシクロオクチル基からなる群から選択される1種以上の官能基を示す。lは0～3である。)

[請求項12]

前記アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体が下記一般式(5)で示される単位を含む請求項1～7のいずれかに記載の精製方法。

[化5]

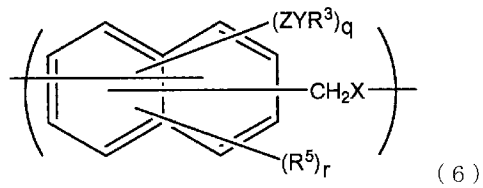


(式(5)中、X、Y、Zは前記と同様である。R⁴はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基、ノルボルニル基、シクロヘキシル基、トリシクロデシル基、アダマンチル基、デカヒドロナフチル基、ビスシクロオクチル基及びアセナフテニル基からなる群から選択される1種以上の官能基を示す。oは1～2であり、pは0～4である。)

[請求項13]

前記アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体が下記一般式(6)で示される単位を含む請求項1～7のいずれかに記載の精製方法。

[化6]

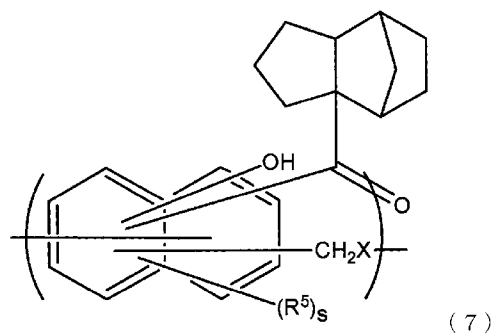


(式(6)中、X、Y、Z、R³は前記と同様である。R⁵はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を示す。qは1～2であり、rは0～4である。)

[請求項14]

前記アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体が下記一般式(7)で示される単位を含む請求項1～7のいずれかに記載の精製方法。

[化7]

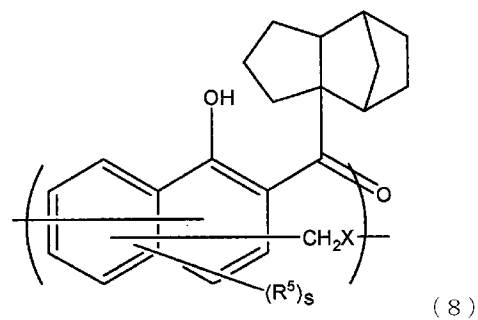


(式(7)中、X、R⁵は前記と同様である。sは0～4である。)

[請求項15]

前記アルキルナフタレンホルムアルデヒド重合体が下記一般式(8)で示される単位を含む請求項1～7のいずれかに記載の精製方法。

[化8]



(式(8)中、X、R⁵、sは前記と同様である。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/002025

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G10/02 (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)

C08G10/00-10/06

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (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 2006-259249 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), claims 1 to 8 (Family: none)	1-15
A	JP 2002-179751 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 26 June 2002 (26.06.2002), claims 1, 2 (Family: none)	1-15
A	JP 2001-19731 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23 January 2001 (23.01.2001), claims 1 to 10 (Family: none)	1-15

☒ 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
05 July, 2011 (05.07.11)

Date of mailing of the international search report
19 July, 2011 (19.07.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/002025

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-1157 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 08 January 1993 (08.01.1993), claims 1 to 3 (Family: none)	1-15
A	JP 1-192586 A (Sumitomo Durez Co., Ltd.), 02 August 1989 (02.08.1989), claims 1 to 5 & US 4920185 A	1-15
A	JP 61-223016 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 03 October 1986 (03.10.1986), claims (Family: none)	1-15
A	US 3842038 A (Bernd Loehr, Heinz Herrmann), 15 October 1974 (15.10.1974), claims (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G10/02 (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. C08G10/00-10/06,

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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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 (STN), REGISTRY (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 2006-259249 A（信越化学工業株式会社） 2006.09.28, 請求項1-8（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2002-179751 A（住友ベークライト株式会社） 2002.06.26, 請求項1, 2（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2001-19731 A（住友化学工業株式会社） 2001.01.23, 請求項1-10（ファミリーなし）	1-15

☒ 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

の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

05.07.2011

国際調査報告の発送日

19.07.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/JP）

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）

久保田 英樹

4 J

3776

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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 5-1157 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1993.01.08, 請求項 1 - 3 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 1-192586 A (住友デュレズ株式会社) 1989.08.02, 特許請求の範囲 1 - 5 & US 4920185 A	1-15
A	JP 61-223016 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1986.10.03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	US 3842038 A (Bernd Loehr, Heinz Herrmann) 1974.10.15, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15