

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4431790号
(P4431790)

(45) 発行日 平成22年3月17日(2010.3.17)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 8/04 (2006.01) CO8G 8/04
CO8G 59/08 (2006.01) CO8G 59/08

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-325746 (P2004-325746)	(73) 特許権者	504160781 国立大学法人金沢大学 石川県金沢市角間町ヌ7番地
(22) 出願日	平成16年11月9日(2004.11.9)	(74) 代理人	100114074 弁理士 大谷 嘉一
(65) 公開番号	特開2006-131852 (P2006-131852A)	(72) 発明者	小西 玄一 石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内
(43) 公開日	平成18年5月25日(2006.5.25)	(72) 発明者	田島 崇嗣 石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内
審査請求日	平成19年10月30日(2007.10.30)	(72) 発明者	中本 義章 石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内
特許法第30条第1項適用 平成16年5月10日 社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集 53巻1号」に発表		最終頁に続く	

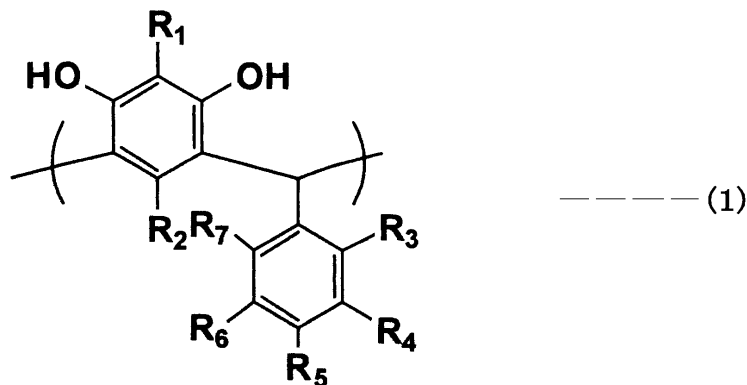
(54) 【発明の名称】 レゾルシノールノボラック誘導体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の一般式(1)で表されるくり返し単位からなり線状であることを特徴とするレゾルシノールノボラック誘導体。

【化1】



ただし、式中 R₁ は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、フェニル基、炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基、ハロゲン、ニトロ基、カルボキシ基のいずれかである。

R₂ は、水素、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、フェニ

ル基、メトキシ基、炭素数 2 ~ 18 のアルコキシ基、ハロゲン、ニトロ基、カルボキシル基のいずれかである。

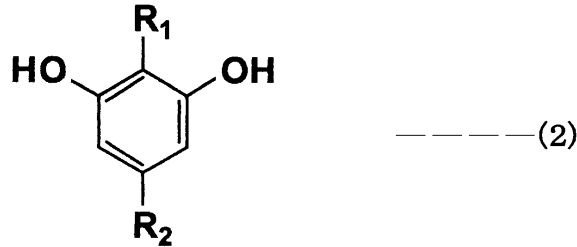
R₃ は、ニトロ基、tert - ブチル基、iso - ブチル基、neo - ペンチル基、フェニル基、アルコキシ基、カルボキシル基のいずれかである。

R₄ ~ R₇ は、水素、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、フェニル基、ハロゲン、ニトロ基、カルボキシル基のいずれかである。

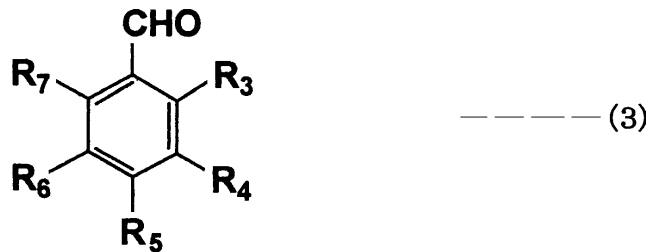
【請求項 2】

下記一般式 (2) で表されるレゾルシノール誘導体と、下記一般式 (3) で表されるベンズアルデヒド誘導体とを酸触媒の下に反応式 (4) により付加縮合して製造することを特徴とする線状のレゾルシノールノボラック誘導体の製造方法。

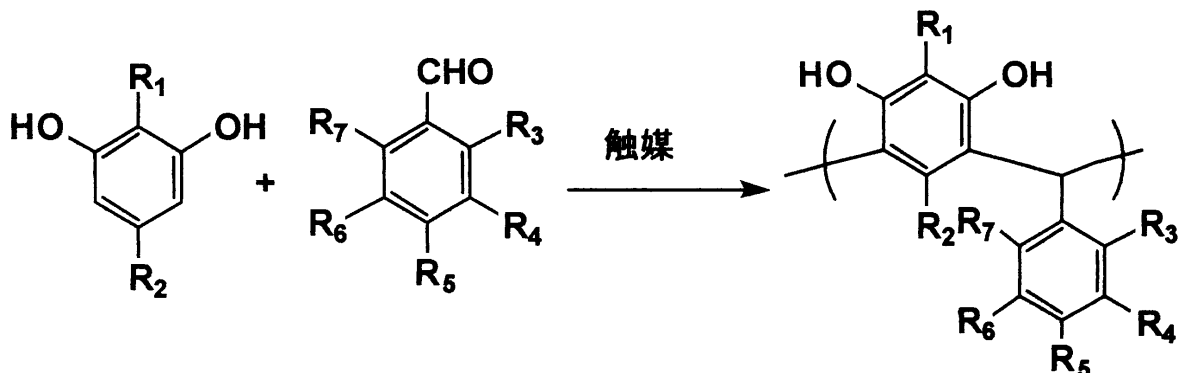
【化 2】



【化 3】



【化 4】



ただし、式中 R₁ は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、フェニル基、炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基、ハロゲン、ニトロ基、カルボキシル基のいずれかである。

10

20

30

40

50

R₂ は、水素、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、フェニル基、メトキシ基、炭素数 2 ~ 18 のアルコキシ基、ハロゲン、ニトロ基、カルボキシル基のいずれかである。

R₃ は、ニトロ基、tert - ブチル基、iso - ブチル基、neo - ペンチル基、フェニル基、アルコキシ基、カルボキシル基のいずれかである。

R₄ ~ R₇ は、水素、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、フェニル基、ハロゲン、ニトロ基、カルボキシル基のいずれかである。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の (レゾルシノールノボラック) 誘導体のフェノール性水酸基にエピクロロヒドリンを反応させることにより、レゾルシノールノボラック誘導体から誘導されたものであることを特徴とするエポキシ誘導体。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規な高分子量で線状のレゾルシノールノボラック誘導体とそれらの製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

レゾルシノールはアルデヒド類と付加縮合させるとほとんどの場合、環状オリゴマーであるカリックスレゾルシンアレーンを生成する。その中でももっとも一般的なのは、4つのレゾルシノールからなるカリックス[4]レゾルシンアレーンである。このカリックスは、分子認識における優れたホスト分子として知られており、糖類の認識などに用いられている (特許文献 1)。

20

また、カリックスを基にして水酸基やブリッジ位に官能基を導入して、ミセル、ベシクルなどを製造することもできる (特許文献 2、3)。

またカリックスのフェノール性水酸基を生かした材料も知られている。レゾルシノールは 1, 3 - ジヒドロキシベンゼンであり、フェノールに比べて水酸基の官能基密度が 2 倍であり、優れたレジスト材料になりうる (非特許文献 1)。

ただし、カリックスを用いたレジスト材料は、合成法が多段階であり、ファインな分野では利用できるものの、大量生産に向いているとは言えない。

30

このようなレゾルシノールのカリックス体に比べて、線状のレゾルシノールノボラック誘導体は、合成が難しく、その機能は必ずしも明らかであるとは言えない。

その理由として、レゾルシノールは、フェノールに比べて付加縮合における反応性が高いため、活性なアルデヒド (ホルムアルデヒド) と反応させると、すぐにゲル化してしまう。

一方、ホルムアルデヒド以外の活性の低いアルデヒド (アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド) などと反応させた場合、カリックス[4]レゾルシンアレーンが優先的に生成する。これは、カリックス体の方が線状体のノボラックよりも熱力学的に安定であるからとされている。線状のレゾルシノールノボラック誘導体は本出願人らの見出した、数例が代表例と言っても過言ではない。

40

そして、数平均分子量が数万のものは合成が困難であった (非特許文献 2、3)。

簡便に溶解性・加工性に優れた線状のレゾルシノールノボラック誘導体を製造できれば、レジストをはじめ、様々な材料に応用できると考えられる。

【0003】

【特許文献 1】特開 2001 - 114797 号公報

【特許文献 2】特許第 3185188 号公報

【特許文献 3】特開平 10 - 245353 号公報

【非特許文献 1】M. Uedaほか Macromolecules, 29巻、6427頁、1996年

【非特許文献 1】小西玄一、化学と工業、29巻、154頁、2004年

【非特許文献 1】G. Konishiほか J. Network Polym. Jpn., 57巻、927頁、2004年

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は高分子量でかつ線状（一次元直鎖状）構造であることを特徴とするレゾルシノールノボラック誘導体の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

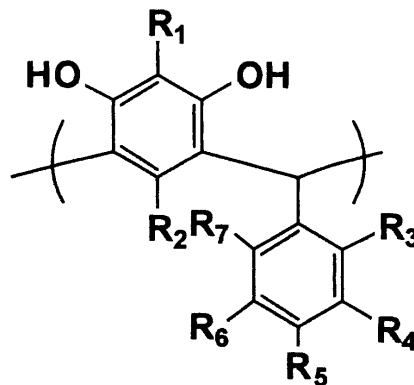
本発明は、2位に官能基を有するレゾルシノール誘導体と2位に極性官能基、あるいは、*tert*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*neo*-ペンチル基等の炭素数4以上のかさ高いアルキル基を有するベンズアルデヒド誘導体とを付加縮合させることで線状（一次元直鎖状）のレゾルシノールノボラック誘導体を得る点に特徴がある。

10

【0006】

本発明に係るレゾルシノールノボラック誘導体は、下記の一般式（1）で表されるくり返し単位からなり線状であることを特徴とする。

【化1】



----- (1)

20

ただし、式中 R_1 は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、フェニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、ハロゲン、ニトロ基、カルボキシル基のいずれかである。

R_2 は、水素、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、フェニル基、メトキシ基、炭素数2～18のアルコキシ基、ハロゲン、ニトロ基、カルボキシル基のいずれかである。

30

R_3 は、ニトロ基、炭素数4以上のかさ高いアルキル基、フェニル基、アルコキシ基、カルボキシル基のいずれかである。

$R_4 \sim R_7$ は、水素、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、フェニル基、ハロゲン、ニトロ基、カルボキシル基のいずれかである。

また、 R_1 、 R_2 におけるアルキル基は、メチル基、エチル基等の直鎖でもよく、分岐鎖でもよい。

R_1 は、原材料の入手の容易さ、反応のしやすさからは、メチル基、*n*-ブチル基、メトキシ基が好ましく、特に好ましくはメチル基又はメトキシ基である。

40

R_2 は、水素、メチル基、メトキシ基が好ましく、特に好ましくは水素である。

R_3 におけるかさ高いアルキル基としては、*tert*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*neo*-ペンチル基等をいう。

R_3 は、好ましくはニトロ基、ブチル基であり、特に好ましくはニトロ基又は*tert*-ブチル基である。

$R_4 \sim R_7$ はいずれも独立して選択使用されるが、原材料の入手の容易さから水素又はメチル基が好ましく、特に好ましくは水素である。

【0007】

本発明に係るレゾルシノールノボラック誘導体は、構造上線状であることを特徴とし、溶解性のものは数平均分子量が500～10,000,000の範囲であり、それ以上の

50

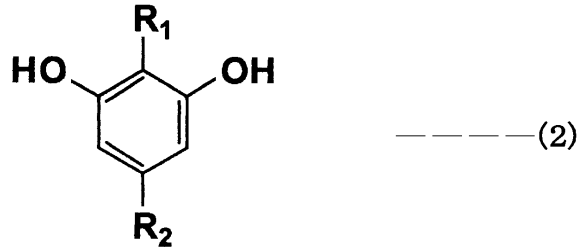
分子量からなる有機溶媒に不溶性のゲルである樹脂であってもよい。

なお、溶解性のものは数平均分子量が500～50,000程度が好ましい。

【0008】

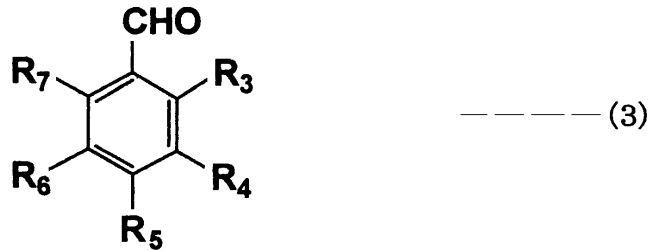
このようなレゾルシノールノボラック誘導体は、下記の一般式(2)で表されるレゾルシノール誘導体と、下記の一般式(3)で表されるベンズアルデヒド誘導体とを酸触媒の下に反応式(4)により付加縮合させることで得られる。

【化2】



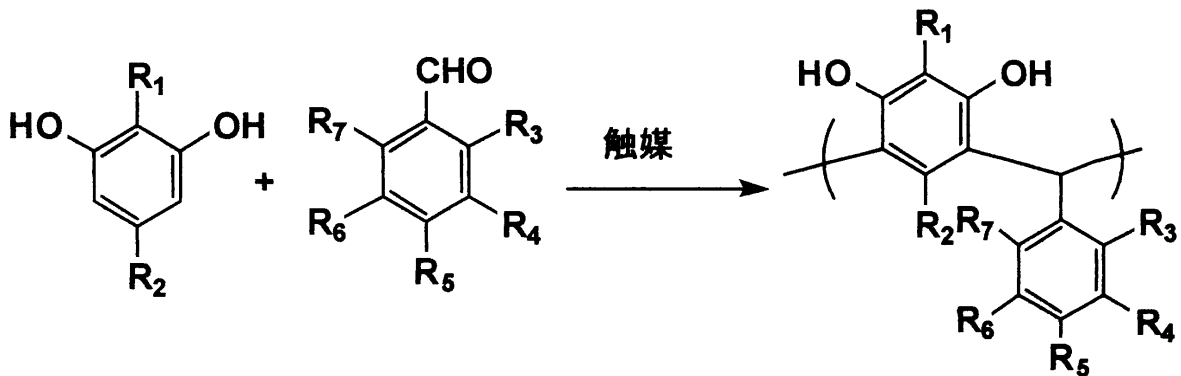
10

【化3】



20

【化4】



30

40

----- (4)

ただし、式中 $R_1 \sim R_7$ は、一般式(1)で説明したものと同一である。

レゾルシノール誘導体とベンズアルデヒド誘導体との反応は、反応が進行する限り特に制限はなく、例えば、公知のノボラック樹脂の合成の反応条件が適用できる。

酸触媒は、例えば硫酸、塩酸、ポリリン酸などの無機酸、3価の希土類塩などのルイス酸、トリフルオロ酢酸などの有機カルボン酸、パラトルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの有機スルホン酸などを使用することができる。これらは単独でも2種以上混合して用いてもよい。酸触媒は、触媒活性の観点から有機スルホン酸、硫酸を使

50

用することが好ましい。

反応は溶媒を用いてもよく、例としては、酢酸などの有機カルボン酸、酢酸エチルなどのエステル類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのセロソルブ類、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのカルピトール類、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどの酢酸カルピトール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、メタノール、エタノールなどのアルコール類、トルエンなどの芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒などを使用することができ、これらは単独でも2種以上の混合溶媒であってもよい。

これらのうち、好ましくは有機カルボン酸、セロソルブ類、カルピトール類およびそれらの混合溶媒であり、特に好ましくは酢酸、エチレングリコールモノエチルエーテルおよびその混合溶媒である。

10

反応温度としては、0 ~ 150 程度が好ましく、特に好ましくは室温 ~ 90 程度である。温度が高くなりすぎるとゲル化が起こり易く、溶解性のノボラックを得ることができない。

反応時間は特に限定されないが、反応温度や触媒種及び量などの条件により適宜設定できる。

【0009】

本発明に係るレゾルシノールノボラック誘導体は、そのフェノール性水酸基をエピクロロヒドリンと反応させエポキシ誘導体として使用することが可能である。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明によって得られるレゾルシノールノボラック誘導体は、線状構造をとっており、構造欠陥や分岐がないという特徴を持つ。

また従来には達成困難であった、分子量数万を超える高分子を容易に得ることができる。

製造法も一般的なフェノール樹脂の合成法である、付加縮合であり、実験室レベルからプラントレベルまで幅広く対応できる。

得られる線状高分子は、各種有機溶媒への優れた溶解性を示す。また、フェノール樹脂の特性である、耐熱性・耐薬品性といった性質を受け継いでいる。

30

また本発明においては、ベンズアルデヒドの2位 (R_3 の場所) に極性官能基又はかさ高いアルキル基を置くことで、環状オリゴマーであるカリックスアレーンの形成を防ぐことができ、分子量の高いノボラックを得ることができる。

電子吸引性の置換基を持つベンズアルデヒドは、ベンズアルデヒドと比べて付加縮合反応性は高くなり、レゾルシノールノボラックを高分子量化するには、この電子吸引性が有利に働く、したがって、ニトロ基を有するベンズアルデヒドが高分子量化には適している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

40

【0012】

得られたレゾルシノールノボラック誘導体は、その構造確認をNMR、IR、GPCにより行った。

(a) ^1H NMR(270MHz)および ^{13}C NMR(75MHz)は、日本電子フーリエ変換NMR分光光度計(JNM-EX-270)を使用して25 で測定した。溶媒として重水素化クロロホルム、内部標準物質としてテトラメチルシランを使用した。

(b) FT-IRスペクトルは、日本分光フーリエ変換分光光度計(FT-IR 460plus)を用いて行った。

(c) ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定には、カラムとして東ソー製ポリスチレンゲル充填からむTSKgelG3000H XLを用い、検出には東ソー紫外分光光度計(UV-8011、測

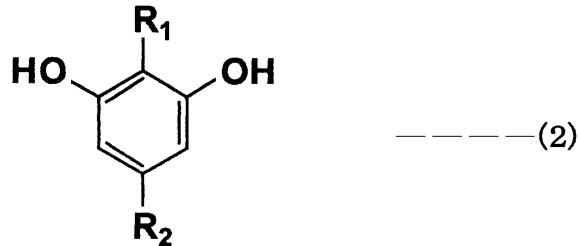
50

定波長270nm)を用い、テトラヒドロフランを溶離液として1.0mL/min、室温で測定した。

【0013】

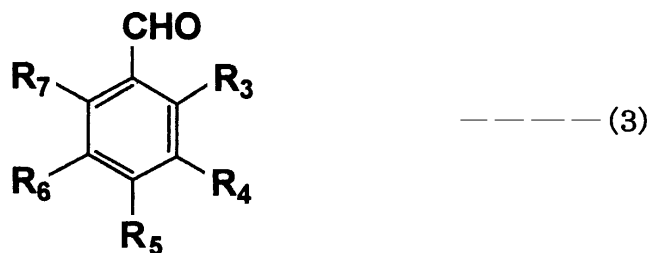
1. レゾルシノールノボラック誘導体は、下記の一般式(2)で表されるレゾルシノール誘導体と、下記の一般式(3)で表されるベンズアルデヒド誘導体とを酸触媒の下に反応式(4)により付加縮合させることで得られる。その実施例を以下説明する。

【化5】



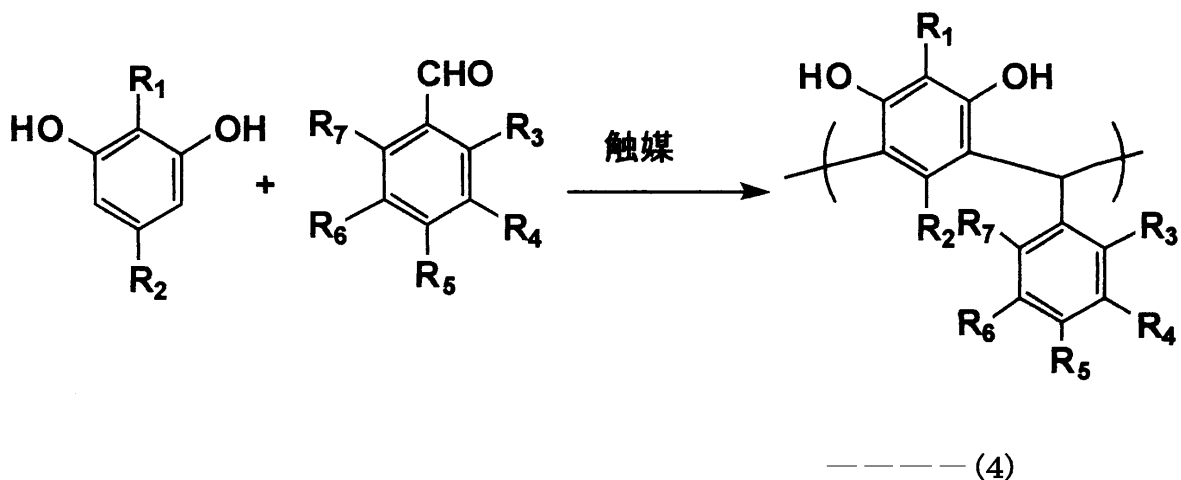
10

【化6】



20

【化7】



30

40

ただし、式中 $R_1 \sim R_7$ は、一般式(1)で説明したものと同一である。

1. レゾルシノールノボラック誘導体の合成例(その1)

(実施例1-1) 2-メチルレゾルシノール(0.31g、2.5mmol)、*o*-ニトロベンズアルデヒド(0.38g、2.5mmol)を酢酸(10mL)に溶解し、氷冷しながら濃硫酸(1mL)をゆっくりと滴下した。室温で15分、攪拌した後、反応溶媒を水に注入し、沈殿物を回収した。得られた固体を吸引ろ取し、40℃で真空乾燥した。その後THFに溶解させヘキサンで再沈殿を行った結果、上記の高分子を0.36g、56%の収率で得た。

このレゾルシノールノボラック誘導体の ^1H NMRチャートを図1に、 ^{13}C NMRチャート

50

を図 2 に、1R測定チャートを図 3 に、GPC測定チャートを図 4 にそれぞれ示す。

GPC測定から分子量 $M_n=17000$, $M_w/M_n=2.35$ であった。

【 0 0 1 4 】

(実施例 1 - 2) 反応時間を 1 時間にした点を除いて、実施例 1 - 1 と同じ操作を行ったところ、70%の収率でレゾルシノールノボラックを得た。分子量 $M_n = 26000$, $M_w/M_n = 1.91$ であった。

【 0 0 1 5 】

(実施例 1 - 3) 反応時間を 5 時間にした点を除いて、実施例 1 - 1 と同じ操作を行ったところ、72%の収率でレゾルシノールノボラックを得た。分子量 $M_n = 36000$, $M_w/M_n = 2.95$ であった。

(実施例 1 - 4) 反応時間を 10 時間にした点を除いて、実施例 1 - 1 と同じ操作を行ったところ、62%の収率でレゾルシノールノボラックを得た。分子量 $M_n = 65000$, $M_w/M_n = 3.67$ であった。

【 0 0 1 6 】

(実施例 1 - 5) 濃硫酸を濃塩酸2mLにした点を除いて、実施例 1 - 1 と同じ操作を行ったところ、25%の収率でレゾルシノールノボラックを得た。分子量 $M_n = 3000$, $M_w/M_n = 1.15$ であった。

【 0 0 1 7 】

(実施例 1 - 6) 反応溶媒を酢酸から酢酸とエチレングリコールモノエチルエーテルの 1 : 1 溶液にした点を除いて、実施例 1 - 1 と同じ操作を行ったところ、25%の収率でレゾルシノールノボラックを得た。分子量 $M_n = 12000$, $M_w/M_n = 2.31$ であった。

【 0 0 1 8 】

(実施例 1 - 7) 反応温度を室温から 50 ℃ にした点を除いて、実施例 1 - 1 と同じ操作を行ったところ、60%の収率でレゾルシノールノボラックを得た。分子量 $M_n = 12000$, $M_w/M_n = 2.31$ であった。

2 . レゾルシノールノボラック誘導体の合成例 (その 2)

(実施例 2 - 1) 2,5-ジメチルレゾルシノール (0.35g, 2.5mmol), o-ニトロベンズアルデヒド (0.38g, 2.5mmol) を酢酸 (10mL) に溶解し、氷冷しながら濃硫酸 (1mL) をゆっくりと滴下した。室温で 1 時間、攪拌した後、反応溶媒を水に注入し、沈殿物を回収した。得られた固体を吸引ろ取りし、40 ℃ で真空乾燥した。その後THFに溶解させヘキサンで再沈殿を行った結果、レゾルシノールノボラックを0.30g、48%の収率で得た。分子量 $M_n=7000$, $M_w/M_n=1.75$ であった。

(実施例 2 - 2) 反応時間を 3 時間にした点を除いて、実施例 2 - 1 と同じ操作を行ったところ、50%の収率でレゾルシノールノボラックを得た。分子量 $M_n = 10000$, $M_w/M_n = 2.67$ であった。

3 . エポキシ誘導体の合成例

(実施例 3 - 1) 還流管を装備した100mLナス型フラスコに実施例 1 - 1 で合成したレゾルシノールノボラック誘導体0.1g、水酸化ナトリウム0.50g、THF10mL、水10mLを入れ、50 ℃ で 3 時間攪拌した。

その混合溶液の中に、エピクロロヒドリン0.50gを滴下した後、100 ℃ で3時間反応させた。溶媒と過剰のエピクロロヒドリンを留去し、残物をトルエンに溶かしてろ過することにより食塩を取り除いた。トルエンを留去して定量的にエポキシ誘導体を得た。

水酸基に対するエポキシの導入率は28%であった。

(実施例 3 - 2) エピクロロヒドリンの量を1.0 g にした点を除いて、実施例 3 - 1 と同じ操作を行ったところ、定量的にエポキシ誘導体を得た。水酸基に対するエポキシの導入率は45%であった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 1 9 】

本発明に係る線状のレゾルシノールノボラック誘導体は、レジスト材料として、また硬化剤としての応用が可能である。本発明のレゾルシノールノボラック誘導体はフェノール

10

20

30

40

50

やクレゾール由来のノボラックよりも官能基密度が高く、またベンゼン環上の結合位置が決まっているため、高分子の形状やフィルムにした場合の配向性や機械的強度といった物性が安定していると考えられる。その応用例として、本発明では、硬化前のエポキシ化した化合物とその製造法をあげた。

また、ベンズアルデヒド上やレゾルシノール上にニトロ基やカルボキシル基などの官能基を有するノボラックは、反応性高分子として機能材料の原料に用いることができると考えられる。さらに、有機溶媒への溶解性が高いことから、汎用高分子やエンジニアリングプラスチックとの高分子ブレンドとしての応用も考えらる。さらに、有機・無機ナノコンポジット、コーティング剤などに利用できるほか、プラスチックの強度や耐熱性を向上させる添加物としても期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

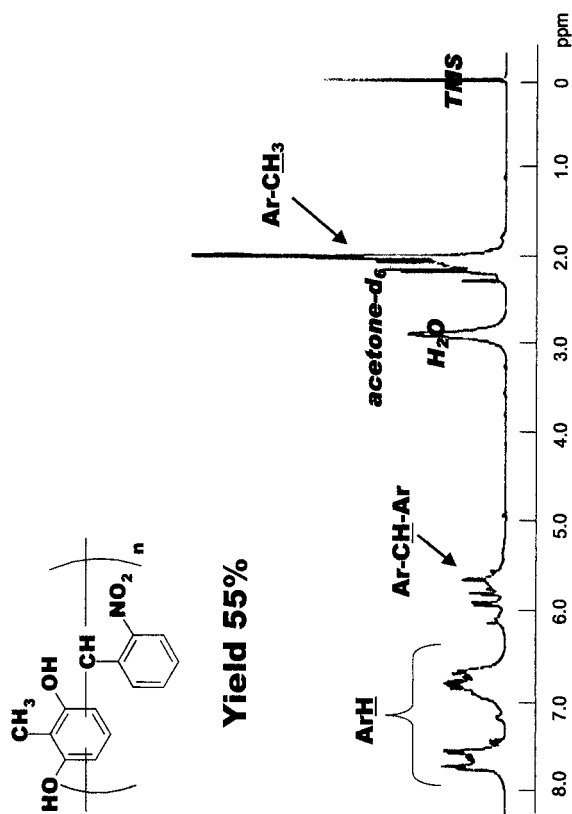
【図1】実施例1-1で得られたレゾルシノールノボラック誘導体の¹H NMRチャート

【図2】実施例1-1で得られたレゾルシノールノボラック誘導体の¹³C NMRチャート

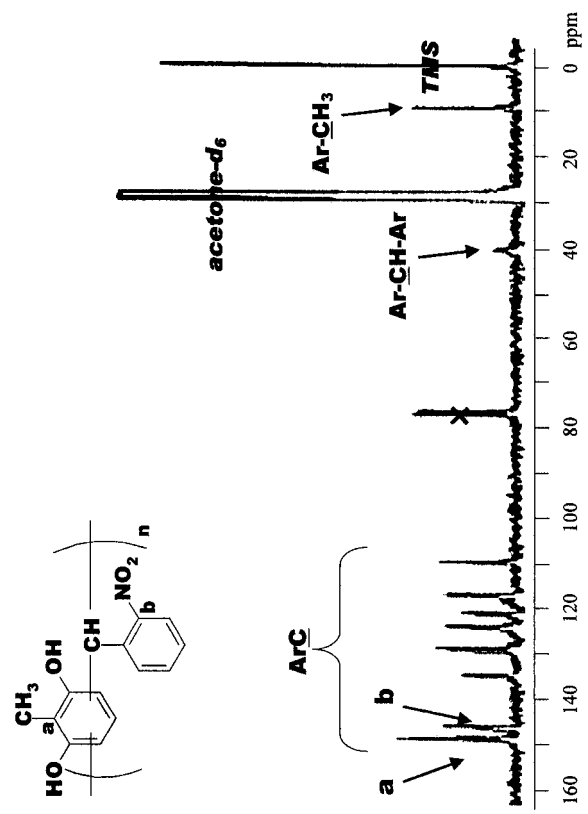
【図3】実施例1-1で得られたレゾルシノールノボラック誘導体のIR測定チャート

【図4】実施例1-1で得られたレゾルシノールノボラック誘導体のGPC測定チャート

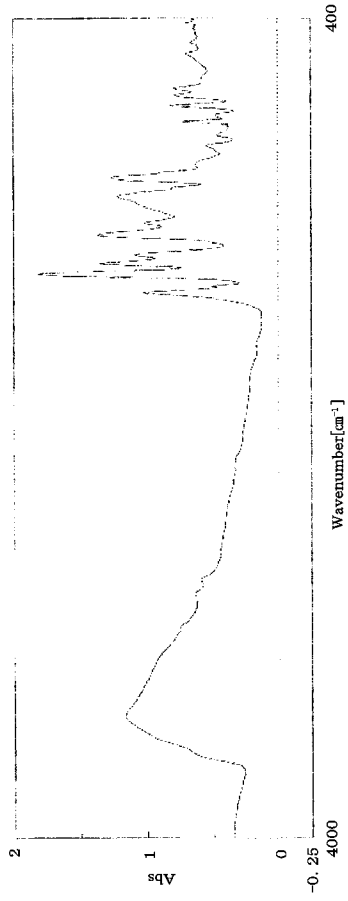
【図1】



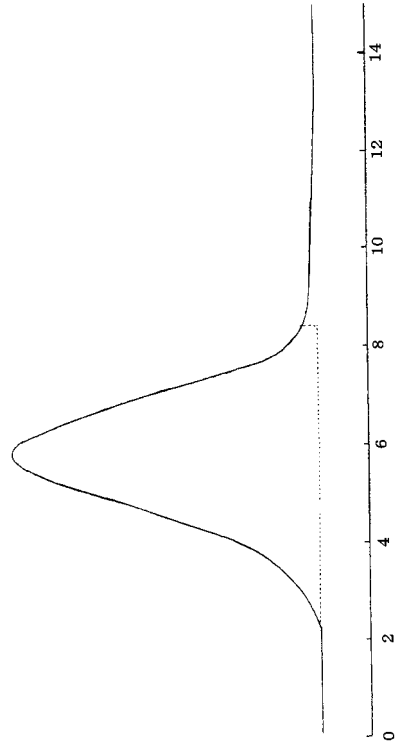
【図2】



【 3 】



【 4 】



フロントページの続き

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開平07-041531(JP,A)
特開平10-158331(JP,A)
特開昭57-101833(JP,A)
特開昭57-101834(JP,A)
特開平02-222409(JP,A)
特開平07-191464(JP,A)
特開平08-234420(JP,A)
特開平09-222728(JP,A)
特開2004-258319(JP,A)
特開平04-039663(JP,A)
特開2001-089546(JP,A)
特開昭61-042530(JP,A)
特開昭60-260611(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 8/00-8/38

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)