

(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
2016 年 12 月 22 日(22.12.2016)

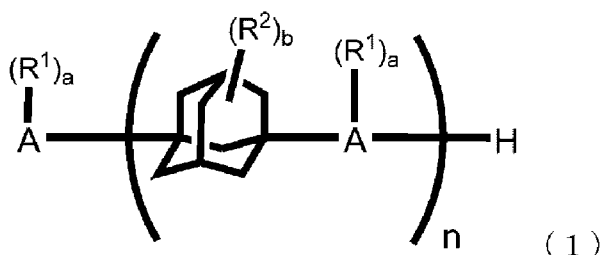


(10) 国際公開番号
WO 2016/203938 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065926
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 30 日(30.05.2016)
- (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 2015-121913 2015 年 6 月 17 日(17.06.2015) JP
- (71) 出願人: 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二丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 東原 豪(HIGASHIHARA, Go); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内 Okayama (JP). 大越 篤(OKOSHI, Atsushi); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木 6 - 1 0 - 1 六本木ヒルズ森タワー 2 3 階 T M I 総合法律事務所 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, 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: ADAMANTANE STRUCTURE-CONTAINING POLYMER

(54) 発明の名称: アダマンタン構造含有重合体



(57) Abstract: Provided is an adamantane structure-containing polymer represented by formula (1). [Chem. 1] (In the formula, each A independently represents an aromatic group having 6-16 carbon atoms, each R^1 independently represents a hydroxyl group, an alkyl group having 1-10 carbon atoms, or an alkoxy group having 1-10 carbon atoms, each R^2 independently represents an alkyl group having 1-10 carbon atoms, each a independently represents an integer of 0-15, each b independently represents an integer of 0-8, and n represents an integer of 2-5000.)

(57) 要約: 下記式 (1) で表わされる、アダマンタン構造含有重合体。(式中、Aは、各々独立して、炭素数6～16の芳香族基を表し、 R^1 は、各々独立して、水酸基、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルコキシ基を表し、 R^2 は、各々独立して、炭素数1～10のアルキル基を表し、aは、各々独立して、0～15の整数を表し、bは、各々独立して、0～8の整数を表し、nは2～5000の整数を表す。)



WO 2016/203938 A1

明 細 書

発明の名称： アダマンタン構造含有重合体

技術分野

[0001] 本発明は、アダマンタン構造含有重合体に関する。

背景技術

[0002] 電気・電子分野などで使用される先端材料は、技術の進展に伴い、より高性能な材料の開発が求められている。求められている性能は例えば、高い耐熱性、耐湿性、溶媒への高い溶解度などである。

[0003] このような要求に対して、フェノール系樹脂に多環芳香族構造を組み合わせたナフトールアラルキル型の材料が検討されている（例えば、特許文献 1 参照）。

[0004] また、同様の目的で脂環構造により架橋したナフチレン二量体の重合体（例えば、特許文献 2 参照）も検討されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：特公平 7－4 5 5 5 7 号公報

特許文献 2：国際公開第 2 0 0 5／9 2 9 4 6 号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献 1 により得られる材料は、構造内に酸化劣化による切断が起こりやすいメチレン結合を有している為、耐熱性低下の原因となりやすいことが問題である。

[0007] また、特許文献 2 ではメチレン結合を介さず重合体を得ているものの、二量体を別途合成する必要がある多段階反応であること、及び反応性官能基であるフェノール性水酸基を消費して二量体を合成するために、熱硬化性材料として使用する場合に必要な反応性官能基を重合体中に残すことは困難であることが問題である。

[0008] さらに、フェノール性化合物を原料として使用した重合体を製造する場合、反応生成物中に未反応原料であるフェノール性化合物が残存していると、加熱処理時に昇華してしまう等、材料の耐熱性低下の原因となるため好ましくない。

[0009] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、メチレン結合を介さずにアダマンタン構造が架橋され、耐熱性に優れる、新規なアダマンタン構造含有重合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

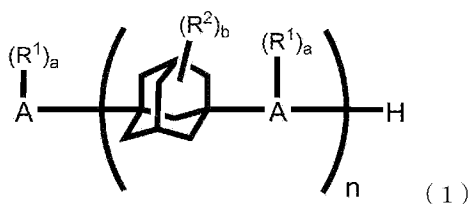
[0010] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、式（１）で表される化合物が、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0011] すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1]

下記式（１）で表わされる、アダマンタン構造含有重合体。

[化1]

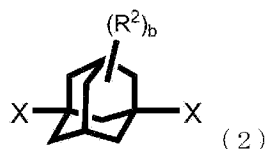


（式中、Aは、各々独立して、炭素数6～16の芳香族基を表し、R¹は、各々独立して、水酸基、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルコキシ基を表し、R²は、各々独立して、炭素数1～10のアルキル基を表し、aは、各々独立して、0～15の整数を表し、bは、各々独立して、0～8の整数を表し、nは2～5000の整数を表す。）

[2]

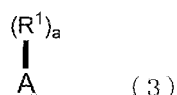
下記式（２）で表わされる化合物と下記式（３）で表わされる化合物とを縮合重合反応させることにより得られる、[1]に記載のアダマンタン構造含有重合体。

[化2]



(式中、Xは、各々独立して、水酸基又はハロゲン原子を表し、R²は、各々独立して、炭素数1～10のアルキル基を表し、bは、0～8の整数を表す。)

[化3]

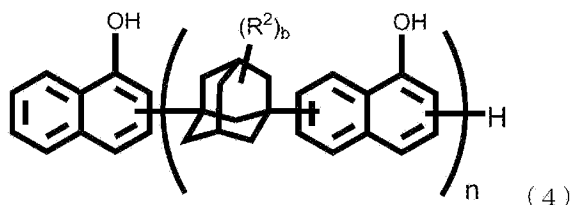


(式中、Aは、炭素数6～16の芳香族基を表し、R¹は、各々独立して、水酸基、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルコキシ基を表し、aは、0～15の整数を表す。)

[3]

下記式(4)で表わされる[1]又は[2]に記載のアダマンタン構造含有重合体。

[化4]



(式中、R²は、各々独立して、炭素数1～10のアルキル基を表し、bは、各々独立して、0～8の整数を表し、nは、2～5000の整数を表す。)

[4]

縮合重合反応終了後、塩基性水溶液の洗浄により縮合重合粗生成物中の未反応原料を除くことにより精製させて得られる、[2]又は[3]に記載のアダマンタン構造含有重合体。

[5]

[1]～[4]に記載のアダマンタン構造含有重合体を硬化して得られる

、硬化物。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、メチレン結合を介さずにアダマンタン構造が架橋され、耐熱性に優れる、新規なアダマンタン構造含有重合体を提供することができる。

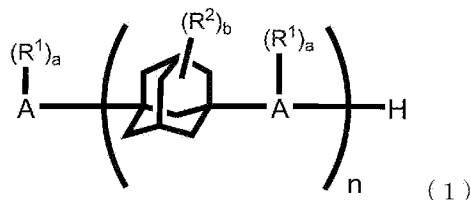
発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

[0014] 〔アダマンタン構造含有重合体〕

本実施形態のアダマンタン構造含有重合体は、下記式（１）で表わされる。

[化5]



（式中、Aは、各々独立して、炭素数6～16の芳香族基を表し、R¹は、各々独立して、水酸基、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルコキシ基を表し、R²は、各々独立して、炭素数1～10のアルキル基を表し、aは、各々独立して、0～15の整数を表し、bは、各々独立して、0～8の整数を表し、nは2～5000の整数を表す。）

[0015] 式（１）中、Aで表される芳香族基の炭素数は、6～16であり、好ましくは6～12である。このような芳香族基としては、特に限定されないが、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アセナフテニル基、アセナフチレニル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ビフェニル基が挙げられる。このなかでも、ナフチレン基が好ましい。

[0016] 式（１）中、R¹で表されるアルキル基の炭素数は、1～10である。この

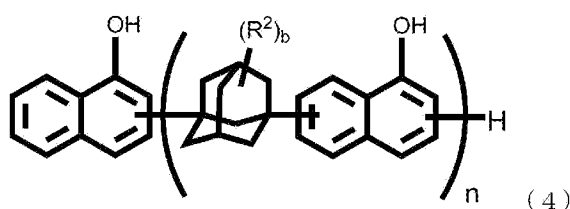
ようなアルキル基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。また、式（１）中、 R^1 で表されるアルコキシ基の炭素数は、１～１０である。このようなアルコキシ基としては、特に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*s*o*-プロポキシ基、シクロプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*s*o*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。このなかでも、 R^1 としては、水酸基が好ましい。

[0017] 式（１）中、 R^2 で表されるアルキル基の炭素数は、１～１０であり、好ましくは１～５である。このようなアルキル基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。このなかでも、メチル基が好ましい。

[0018] 式（１）中、*a*は、０～１５であり、好ましくは１～５であり、より好ましくは１～３である。式（１）中、*b*は、０～８であり、好ましくは０～３であり、より好ましくは０～２である。式（１）中、*n*は、２～５０００であり、好ましくは２～１０００であり、より好ましくは２～１００であり、さらに好ましくは２～１０である。

[0019] これらの候補構造の中でも、耐熱性と製造容易性の観点から、下記式（４）で表わされる１-ナフトールを含んだアダマンタン構造含有重合体が好ましい。

[0020] [化6]



（式中、 R^2 は、各々独立して、炭素数１～１０のアルキル基を表し、*b*は、各々独立して、０～８の整数を表し、*n*は、２～５０００の整数を表す。）

[0021] 本実施形態のアダマンタン構造含有重合体の重量平均分子量（*M_w*）は、

好ましくは200～25000であり、より好ましくは250～20000であり、さらに好ましくは300～15000であり、特に好ましくは300～5000である。重量平均分子量（Mw）が上記範囲内であることにより、アダマンタン構造含有重合体の耐熱分解性や溶剤への溶解性がより向上する傾向にある。なお、アダマンタン構造含有重合体の重量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）分析により、ポリスチレン換算の値として測定することができる。

[0022] 本実施形態のアダマンタン構造含有重合体の分散度（Mw/Mn）は、好ましくは1～5であり、より好ましくは1～4であり、さらに好ましくは1～3であり、特に好ましくは1～2である。アダマンタン構造含有重合体の分散度（Mw/Mn）が上記範囲内であることにより、アダマンタン構造含有重合体の耐熱分解性や溶剤への溶解性がより向上する傾向にある。なお、アダマンタン構造含有重合体の分散度（Mw/Mn）は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0023] 本実施形態のアダマンタン構造含有重合体の水酸基価は、好ましくは60～380mg KOH/gであり、より好ましくは70～370mg KOH/gであり、さらに好ましくは80～360mg KOH/gであり、特に好ましくは150～250mg KOH/gである。アダマンタン構造含有重合体の水酸基価が上記範囲内であることにより、アダマンタン構造含有重合体の耐熱分解性や溶剤への溶解性がより向上する傾向にある。なお、アダマンタン構造含有重合体の水酸基価は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0024] 本実施形態のアダマンタン構造含有重合体の軟化点は、好ましくは145～245℃であり、より好ましくは155～235℃であり、さらに好ましくは165～225℃である。アダマンタン構造含有重合体の軟化点が上記範囲内であることにより、成形性を維持しつつ、耐熱性がより向上する傾向にある。なお、アダマンタン構造含有重合体の軟化点は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0025] 本実施形態のアダマンタン構造含有重合体は、後述する式（２）で表わされる化合物と後述する式（３）で表わされる化合物とを縮合重合反応させることにより得られるものであることが好ましい。これにより、分子量がより多くなる傾向にある。

[0026] また、本実施形態のアダマンタン構造含有重合体は、後述する縮合重合反応終了後、塩基性水溶液の洗浄により縮合重合粗生成物中の未反応原料を除くことにより精製させて得られるものであることが好ましい。これにより、不純物がより少なくなる傾向にある。

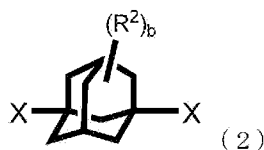
[0027] 〔アダマンタン構造含有重合体の製造方法〕

次にアダマンタン構造含有重合体の合成方法について説明する。本実施形態のアダマンタン構造含有重合体の製造方法は、特に限定されないが、例えば、下記式（２）で表わされる化合物と下記式（３）で表わされる化合物とを縮合重合して、縮合重合粗生成物を得る重合工程と、必要に応じて、重合工程後、塩基性水溶液を用いて洗浄することにより、前記縮合重合粗生成物中の未反応原料を除く精製工程とを有する方法が挙げられる。以下、各工程についてより詳細に説明する。

[0028] 〔重合工程〕

重合工程は、下記式（２）で表わされる化合物と下記式（３）で表わされる化合物とを縮合重合して、縮合重合粗生成物を得る工程である。重合工程においては、必要に応じて触媒を用いてもよい。なお、触媒の添加方法は、特に限定されず、溶媒で希釈して添加してもよいし、一括して添加してもよいし、分割して添加してもよい。

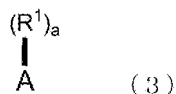
[化7]



（式中、Xは、各々独立して、水酸基又はハロゲン原子を表し、 R^2 は、各々独立して、炭素数１～１０のアルキル基を表し、及びb、０～８の整数を表

す。)

[化8]



(式中、Aは、炭素数6～16の芳香族基を表し、R¹は、各々独立して、水酸基、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルコキシ基を表し、aは、0～15の整数を表す。)

[0029] 式(2)中、Xは具体的には水酸基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等の縮合反応に活性な置換基が例示され、反応性、工業的な入手可能性から水酸基、臭素原子が好ましい。式(2)中のR²及びb、並びに、式(3)中のA、R¹、及びaとしては、上記式(1)で例示したものと同様のものを例示することができる。

[0030] 式(2)で表される化合物と式(3)で表される化合物のモル比は、特に限定されないが、好ましくは4:1～1:5であり、より好ましくは3:1～1:4、さらに好ましくは2:1～1:3であり、よりさらに好ましくは1:1～1:2である。式(2)で表される化合物と式(3)で表される化合物のモル比が上記範囲内であることにより、架橋構造が多く、未反応原料を少なくし、得られるアダマンタン構造含有重合体の収率を比較的高く維持することができる傾向にある。

[0031] 縮合重合において使用する触媒としては、特に限定されず、公知の無機塩基、有機塩基、無機酸、有機酸等を使用することができる。このような触媒としては、特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸バリウム等の無機塩；各種アミン類等の有機塩基；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。

[0032] 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。

[0033] 触媒の使用量は、特に限定されないが、式（2）で表される化合物及び式（3）で表される化合物の合計量100質量部に対して、好ましくは0.0001～100質量部であり、より好ましくは0.0001～85質量部であり、さらに好ましくは0.0001～70質量部であり、特に好ましくは0.0001～1質量部である。触媒の使用量を上記範囲内とすることにより、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傾向にある。

[0034] 縮合重合における圧力は、特に限定されず、常圧でも加圧でもよい。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。

[0035] 縮合重合は、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。

[0036] 縮合重合は、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。溶媒としては、特に限定されないが、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。

[0037] 反応時間は、特に限定されないが、好ましくは0.5～30時間であり、より好ましくは0.5～20時間であり、さらに好ましくは0.5～10時

間である。このような範囲とすることで、耐熱分解性に優れた重合体が経済的に、かつ工業的に有利に得られる傾向にある。

[0038] 反応温度は、特に限定されないが、好ましくは80～300℃であり、より好ましくは85～270℃であり、さらに好ましくは90～240℃である。このような範囲とすることで、経済的に、かつ工業的に有利に得られる傾向にある。

[0039] [精製工程]

本実施形態のアダマンタン構造含有重合体の製造方法は、重合工程（縮合重合反応）終了後、塩基性水溶液を用いて洗浄することにより、縮合重合粗生成物中の未反応原料を除く精製工程を有してもよい。

[0040] 洗浄方法としては、特に限定されないが、具体的には、縮合重合粗生成物に対して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、さらに塩基性水溶液で洗浄を行う方法が挙げられる。これにより酸性触媒及び未反応原料を、蒸留と比較して熱履歴を抑制して除くことができ、さらに溶媒を蒸留等の一般的な方法で除去することにより、より純度の高いアダマンタン構造含有重合体を得られるため好ましい。

[0041] 塩基性水溶液に含まれる塩基の含有量は、特に限定されないが、塩基性水溶液の溶媒100質量部に対して、好ましくは0.01～150質量部であり、より好ましくは0.1～100質量部である。このような範囲とすることで、未反応原料を効率的に除くことができる傾向にある。

[0042] また、洗浄1回当たりの塩基性水溶液の使用量は、特に限定されないが、縮合重合粗生成物100質量部に対して、好ましくは1～300質量部であり、より好ましくは10～200質量部であり、さらに好ましくは50～100質量部である。このような範囲とすることで、経済的に、かつ工業的に有利に未反応原料を除くことができる傾向にある。

[0043] [硬化物]

本実施形態の硬化物は、上記アダマンタン構造含有重合体が硬化されたも

のである。硬化方法としては、特に限定されないが、例えば、ヘキサミン、エポキシ化合物、シアネート化合物、イソシアネート化合物と共に硬化させる方法が挙げられる。

実施例

[0044] 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。

[0045] <分子量>

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）分析により、実施例及び比較例で得られた重合体の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。測定条件を以下に示す。

装置 : Shodex GPC-101型（昭和電工（株）製）

カラム : LF-804×3 （Shodex社製）

溶離液 : テトラヒドロフラン 1 mL/min

温度 : 40℃

[0046] <樹脂中未反応原料存在比>

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）分析により、得られたピーク積分値に基づいて、以下の計算式を用いて樹脂中の未反応原料の存在比を算出した。

樹脂中の未反応原料の存在比 = 未反応原料のピーク積分値 / 樹脂全体のピーク積分値 × 100 (%)

[0047] <軟化点>

JIS-K5601に準拠して実施例及び比較例で得られた重合体の軟化点を測定した。

[0048] <水酸基価>

JIS-K1557に準拠して実施例及び比較例で得られた重合体の水酸基価を測定した。

[0049] <熱質量減少率>

300 mL / 分の窒素流通下、試料を10℃ / 分で昇温した際の200℃から450℃の間の重量減少率を測定した。測定に用いた装置は下記のとおりであった。

装置：EXSTAR 6000 TG / DTA 6200 (SII (株) 製)

[0050] <構造分析>

実施例及び比較例で得られた重合体の構造分析は下記の質量分析方法により行った。

・FD-MS分析

MS : JEOL MS-700 (日本電子株式会社製)

Ionization: FD (+)

Scan range : 10 ~ 2000

[0051] <実施例1 アダマンタン-1-ナフトール型重合体>

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積2.0 Lの四つ口フラスコに、窒素気流下で、アダマンタン-1,3-ジオール315.5 g (1.88 mol、三菱ガス化学(株)製)、1-ナフトール540.0 g (3.75 mol、和光純薬工業(株)製)を仕込み、160℃で加熱熔融させた後、攪拌しながらメタンスルホン酸(和光純薬工業(株)製)170 mgを加え始め、反応を開始した。反応は180分を行った。具体的には、最初の90分の間に反応温度を160℃から220℃まで昇温し、その後、反応温度を220℃に保ったままさらに90分反応させた。この際、メタンスルホン酸は反応開始から1時間かけて反応液に加えた。この後、得られた縮合重合粗生成物に対して、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 (質量比)) 1600 gを加えて希釈後、0.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び中和洗浄を行い、さらに溶剤を減圧下に除去して、黄色固体のアダマンタン-1-ナフトール型重合体649.0 gを得た。

[0052] FD-MS測定により、得られた化合物は1-ナフトールとアダマンタン

が交互に架橋された構造を持っていることを確認した。GPC分析の結果、 M_n は759、 M_w は1026、 M_w/M_n は1.35であった。軟化点は168.7℃であった。水酸基価は、215mg KOH/gであった。未反応原料は検出されなかった。

[0053] <実施例2 ジメチルアダマンタン-1-ナフトール型重合体>

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積2.0Lの四つ口フラスコに、窒素気流下で、1,3-ジメチルアダマンタン-5,7-ジオール368.0g (1.88mol、三菱ガス化学(株)製)、1-ナフトール540.0g (3.75mol、和光純薬工業(株)製)を仕込み、160℃で加熱溶解させた後、攪拌しながらメタンスルホン酸(和光純薬工業(株)製)180mgを加え始め、反応を開始した。反応は180分行った。具体的には、初めの90分の間に反応温度を160℃から220℃まで昇温し、その後、反応温度を220℃に保ったままさらに90分反応させた。この際、メタンスルホン酸は反応開始から1時間かけて反応液に加えた。この後、得られた縮合重合粗生成物に対して、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))1600gを加えて希釈後、0.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び中和洗浄を行い、さらに溶剤を減圧下に除去して、黄色固体のジメチルアダマンタン-1-ナフトール型重合体694.0gを得た。

[0054] FD-MS測定により、得られた化合物は1-ナフトールとジメチルアダマンタンが交互に架橋された構造を持っていることを確認した。GPC分析の結果、 M_n は881、 M_w は1220、 M_w/M_n は1.38であった。軟化点は183.2℃であった。水酸基価は、218mg KOH/gであった。未反応原料は検出されなかった。

[0055] <実施例3 ジメチルアダマンタン-1-ナフトール型重合体を用いた硬化物の作製>

エポキシ樹脂としてビフェニル型エポキシ樹脂(日本化薬株式会社製、N

C-3000)を使用し、硬化剤として実施例2で得られたジメチルアダマンタン-1-ナフトール型重合体を用い、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィンを用いて、成形(220℃、70分)し、硬化試験片(100mm×100mm×1.6mm)を得た。この試験片を用いて熱質量減少率測定を行った。結果を表1に示す。

[0056] <実施例4 ジメチルアダマンタン-1-ナフトール型重合体>

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積2.0Lの四つ口フラスコに、窒素気流下で、1,3-ジブロモ-5,7-ジメチルアダマンタン605.0g(1.88mol、三菱ガス化学(株)製)、1-ナフトール540.0g(3.75mol、和光純薬工業(株)製)を仕込み、160℃で加熱溶解させた後、攪拌しながらメタンスルホン酸(和光純薬工業(株)製)180mgを加え始め、反応を開始した。反応は180分を行った。具体的には、初めの90分の間に反応温度を160℃から220℃まで昇温し、その後、反応温度を220℃に保ったままさらに90分反応させた。この際、メタンスルホン酸は反応開始から1時間かけて反応液に加えた。この後、得られた縮合重合粗生成物に対して、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))1600gを加えて希釈後、0.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び中和洗浄を行い、さらに溶剤を減圧下に除去して、黄色固体のジメチルアダマンタン-1-ナフトール型重合体694.0gを得た。

[0057] FD-MS測定により、得られた化合物は1-ナフトールとジメチルアダマンタンが交互に架橋された構造を持っていることを確認した。GPC分析の結果、Mnは881、Mwは1220、Mw/Mnは1.38であった。軟化点は183.2℃であった。水酸基価は、218mg KOH/gであった。樹脂中未反応原料は検出されなかった。

[0058] <実施例5 エチルアダマンタン-1-ナフトール型重合体>

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積2.0Lの四つ口フ

ラスコに、窒素気流下で、1, 3-ジブロモ-5-エチルアダマンタン603.0g (1.88mol、三菱ガス化学(株)製)、1-ナフトール540.0g (3.75mol、和光純薬工業(株)製)を仕込み、160℃で加熱溶解させた後、攪拌しながらメタンスルホン酸(和光純薬工業(株)製)180mgを加え始め、反応を開始した。反応は180分を行った。具体的には、初めの90分の間に反応温度を160℃から220℃まで昇温し、その後、反応温度を220℃に保ったままさらに90分反応させた。この際、メタンスルホン酸は反応開始から1時間かけて反応液に加えた。この後、得られた縮合重合粗生成物に対して、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))1600gを加えて希釈後、0.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び中和洗浄を行い、さらに溶剤を減圧下に除去して、黄色固体のエチルアダマンタン-1-ナフトール型重合体716.5gを得た。

[0059] FD-MS測定により、得られた化合物は1-ナフトールとエチルアダマンタンが交互に架橋された構造を持っていることを確認した。GPC分析の結果、 M_n は920、 M_w は1300、 M_w/M_n は1.42であった。軟化点は186.5℃であった。水酸基価は、221mg KOH/gであった。樹脂中未反応原料は検出されなかった。

[0060] <実施例6 エチルアダマンタン-2, 7-ジヒドロキシナフタレン型重合体>

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積1.0Lの四つ口フラスコに、窒素気流下で、1, 3-ジブロモ-5-エチルアダマンタン301.5g (0.94mol、三菱ガス化学(株)製)、2, 7-ジヒドロキシナフタレン300.0g (1.88mol、東京化成(株)製)を仕込み、200℃で加熱溶解させた後、攪拌しながらメタンスルホン酸(和光純薬工業(株)製)90mgを加え始め、反応を開始した。反応は180分を行った。具体的には、初めの90分の間に反応温度を200℃から250℃まで昇温し、その後、反応温度を250℃に保ったままさらに90分反応させた

。この際、メタンスルホン酸は反応開始から1時間かけて反応液に加えた。この後、得られた縮合重合粗生成物に対して、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））950gを加えて希釈後、0.5質量％の水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び中和洗浄を行い、さらに溶剤を減圧下に除去して、紫色固体のエチルアダマンタン-2,7-ジヒドロキシナフタレン型重合体283.0gを得た。

[0061] FD-MS測定により、得られた化合物は2,7-ジヒドロキシナフタレンとエチルアダマンタンが交互に架橋された構造を持っていることを確認した。GPC分析の結果、Mnは850、Mwは1330、Mw／Mnは1.56であった。軟化点は220.1℃であった。水酸基価は、321mg KOH／gであった。樹脂中未反応原料は検出されなかった。

[0062] <比較例1 パラキシリレン-1-ナフトールアラルキル型重合体>

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積1.0Lの四つ口フラスコに、窒素気流下で、パラキシレングリコール100.0g（0.72mol、三菱ガス化学（株）製）、1-ナフトール250.0g（1.73mol、和光純薬工業（株）製）を仕込み、90℃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）70mgを加え、反応を開始した。反応は210分行った。具体的には、初めの120分の間に反応温度を90℃から170℃まで昇温し、その後、反応温度を170℃に保ったままさらに90分反応させた。この後、得られた縮合重合粗生成物に対して、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））450gを加えて希釈後、0.5質量％の水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び中和洗浄を行い、さらに溶剤を減圧下に除去して、黄色固体のパラキシリレン-1-ナフトール型重合体217.4gを得た。

[0063] FD-MS測定により、得られた化合物は1-ナフトールがパラキシリレン架橋された構造を持っていることを確認した。GPC分析の結果、Mnは

763、Mwは1024、Mw/Mnは1.34であった。軟化点は95.0℃であった。水酸基価は、263mg KOH/gであった。未反応原料は検出されなかった。

[0064] <比較例2 パラキシリレンー1-ナフトールアラルキル型重合体を用いた硬化物の作製>

エポキシ樹脂としてビフェニル型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製、NC-3000）を使用し、硬化剤として比較例2で得られた変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂を用い、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィンを用いて、成形（220℃、70分）し、硬化試験片（100mm×100mm×1.6mm）を得た。この試験片を用いて熱質量減少率の測定を行った。結果を表1に示す。

[0065] [表1]

		実施例3	比較例2
配合	ビフェニル型エポキシ樹脂（質量部）	50	50
	硬化剤（質量部）	50	50
	トリフェニルホスフィン（質量部）	1.0	1.0
熱質量減少率（wt%）		5.3	15.0

[0066] 以上の結果より、アダマンタン構造含有重合体は、従来法で合成したパラキシリレン架橋重合体と比較して、優れた物性を有していることが明らかである。

[0067] 本出願は、2015年6月17日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2015-121913）に基づくものであり、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

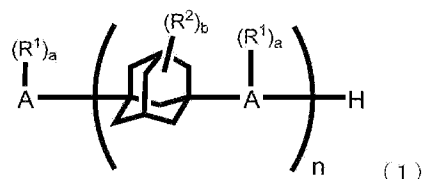
[0068] 本発明のアダマンタン構造含有重合体は、メチレン結合や未反応モノマーを含まないため、電気用絶縁材料、レジスト用樹脂、半導体用封止樹脂、プリント配線板用接着剤、電気機器・電子機器・産業機器等に搭載される電気用積層板のマトリックス樹脂、ビルドアップ積層板材料、繊維強化プラスチック用樹脂、液晶表示パネルの封止用樹脂、塗料、各種コーティング剤、接着剤、半導体用のコーティング剤又は半導体製造におけるレジスト用樹脂等

の広範な用途に利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表わされる、アダマンタン構造含有重合体。

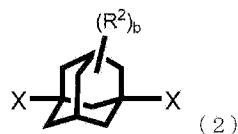
[化1]



（式中、Aは、各々独立して、炭素数6～16の芳香族基を表し、R¹は、各々独立して、水酸基、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルコキシ基を表し、R²は、各々独立して、炭素数1～10のアルキル基を表し、aは、各々独立して、0～15の整数を表し、bは、各々独立して、0～8の整数を表し、nは2～5000の整数を表す。）

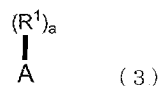
[請求項2] 下記式（２）で表わされる化合物と下記式（３）で表わされる化合物とを縮合重合反応させることにより得られる、請求項1に記載のアダマンタン構造含有重合体。

[化2]



（式中、Xは、各々独立して、水酸基又はハロゲン原子を表し、R²は、各々独立して、炭素数1～10のアルキル基を表し、bは、0～8の整数を表す。）

[化3]

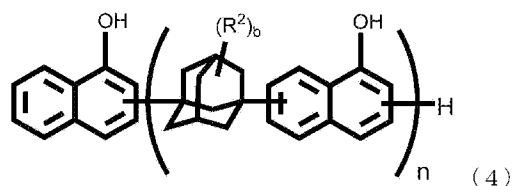


（式中、Aは、炭素数6～16の芳香族基を表し、R¹は、各々独立して、水酸基、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルコキシ基を表し、aは、0～15の整数を表す。）

[請求項3] 下記式（４）で表わされる、請求項1又は2に記載のアダマンタン

構造含有重合体。

[化4]



(式中、 R^2 は、各々独立して、炭素数1～10のアルキル基を表し、 b は、各々独立して、0～8の整数を表し、 n は、2～5000の整数を表す。)

[請求項4] 縮合重合反応終了後、塩基性水溶液の洗浄により縮合重合粗生成物中の未反応原料を除くことにより精製させて得られる、請求項2又は3に記載のアダマンタン構造含有重合体。

[請求項5] 請求項1～4に記載のアダマンタン構造含有重合体が硬化された、硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065926

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G61/02(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) C08G61/00-61/12		
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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-528334 A (AZ Electronic Materials USA Corp.), 19 August 2010 (19.08.2010), claims 1, 6; paragraphs [0047], [0049], [0087]; fig. 2; examples & JP 5327217 B2 & US 2008/0292987 A1 claims 1, 10; paragraphs [0045], [0046]; fig. 2; examples & US 2008/0292995 A1 & WO 2008/142546 A2 & EP 2158279 A1 & CN 101679800 A & KR 10-2010-0023868 A & TW 200916539 A	1, 2, 4, 5 3
☒ 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 12 July 2016 (12.07.16)		Date of mailing of the international search report 26 July 2016 (26.07.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065926

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2009/122753 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 08 October 2009 (08.10.2009), claims 1 to 5, 8; paragraphs [0052], [0063] to [0069] & JP 5547059 B2 & US 2011/0027717 A1 claims 1 to 5, 8; paragraphs [0052], [0063] to [0070] & KR 10-2010-0133405 A	1, 2, 4, 5 3
X A	JP 2010-242001 A (Fujifilm Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims 1 to 4; paragraphs [0063] to [0067], [0069], [0079], [0117] (Family: none)	1, 2, 4, 5 3
X A	JP 2012-141496 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 July 2012 (26.07.2012), paragraphs [0100] to [0103]; comparative examples & US 2012/0171868 A1 paragraphs [0142] to [0147]; comparative examples & EP 2474861 A1 & KR 10-2012-0079814 A & TW 201235790 A	1, 2, 4, 5 3
A	KOVALEV, V. V. et al., Carbon-13 NMR spectra of derivatives of adamantane. Chemical shifts of carbon-13 in 3-substituted 1-aryladamantanes, Neftekhimiia, 1989, 29(5), p.628-643, ISSN 0028-2421	1-5
A	JP 5458884 B2 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 02 April 2014 (02.04.2014), entire text & WO 2009/017247 A1	1-5
A	JP 2007-297317 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 15 November 2007 (15.11.2007), entire text (Family: none)	1-5
A	WO 2011/155528 A1 (JSR Corp.), 15 December 2011 (15.12.2011), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2008-007537 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 17 January 2008 (17.01.2008), entire text (Family: none)	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065926

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 2001-160491 A (Eastman Kodak Co.), 12 June 2001 (12.06.2001), entire text & US 6268072 B1 entire text & EP 1088875 A2 & DE 60006768 D & KR 10-2001-0050735 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G61/02(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（I P C））

Int.Cl. C08G61/00-61/12

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で利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/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
X A	JP 2010-528334 A (エイゼット・エレクトロニック・マテリアルズ・ユーエスエイ・コーポレーション) 2010.08.19, [請求項1]、[請求項6]、[0047]、[0049]、[0087]、[図2]、実施例 & JP 5327217 B2 & US 2008/0292987 A1, [請求項1]、[請求項10]、[0045]、[0046]、[図2]、実施例 & US 2008/0292995 A1 & WO 2008/142546 A2 & EP 2158279 A1 & CN 101679800 A & KR 10-2010-0023868 A & TW 200916539 A	1、2、4、5 3
X	WO 2009/122753 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2009.10.08, [請	1、2、4、5

☒ 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

12.07.2016

国際調査報告の発送日

26.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

藤井 明子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

5813

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	求項 1] ~ [請求項 5]、[請求項 8]、[0052]、[0063] ~ [0069] & JP 5547059 B2 & US 2011/0027717 A1, [請求項 1] ~ [請求項 5]、[請求項 8]、[0052]、[0063] ~ [0070] & KR 10-2010-0133405 A	3
X A	JP 2010-242001 A (富士フイルム株式会社) 2010.10.28, [請求項 1] ~ [請求項 4]、[0063] ~ [0067]、[0069]、[0079]、[0117] (ファミリーなし)	1、2、4、5 3
X A	JP 2012-141496 A (信越化学工業株式会社) 2012.07.26, [0100] ~ [0103]、比較例 & US 2012/0171868 A1, [0142] ~ [0147]、比較例 & EP 2474861 A1 & KR 10-2012-0079814 A & TW 201235790 A	1、2、4、5 3
A	KOVALEV, V. V. et al., Carbon-13 NMR spectra of derivatives of adamantane. Chemical shifts of carbon-13 in 3-substituted 1-aryladamantanes, Neftekhimiia, 1989, 29(5), p.628-643, ISSN 0028-2421	1 - 5
A	JP 5458884 B2 (住友ベークライト株式会社) 2014.04.02, 全文 & WO 2009/017247 A1	1 - 5
A	JP 2007-297317 A (住友ベークライト株式会社) 2007.11.15, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
A	WO 2011/155528 A1 (J S R株式会社) 2011.12.15, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2008-007537 A (出光興産株式会社) 2008.01.17, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2001-160491 A (イーストマン コダック カンパニー) 2001.06.12, 全文 & US 6268072 B1, 全文 & EP 1088875 A2 & DE 60006768 D & KR 10-2001-0050735 A	1 - 5