

(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 6 日(06.10.2011)

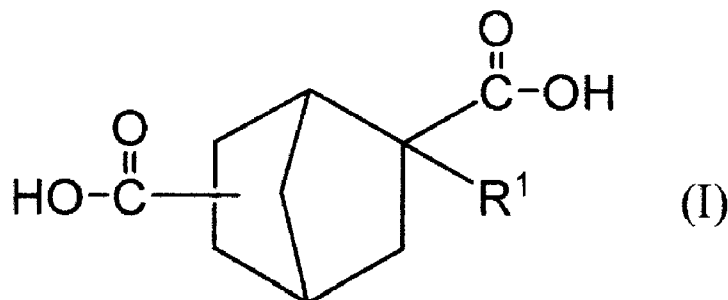
(10) 国際公開番号  
**WO 2011/121849 A1**

PCT

- (51) 国際特許分類:  
C08G 18/34 (2006.01) C07C 67/38 (2006.01)  
B01J 31/20 (2006.01) C07C 69/753 (2006.01)  
C07C 51/09 (2006.01) C08G 69/00 (2006.01)  
C07C 61/13 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/071679
- (22) 国際出願日: 2010 年 12 月 3 日(03.12.2010)
- (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 2010-074517 2010 年 3 月 29 日(29.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川上 広幸 (KAWAKAMI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒2908567 千葉県市原市五井南海岸 1 4 番地 日立化成工業株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号 虎ノ門琴平タワー 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: PRODUCTION METHOD FOR POLYAMIDE HAVING NORBORNANE SKELETON, AND POLYAMIDE HAVING NORBORNANE SKELETON OBTAINED BY MEANS OF SAME

(54) 発明の名称: ノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法及びそれにより得られるノルボルナン骨格を有するポリアミド



(57) Abstract: Disclosed is a production method for a polyamide having a norbornane skeleton. A norbornane dicarboxylic acid compound represented by general formula (I) and a diisocyanate compound are reacted in a polar solvent. Thus, the disclosed novel production method provides a polyamide which has a norbornane skeleton and which exhibits excellent heat resistance and transparency. Also disclosed is the polyamide having a norbornane skeleton obtained by means of the method. (In the formula R<sup>1</sup> is hydrogen or a methyl group.)

(57) 要約: ノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法において、下記一般式 (I) で表されるノルボルナンジカルボン酸化合物と、ジイソシアネート化合物と、を極性溶媒中で反応させる。それにより、耐熱性及び透明性に優れる、ノルボルナン骨格を有するポリアミドの新規な製造方法及び該方法により得られるノルボルナン骨格を有するポリアミドを提供する。(但し、式中 R<sup>1</sup> は水素又はメチル基である。)



WO 2011/121849 A1

## 明 細 書

### 発明の名称：

ノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法及びそれにより得られる  
ノルボルナン骨格を有するポリアミド

### 技術分野

[0001] 本発明は、高い耐熱性及び透明性を有するポリマーとして有用である、ノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法に関する。また、本発明はそれにより得られるノルボルナン骨格を有するポリアミドに関する。

### 背景技術

[0002] 従来、光電子機器等に利用される光学部材用樹脂には、電子基板等への実装プロセスや高温動作下での耐熱性や機械特性、又はその汎用性から、エポキシ樹脂が広く使用されてきた。しかし、近年、光電子機器分野でも高強度のレーザー光や青色光、近紫外光の利用が広がり、従来以上に透明性、耐熱性及び耐光性に優れた樹脂が求められている。

[0003] 一般にエポキシ樹脂は、可視光での透明性は高いが、紫外から近紫外域では十分な透明性が得られない。また、脂環族エポキシ樹脂と酸無水物からなる硬化物は、近紫外領域での透明性が比較的高いが、熱や光によって着色し易い等の問題がある。また、耐熱、耐紫外線着色性の向上が求められており、様々なエポキシ樹脂が検討されている（例えば、特許文献 1～4 参照）。

[0004] 一方、ポリアミド等の耐熱性樹脂は、耐熱性、絶縁性、耐光性や機械的特性に優れており、また、種々の溶媒に可溶で作業性に優れることから、エレクトロニクス分野で半導体素子の表面保護膜や層間絶縁膜等として幅広く使用されている。その中でも、脂環族構造を持つポリアミドが、紫外領域での透明性に優れるため、光電子機器、各種ディスプレイ等の材料として検討され始めている（例えば、特許文献 5 参照）。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-308683号公報

特許文献2：特開2006-131867号公報

特許文献3：特開2003-171439号公報

特許文献4：特開2004-75894号公報

特許文献5：特許第3091784号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献5に記載のポリアミドは、ジアミンとカルボン酸又はその誘導体を重合させることにより製造されているが、ジアミンとジカルボン酸の反応は、240℃～350℃という高温を必要とするため、工業的に簡便な製造方法が求められている。

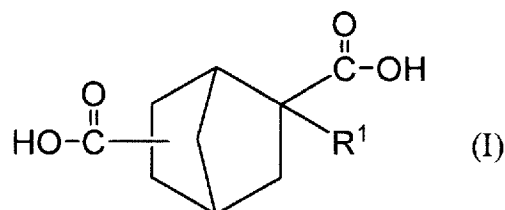
[0007] 本発明は、上記問題点を解決するためになされたものである。具体的には、耐熱性及び透明性に優れる、ノルボルナン骨格を有するポリアミドを簡便に製造する方法及びそれにより得られるノルボルナン骨格を有するポリアミドに関する。

### 課題を解決するための手段

[0008] 即ち、本発明は以下の通りである。

[0009] 本発明は、下記一般式(I)で表されるノルボルナンジカルボン酸化合物と、ジイソシアネート化合物と、を極性溶媒中で反応させることを特徴とする、ノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法に関する。

[化1]



[0010] (但し、式中R<sup>1</sup>は水素又はメチル基である。)

また本発明は、上記ジイソシアネート化合物が、下記一般式(II)で表さ

れる脂肪族及び／又は脂環族ジイソシアネート化合物であることを特徴とする、ノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法に関する。

[0011]  $\text{O C N} - \text{X} - \text{N C O}$  (II)

(但し、式中Xは炭素数4～16の2価の脂肪族基及び炭素数4～16の2価の脂環族基から選ばれる2価の有機基である。)

本発明は、上記ジイソシアネート化合物が、下記一般式(III)で表される芳香族ジイソシアネート化合物であることを特徴とする、ノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法に関する。

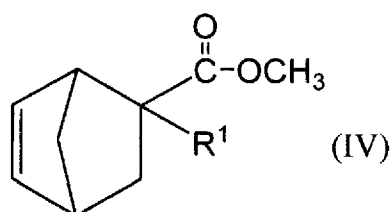
[0012]  $\text{O C N} - \text{Y} - \text{N C O}$  (III)

(但し、式中Yは2価の芳香族基である。)

本発明は、上記一般式(I)で表されるノルボルナンジカルボン酸化合物が、下記(1)～(2)工程を含む方法で得られることを特徴とするノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法に関する。

[0013] (1) 工程：下記一般式(IV)で表されるノルボルナンモノカルボン酸誘導体と、

[化2]

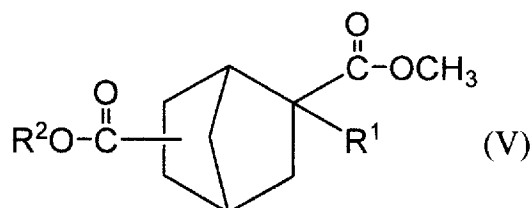


[0014] (但し、式中R<sup>1</sup>は水素又はメチル基である)

ギ酸エステル(HCOOR<sup>2</sup>)とを、

ルテニウム化合物と、コバルト化合物と、ハロゲン化物塩と、を含む触媒系の存在下で反応させて、下記一般式(V)で表されるノルボルナンジカルボン酸誘導体とする。

[化3]



[0015] (但し、式中 $R^1$ は水素又はメチル基である。)

(2) 工程：上記一般式 (V) で表されるノルボルナンジカルボン酸誘導体のアルコキシカルボニル基を加水分解して上記一般式 (I) で表されるノルボルナンジカルボン酸化合物を得る。

[0016] また本発明は上記ルテニウム化合物が、分子内にカルボニル配位子とハロゲン配位子とを合わせ持つルテニウム錯体である、ノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法に関する。

[0017] 本発明は、上記ハロゲン化合物塩が四級アンモニウム塩である、ノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法に関する。

[0018] 本発明は、上記触媒系がさらに塩基性化合物を含む、ノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法に関する。

[0019] また本発明は、上記塩基性化合物が三級アミン化合物である、ノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法に関する。

[0020] 本発明は、上記触媒系がさらにフェノール化合物を含む、ノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法に関する。

[0021] 本発明は、上記触媒系がさらに有機ハロゲン化合物を含む、ノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法に関する。

[0022] また本発明は、上記製造方法により得られるノルボルナン骨格を有するポリアミドに関する。

## 発明の効果

[0023] 本発明の製造方法は、ノルボルナン骨格を有するポリアミドを工業的に有利な条件で製造することができる。また、それにより得られるノルボルナン骨格を有するポリアミドは、耐熱性及び透明性に優れるため、半導体・液晶

に用いられる電子部品、光ファイバー、光学レンズ等に代表される光学材料、さらには、ディスプレイ関連材料、医療用材料として使用することができる。

[0024] 本願の開示は、2010年3月29日に出願された特願2010-74517号に記載の主題と関連しており、それらの開示内容は引用によりここに援用される。

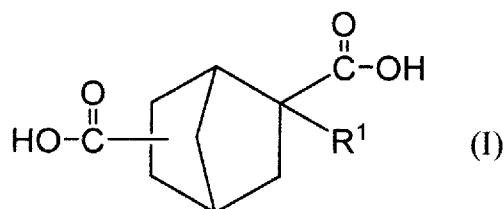
### 発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明についてより詳細に説明する。

[0026] <1>本発明のノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法

本発明の一実施形態は、下記一般式(I)で表されるノルボルナンジカルボン酸化合物と、ジイソシアネート化合物と、を極性溶媒中で反応させることを特徴とする、ノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法に関する。

[化4]



[0027] (但し、式中R¹は水素又はメチル基である。)

(ジイソシアネート化合物)

本発明における一般式(I)で表されるノルボルナンジカルボン酸化合物と反応させるジイソシアネート化合物としては、下記一般式(II)で表される脂肪族及び／又は脂環族ジイソシアネート化合物、及び、下記一般式(III)で表される芳香族ジイソシアネート化合物が挙げられる。

[0028] OCN-X-NCO (II)

(但し、式中Xは炭素数4～16の2価の脂肪族基及び炭素数4～16の2価の脂環族基から選ばれる2価の有機基である。)

OCN-Y-NCO (III)

(但し、式中Yは2価の芳香族基である。)

脂肪族イソシアネート化合物としては、上記一般式 (II) 中の X が炭素数 4 ~ 16 の 2 価の脂肪族基であるものが挙げられ、具体的に例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネート等を使用することができ、これらは、単独又は 2 種以上を混合して使用することもできる。

[0029] 脂環族イソシアネート化合物としては、一般式 (II) 中の X が炭素数 4 ~ 16 の 2 価の脂環族基であるものが挙げられ、具体的に例えば、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート等を使用することができ、これらは、単独又は 2 種以上を混合して使用することもできる。

[0030] 芳香族イソシアネートとしては、上記一般式 (III) 中の Y が 2 価の芳香族基であるものが挙げられ、具体的に例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4, 4'-[2, 2-ビス(4-フェノキシフェニル)プロパン]ジイソシアネート、ビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ビフェニル-3, 3'-ジイソシアネート、ビフェニル-3, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジエチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジエチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメトキシビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、ナフタレン-2, 6-ジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-クロロ-6-メチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート等を使用することができ、これらは、単独又は 2 種以上を混合して使用することもできる。

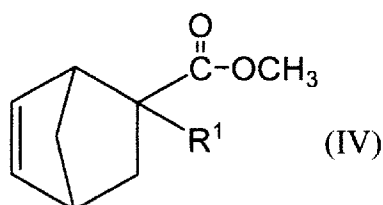
[0031] また、脂肪族イソシアネート化合物、脂環族イソシアネート化合物及び芳香族イソシアネート化合物を 2 種以上混合して使用することもできる。

[0032] (一般式 (I) で表されるノルボルナンジカルボン酸の合成)

上記一般式 (I) で表されるノルボルナンジカルボン酸化合物は、下記の (1) 工程及び (2) 工程を含む方法で得られたものが好ましい。

[0033] (1) 工程：下記一般式 (IV) で表されるノルボルネンモノカルボン酸誘導体と、

[化5]

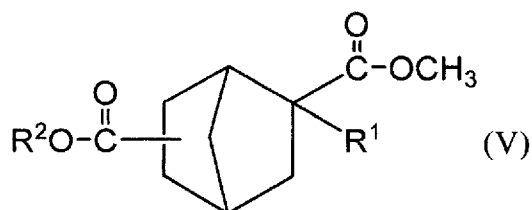


[0034] (但し、式中  $R^1$  は水素又はメチル基である)

ギ酸エステル ( $HCOOR^2$ ) とを、

ルテニウム化合物と、コバルト化合物と、ハロゲン化物塩と、を含む触媒系の存在下で反応させて、下記一般式 (V) で表されるノルボルナンジカルボン酸誘導体とする。

[化6]



[0035] (2) 工程：その後、上記一般式 (V) で表されるノルボルナンジカルボン酸誘導体のアルコキシカルボニル基を加水分解して、上記一般式 (I) で表されるノルボルナンジカルボン酸化合物を得る。

[0036] 以下、各工程について説明する。

[0037] (1) 工程：上記一般式 (V) で表されるノルボルナンジカルボン酸誘導体を得る工程

上記一般式 (IV) で表されるノルボルネンモノカルボン酸誘導体と反応させるギ酸エステル ( $HCOOR^2$ ) としては、特に制限は無く、例えば、ギ酸

メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミル、ギ酸アリル、ギ酸ビニル、ギ酸ベンジル等から適宜選択して使用することができる。コスト及び反応性の観点から、ギ酸メチル、ギ酸エチル等の直鎖状のアルキルギ酸エステルが好ましく、ギ酸メチルがより好適である。

[0038] なお、ギ酸エステルのエステル部分 ( $R^2$ ) は、上記式 (V) 中の  $R^2$  に対応する。

[0039] 上記式 (IV) 中の  $R^1$  は、上記式 (I) 及び上記式 (V) 中の  $R^1$  と同じである。

[0040] 上記反応の触媒系は、ルテニウム化合物と、コバルト化合物と、ハロゲン化合物塩と、を含む。

[0041] なお、ここで「触媒系」とは、触媒そのものだけでなく、触媒の作用を助ける添加剤、増感剤等も含むものである。

[0042] 上記ルテニウム化合物は、ルテニウムを含むものであればよく、特に制限はない。好適なルテニウム化合物の具体例として、 $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$ 、 $[Ru(CO)_2Cl_2]_n$ 、 $[Ru(CO)_3Cl_3]^-$ 、 $[Ru_3(CO)_11Cl]^-$ 、 $[Ru_4(CO)_13Cl]^-$  等の、分子内にカルボニル配位子とハロゲン配位子とを合わせ持つルテニウム化合物等が挙げられ、なかでも、反応率向上の観点から、 $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$ 、 $[Ru(CO)_2Cl_2]_n$  等がより好ましい。

[0043] 上記ルテニウム化合物は、 $RuCl_3$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $RuCl_2(C_8H_{12})$ 、 $Ru(CO)_3(C_8H_8)$ 、 $Ru(CO)_3(C_8H_{12})$ 、及び  $Ru(C_8H_{10})(C_8H_{12})$  等を前駆体化合物として使用し、上記一般式 (V) で表されるノルボルナンジカルボン酸誘導体を得る反応前又は反応中に、上記ルテニウム化合物を上記前駆体化合物から調製して、反応系に導入してもよい。

[0044] 上記ルテニウム化合物の使用量は、原料である一般式 (IV) で表されるノルボルネンモノカルボン酸誘導体に対して、好ましくは  $1/10000 \sim 1$

当量、より好ましくは $1/1000 \sim 1/50$ 当量である。製造コストを考えるとルテニウム化合物の使用量はより少ないほうが好ましいが、 $1/1000$ 当量未満の場合は反応が極端に遅くなる傾向にある。

[0045] 上記コバルト化合物は、コバルトを含むものであればよく、特に制限はない。好適なコバルト化合物の具体例として、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Co}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 等カルボニル配位子を持つコバルト化合物；酢酸コバルト、プロピオン酸コバルト、安息香酸コバルト、クエン酸コバルト等のカルボン酸化合物を配位子に持つコバルト化合物；リン酸コバルト等が挙げられる。なかでも、反応率向上の観点から、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、酢酸コバルト、クエン酸コバルト等がより好ましい。

[0046] 上記コバルト化合物の使用量は、上記ルテニウム化合物に対して $1/100 \sim 10$ 当量、好ましくは $1/10 \sim 5$ 当量である。上記ルテニウム化合物に対する上記コバルト化合物の比率が $1/100$ より低くても、また $10$ より高くても、上記一般式(V)で表されるノルボルナンジカルボン酸誘導体（以下、「エステル化合物」ともいう）の生成量は著しく低下する傾向にある。

[0047] 上記ハロゲン化物塩は、塩化物イオン、臭化物イオン及びヨウ化物イオン等のハロゲンイオンと、カチオンと、から構成される化合物であればよく、特に限定されない。上記カチオンは、無機物イオン及び有機物イオンのいずれであってもよい。また、上記ハロゲン化物塩は、分子内に1以上のハロゲンイオンを含んでもよい。

[0048] ハロゲン化物塩を構成する無機物イオンは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択される1種の金属イオンであってもよい。具体例として、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム等のイオンが挙げられる。

[0049] また、有機物イオンは、有機化合物から誘導される1価以上の有機基であってもよい。一例として、アンモニウム、ホスホニウム、ピロリジニウム、ピリジニウム、イミダゾリウム、及びイミニウム等のイオンが挙げられ、これら

イオンの水素原子はアルキル基及びアリール基等の炭化水素基によって置換されていてもよい。特に限定するものではないが、好適な有機物イオンの具体例として、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、テトラヘプチルアンモニウム、テトラオクチルアンモニウム、トリオクチルメチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、テトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウム、ベンジルトリフェニルホスホニウム、ブチルメチルピロリジニウム、オクチルメチルピロリジニウム、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウム等のイオンが挙げられる。なかでも、反応率向上の観点から、ブチルメチルピロリジニウムクロリド、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムアイオダイト、リオクチルメチルアンモニウムクロリド等の四級アンモニウム塩のイオンがより好ましい。

[0050] 本発明で使用するハロゲン化物塩は、固体の塩である必要はなく、室温付近又は100℃以下の温度領域で液体となる、ハロゲン化物イオンを含むイオン性液体を用いてもよい。このようなイオン性液体に用いられるカチオンの具体例として、1-エチル3-メチルイミダゾリウム、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ペンチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘプチル-3-メチルイミダゾリウム、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウム、1-デシル-3-メチルイミダゾリウム、1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウム、1-テトラデシル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウム、1-オクタデシル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチルピリジニウム、1-ブチルピリジニウム、1-ヘキシルピリジニウム、8-メチル-1,8-ジアザビシクロ [5.

4. 0] -7-ウンデセン、8-エチルー1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、8-プロピルー1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、8-ブチルー1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、8-ペンチルー1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、8-ヘキシルー1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、8-ヘプチルー1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、8-オクチルー1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン等の有機物イオンが挙げられる。

[0051] 本発明では、上述のハロゲン化物塩を単独で用いても、複数組み合わせ用いてもよい。

[0052] 上述のハロゲン化物塩のうち、好適なハロゲン化物塩は、塩化物塩、臭化物塩、ヨウ化物塩であり、カチオンが有機物イオンである。特に限定するものではないが、本発明において好適なハロゲン化物塩の具体例として、ブチルメチルピロリジニウムクロリド、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムアイオダイト、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

[0053] ハロゲン化物塩の添加量は、例えば、ルテニウム化合物に対して1～1000当量、好ましくは2～50当量である。1当量を超える添加量とすることによって、反応速度を効果的に高めることができる。一方、添加量が1000当量を超えると、添加量をさらに増加したとしても、反応促進のさらなる向上効果は得られない傾向がある。

[0054] 本発明における一般式（IV）で表されるノルボルネンモノカルボン酸化合物とギ酸エステル（ $\text{HCOOR}^2$ ）との反応によるヒドロエステル化では、上記のルテニウム化合物とコバルト化合物とハロゲン化物塩とを含む触媒系に、必要に応じて、塩基性化合物、フェノール化合物及び有機ハロゲン化合物のいずれか1種又は2種以上を追加することによって、上記触媒系による反応促進の効果をより高めることが可能である。

[0055] 本発明で使用する塩基性化合物としては、無機化合物であっても、有機化

合物であってもよい。塩基性の無機化合物の具体例として、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物塩、アルコキシド等が挙げられる。塩基性の有機化合物の具体例として、一級アミン化合物、二級アミン化合物、三級アミン化合物、ピリジン化合物、イミダゾール化合物、キノリン化合物等が挙げられる。

[0056] 上述の塩基性化合物のなかでも、反応促進効果の観点から、三級アミン化合物が好適である。本発明に使用可能である好適な三級アミン化合物の具体例として、トリアルキルアミン、N-アルキルピロリジン、キヌクリジン及びトリエチレンジアミン等が挙げられる。

[0057] 塩基性化合物の添加量は、特に限定されるものではないが、例えば、ルテニウム化合物に対して1～1000当量、好ましくは、2～200当量である。添加量を1当量以上とすることによって、促進効果の発現がより顕著になる傾向がある。また、添加量が1000当量を超えると、添加量をさらに増加したとしても、反応促進のさらなる向上効果は得られない傾向がある。

[0058] 本発明で使用するフェノール化合物としては、特に限定されない。使用可能なフェノール化合物の具体例として、フェノール、クレゾール、アルキルフェノール、メトキシフェノール、フェノキシフェノール、クロルフェノール、トリフルオロメチルフェノール、ヒドロキノン及びカテコール等が挙げられる。

[0059] フェノール化合物の添加量は、特に限定されるものではないが、例えば、ルテニウム化合物に対して1～1000当量、好ましくは、2～200当量である。添加量を1当量以上とすることによって、促進効果の発現がより顕著になる傾向がある。また、添加量が1000当量を超えると、添加量をさらに増加したとしても、反応促進のさらなる向上効果は得られない傾向がある。

[0060] 本発明で使用する有機ハロゲン化合物としては、特に限定されない。使用可能な有機ハロゲン化合物の具体例として、ハロゲン化メチル、ジハロゲンメタン、ジハロゲンエタン、トリハロゲンメタン、テトラハロゲン炭素、ハ

ロゲン化ベンゼン等が挙げられる。

[0061] 有機ハロゲン化合物の添加量は、特に限定されるものではないが、例えば、ルテニウム化合物に対して1～1000当量、好ましくは、2～200当量である。添加量を1当量以上とすることによって、促進効果の発現がより顕著になる傾向がある。また、添加量が1000当量を超えると、添加量をさらに増加したとしても、反応促進のさらなる向上効果は得られない傾向がある。

[0062] 本発明における一般式(IV)で表されるノルボルネンモノカルボン酸誘導体とギ酸エステル( $\text{HCOOR}^2$ )との反応では、特に溶媒を用いることなく進行させることができる。

[0063] しかし、必要に応じて、溶媒を使用してもよい。使用可能な溶媒は、原料として使用する化合物、つまり一般式(IV)で表されるノルボルネンモノカルボン酸誘導体ジシクロペンタジエンとギ酸エステル等を溶解できればよく、特に限定されない。

[0064] 好適に使用できる溶媒の具体例として、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*p*-キシレン、*m*-キシレン、エチルベンゼン、クメン、テトラヒドロフラン、*N*-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルイミダゾリジノン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラリン等が挙げられる。

[0065] 本発明における一般式(IV)で表されるノルボルネンモノカルボン酸誘導体とギ酸エステル( $\text{HCOOR}^2$ )との反応は、80℃～200℃の温度範囲で実施することが好ましい。上記反応は、100℃～160℃の温度範囲で実施することがより好ましい。80℃よりも高い温度で反応を実施することによって、反応速度が速まり、反応を効率よく進めやすくなる。その一方で、反応温度を200℃以下に制御することによって、原料として使用するギ酸エステル( $\text{HCOOR}^2$ )の分解を抑制することができる。ギ酸エステル(

HCOOR<sup>2</sup>) が分解すると、一般式 (IV) で表されるノルボルネンモノカルボン酸誘導体に対するエステル基の付加が達成されなくなるため、高すぎる反応温度は望ましくない。

[0066] 反応温度が、原料として使用する一般式 (IV) で表されるノルボルネンモノカルボン酸誘導体又はギ酸エステル (HCOOR<sup>2</sup>) のいずれかの沸点を超える場合には、耐圧容器内で反応を行う必要がある。反応の終結は、ガスクロマトグラフ、NMR等の周知の分析技術を用いて確認することができる。

[0067] 上記のようにして得られる、一般式 (V) で表されるノルボルナンジカルボン酸誘導体は、必要により蒸留等で単離して、下記 (2) 工程の加水分解工程の原料とすることができる。

[0068] なお、本発明における一般式 (IV) で表されるノルボルネンモノカルボン酸誘導体は、通常の方法、即ち、ジシクロペンタジエン又はシクロペンタジエンと、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルと、のディールス・アルダー反応で直接合成する方法；ジシクロペンタジエン又はシクロペンタジエンと、アクリル酸又はメタクリル酸と、をディールス・アルダー反応させてノルボルネンモノカルボン酸化合物を得た後、触媒存在下、アルコール中で加熱すること等によってエステル化する方法；等により得ることができる。

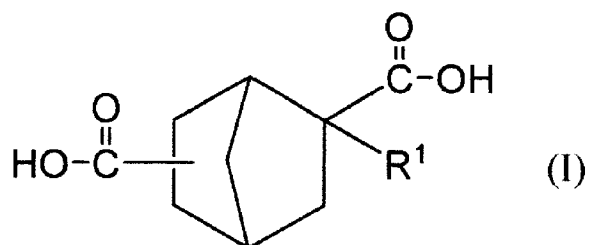
[0069] 製造装置の簡略化、コスト等を考慮すると、ジシクロペンタジエンをシクロペンタジエンに分解した後、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとディールス・アルダー反応させる方法が好ましい。

[0070] ジシクロペンタジエンのシクロペンタジエンへの分解は、例えば、Org. Syn, 1963, Vol. 4, P238、Org. Syn, 1962, Vol. 42, P50、有機合成ハンドブック, 1990, P501等に記載されている方法を使用することができる。具体的には、スニーダー又はビグリュ一分溜管を取り付けたフラスコにジシクロペンタジエンを投入し、150～170℃に加熱することによって、42～46℃で流出するシクロペンタジエンを回収する方法を使用することができる。

- [0071] シクロペンタジエンと、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルと、のディールス・アルダー反応方法は、特に制限は無いが、フラスコ内にアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを仕込んだ後、発熱に注意しながらシクロペンタジエンを滴下する方法が好ましい。
- [0072] シクロペンタジエンと、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルと、のディールス・アルダー反応の反応温度は、20～50℃が好ましく、20～40℃がより好ましく、30～40℃が特に好ましい。反応温度が20℃未満だと、反応時間が長くなる傾向がある。また、50℃を超えると、シクロペンタジエンの2量化等の副反応が起こる可能性がある。反応時間は、バッチの規模、採用される反応条件により適宜選択することができる。
- [0073] (2) 工程：上記一般式 (V) で表されるノルボルナンジカルボン酸誘導体の加水分解工程

また、上記一般式 (V) で表されるノルボルナンジカルボン酸誘導体を加水分解して下記一般式 (I) で表されるノルボルナンジカルボン酸化合物とする方法は、特に制限は無く、例えば、特許第2591492号、特開2008-31406号公報等に記載されている酸加水分解、アルカリ加水分解等を使用することができる。あるいは、酸成分又はアルカリ成分を加えること無しに、耐熱容器内で水分存在下、140℃以上の高温で加熱することによっても加水分解することができる。

[化7]



- [0074] 上記方法により得られる一般式 (I) で表されるノルボルナンジカルボン酸化合物は、ポリアミドの製造のために、反応液のまま用いることも可能であるが、好ましくは、減圧蒸留等により単離して用いる。
- [0075] (ノルボルナン骨格を有するポリアミドを得るための反応条件)

本発明における一般式 (I) で表されるノルボルナンジカルボン酸化合物と、一般式 (II) 及び／又は一般式 (III) で表されるジイソシアネート化合物と、の使用量は、ノルボルナンジカルボン酸化合物のカルボキシル基のモル数の合計に対するイソシアネート基のモル数を 0.7～2.0 とすることが好ましく、0.8～1.7 とすることがより好ましく、0.9～1.5 とすることがさらに好ましく、0.95～1.3 とすることが特に好ましい。

[0076] 0.7 未満あるいは 2.0 を超えると、得られるポリアミドの分子量を大きくすることが困難になり、機械特性、耐熱性等が低下する傾向がある。

[0077] 一般式 (I) で表されるノルボルナンジカルボン酸化合物と、一般式 (II) 及び／又は一般式 (III) で表されるジイソシアネート化合物と、の反応には、極性溶媒を使用する。使用可能な極性溶媒は、原料として使用する化合物を溶解できればよく、特に限定されない。

[0078] 好適に使用できる極性溶媒の具体例として、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルアセトアミド、N, N'-ジメチルホルムアミド、1, 3-ジメチルー3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2 (1H)-ピリミジノン等の含窒素系溶媒；

ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶媒；

ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン等の含硫黄系溶媒；

γ-ブチロラクトン、酢酸セロソルブ等のエステル系溶媒；

シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；等を使用することができる。

[0079] 上記極性溶媒の使用量は、一般式 (I) で表されるノルボルナンジカルボン酸化合物と、一般式 (II) 及び／又は一般式 (III) で表されるジイソシアネート化合物との総量 100 質量部に対して、20～500 質量部とすることが好ましく、30～300 質量部にすることがより好ましく、50～200

質量部にすることが特に好ましい。

[0080] 使用量が20質量部未満だと、原料が十分に溶解せず、反応速度が遅くなる傾向があり、500質量部を超えても、1バッチ当りのポリアミドの収量が低下するだけで、特に利点はない。

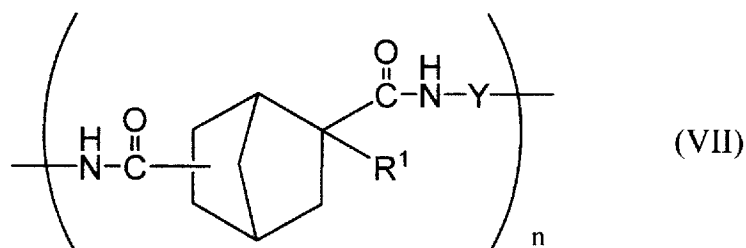
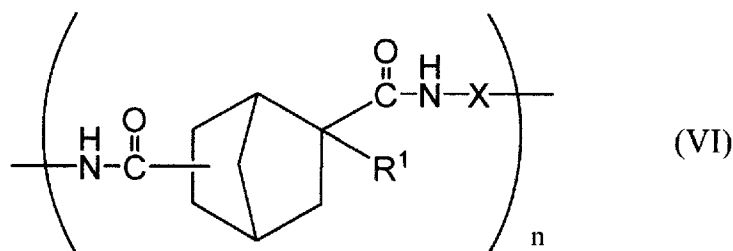
[0081] 反応温度は、80～200℃とすることが好ましく、90～190℃とすることがより好ましく、100～180℃とすることが特に好ましい。反応時間は、バッチの規模、採用される反応条件により適宜選択することができる。

[0082] <2>ノルボルナン骨格を有するポリアミド

本発明の製造方法で得られる、ノルボルナン骨格を有するポリアミドは、数平均分子量を2,000～200,000とすることが好ましく、3,000～180,000とすることがより好ましい。数平均分子量が、2,000未満では、耐熱性等が低下する傾向があり、200,000を超えると、溶媒への溶解性が低下する傾向がある。

[0083] 本発明の製造方法で得られるノルボルナン骨格を有するポリアミドは、下記式(VI)又は(VII)で表される構造を有する。

[化8]



[0084] なお、上記式(VI)及び(VII)中のR<sup>1</sup>は、上記式(I)、上記式(IV)及

び上記式 (V) 中の  $R^1$  と同じである。

[0085] また、上記式 (VI) 中の  $X$  は、上記一般式 (II) で表される脂肪族及び／又は脂環族ジイソシアネート化合物の中の  $X$  と同じである。上記式 (VII) 中の  $Y$  は、上記一般式 (III) で表される芳香族ジイソシアネート化合物の中の  $Y$  と同じである。

[0086] 上記式 (VI) 及び式 (VII) 中、 $n$  は 1～500 である。

[0087] ノルボルナン骨格を有するポリアミドの数平均分子量を上記範囲とするには、本願の製造方法により製造すればよい。

[0088] なお、数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（以降、「GPC」と略記する）を用いて、下記条件で測定し、標準ポリスチレンによる検量線を用いて算出する。

[0089] 装置：（株）日立製作所製、L6000型

カラム：昭和電工（株）製、Shodex KD-806M×1本

溶離液：N-メチル-2-ピロリドン 1.0ml/min

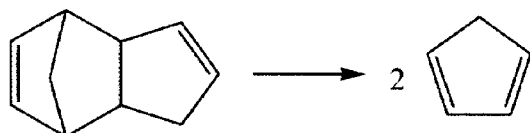
検出器：UV (280nm)

## 実施例

[0090] 以下、本発明を実施例によって詳細に説明する。しかし、本発明の範囲は以下の実施例によって限定されるものではない。

[0091] <一般式 (IV) で表されるノルボルナンモノカルボン酸誘導体の合成>  
(合成例1) [シクロペンタジエンの生成]

[化9]



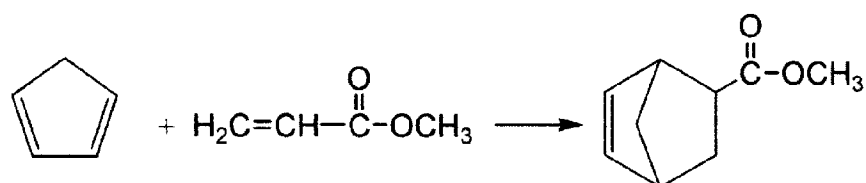
[0092] 攪拌機、温度計及び塔頂に分溜塔、温度計及び冷却管を備えたスニーダー型分溜管（7段）を備えた1リットルフラスコに、ジシクロペンタジエンを700g仕込み、オイルバスで加熱した。フラスコ内の温度が158℃に達したところで、分溜塔頂からシクロペンタジエンが留出てきたので、受器

を氷冷しながら約6時間かけて回収した。この際の留出温度は41～48℃で、回収量は609gだった（回収率：87％）。

[0093] 得られたシクロペンタジエンをガスクロマトグラフィーで分析したところ、純度は100％であった。

[0094] （合成例2）〔ノルボルネンカルボン酸メチルの合成〕

[化10]

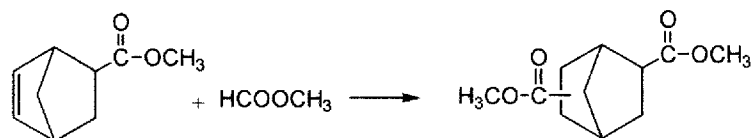


[0095] 攪拌機、温度計、滴下ロート及び冷却管を備えた1リットルフラスコに、アクリル酸メチル 344g（4.0モル）を仕込んだ後、フラスコを水冷して攪拌しながら、合成例1で得られたシクロペンタジエン 265g（4.0モル）を、フラスコ内の温度が30～40℃に保持されるように注意しながら滴下した。滴下終了後、反応温度を維持しながら6時間反応させ、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、原料であるアクリル酸メチルとシクロペンタジエンは完全に消失し、ノルボルネンカルボン酸メチルの選択率が99.6％の反応液を得た（ジシクロペンタジエンが0.4％生成）。また、このノルボルネンカルボン酸メチルの異性体比率は、エキソ体／エンド体＝25／75であった。

[0096] <一般式（V）で表されるノルボルナンジカルボン酸誘導体の合成>

（合成例3）〔ノルボルナンジカルボン酸メチルの合成〕

[化11]



[0097] 室温下、内容積500mlのステンレス製加圧反応装置内で、ルテニウム化合物として  $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$  を0.25mmoI、コバルト化合物

として $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}$ )<sub>8</sub>を0.25 mmol、ハロゲン化物塩としてトリオクチルメチルアンモニウムクロリド 5 mmol、塩基性化合物としてトリエチルアミンを20 mmol混合した触媒系に、合成例2で得られたノルボルナンジカルボン酸メチル（未精製）を100 mmol、ギ酸メチルを50 mL加えたのち、窒素ガス0.5 MPaで反応容器をパージし、120°Cで8時間保持した。その後反応装置を室温まで冷却し、放圧し、残存有機層の一部を抜き取り、ガスクロマトグラフを用いて分析した。

[0098] 分析結果によれば、反応によって生成したノルボルナンジカルボン酸メチルは94.3 mmol（ノルボルナンジカルボン酸メチル基準で収率94.3%）であった。得られたノルボルナンジカルボン酸メチルを減圧蒸留で単離した。

[0099] 得られたノルボルナンジカルボン酸メチルを、 $^1\text{H-NMR}$ で分析した結果、ノルボルナン（トリシクロデカン）のメチレン及びメチン基のピークが1.1~3.0 ppm付近に、カルボン酸メチルに起因するメチル基のピークが3.6 ppm付近に確認でき、その積分強度比が10.00/6.01（理論値：10/6）であった。

[0100] <一般式（I）で表されるノルボルナンジカルボン酸化合物の合成>

（合成例4）〔ノルボルナンジカルボン酸の合成〕

冷却管を取り付けた1リットル成す型フラスコに、合成例3で得られたノルボルナンジカルボン酸メチル 30 g及びメタノール 200 gを投入して均一溶液とした後、10%水酸化ナトリウム溶液 200 gを加え、100°Cのオイルバスに入れ、6時間加熱還流した。その後、反応液量が140 gになるまでメタノールを留去し、これに36%塩酸 48 mLを加え、pHを1としたところ、白色粉末が沈殿した。この白色粉末をろ過、水洗、乾燥し、ノルボルナンジカルボン酸 25 gを得た。得られたノルボルナンジカルボン酸を、 $^1\text{H-NMR}$ で分析した結果、ノルボルナン（トリシクロデカン）のメチレン及びメチン基のピークが1.1~3.0 ppm付近に、カルボン酸に起因する水酸基のピークが12.4 ppm付近に確認でき、その積

分強度比が10.00/1.98（理論値：10/2）であった。

[0101] <ノルボルナン骨格を有するポリアミドの合成>

（実施例1）〔ノルボルナン骨格を有するポリアミド（PA-1）の合成〕

攪拌機、温度計、窒素導入管及び冷却管を備えた500mlフラスコに、合成例4で得られたノルボルナンジカルボン酸 74.20g（0.350モル）、ヘキサメチレンジイソシアネート 59.98g（0.357モル）（ジカルボン酸/ジイソシアネート（モル比）=1.00/1.02）及びN-メチルピロリドン 202.84gを仕込み、160℃まで昇温した後、3時間反応させて、数平均分子量が45,000のノルボルナン骨格を持つポリアミド（PA-1）を得た。

[0102] 得られたノルボルナン骨格を有するポリアミド（PA-1）をテフロン（登録商標）基板上に塗布し、250℃で加熱して、有機溶媒を乾燥させて、膜厚30μmの塗膜を形成した。この塗膜のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）及び熱分解開始温度（5%質量減少温度、T<sub>d5</sub>）を下記条件で測定した。結果を表1に示す。

[0103] （1）ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）

熱機械分析装置（セイコー電子（株）製、5200型 TMA）で測定した。

[0104] 測定モード：エクステンション

測定スパン：10mm

荷重：10g

昇温速度：5℃/min

雰囲気：空気

（2）熱分解開始温度（5%質量減少温度、T<sub>d5</sub>）

示差熱天秤（セイコー電子（株）製、5200型 TG-DTA）で測定した。

[0105] 昇温速度：5℃/min

雰囲気：空気

### (3) 光線透過率

また、得られたノルボルナン骨格を有するポリアミド (PA-1) の各波長における光線透過率を、日本分光 (株) 製、V-570 型 UV/VIS スペクトロフォトメーターで測定した。評価結果をまとめて表 1 に示す。

#### [0106] (実施例 2) [ノルボルナン骨格を有するポリアミド (PA-2) の合成]

攪拌機、温度計、窒素導入管及び冷却管を備えた 500 ml フラスコに、合成例 4 で得られたノルボルナンジカルボン酸 53.00 g (0.250 モル)、4, 4'-シクロヘキシルメタンジイソシアネート 66.81 g (0.255 モル) (ジカルボン酸/ジイソシアネート (モル比) = 1.00/1.02) 及び N-メチルピロリドン 179.72 g を仕込み、160°C まで昇温した後、3 時間反応させて、数平均分子量が 55,000 のノルボルナン骨格を有するポリアミド (PA-2) を得た。

[0107] 得られたノルボルナン骨格を有するポリアミド (PA-2) の特性を実施例 1 と同様に評価した。結果をまとめて表 1 に示す。

#### [0108] (実施例 3) [ノルボルナン骨格を有するポリアミド (PA-3) の合成]

攪拌機、温度計、窒素導入管及び冷却管を備えた 500 ml フラスコに、合成例 4 で得られたノルボルナンジカルボン酸 57.24 g (0.270 モル)、イソホロンジイソシアネート 61.14 (0.275 モル) (ジカルボン酸/ジイソシアネート (モル比) = 1.00/1.02) 及び N-メチルピロリドン 177.57 g を仕込み、160°C まで昇温した後、3 時間反応させて、数平均分子量が 42,000 のノルボルナン骨格を持つポリアミド (PA-3) を得た。

[0109] 得られノルボルナン骨格を有するポリアミド (PA-3) の特性を実施例 1 と同様に評価した。結果をまとめて表 1 に示す。

#### [0110] (実施例 4) [ノルボルナン骨格を有するポリアミド (PA-4) の合成]

攪拌機、温度計、窒素導入管及び冷却管を備えた 500 ml フラスコに、合成例 4 で得られたノルボルナンジカルボン酸 55.12 g (0.260 モル)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 66.30 g (0

、 265 モル) (ジカルボン酸/ジイソシアネート (モル比) = 1.00 / 1.02) 及び N-メチルピロリドン 182.91 g を仕込み、160℃ まで昇温した後、3 時間反応させて、数平均分子量が 42,000 のノルボルナン骨格を持つポリアミド (PA-4) を得た。

[0111] 得られたノルボルナン骨格を有するポリアミド (PA-4) の特性を実施例 1 と同様に評価した。結果をまとめて表 1 に示す。

[0112] (比較例 1) [ノルボルナン骨格を有するポリアミド (PA-5) の合成]  
攪拌機、温度計、窒素導入管及び油水分離器付冷却管を備えた 500 ml フラスコに、合成例 3 で得られたノルボルナンジカルボン酸メチル 212.00 g (1.00 モル)、ヘキサメチレンジアミン 116.00 g (1.00 モル) (ジカルボン酸メチル/ジアミン (モル比) = 1.00 / 1.00) を仕込み、160℃ で 2 時間、190℃ で 3 時間、240℃ で 5 時間反応させ、数平均分子量が 9,700 のノルボルナン骨格を持つポリアミド (PA-5) を得た。

[0113] 得られたノルボルナン骨格を有するポリアミド (PA-5) の特性を実施例 1 と同様に評価した。結果をまとめて表 1 に示す。

[0114] (比較例 2) [ノルボルナン骨格を有するポリアミド (PA-5) の合成]  
攪拌機、温度計、窒素導入管及び油水分離器付冷却管を備えた 500 ml フラスコに、合成例 3 で得られたノルボルナンジカルボン酸メチル 159.00 g (0.75 モル)、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン 157.50 g (0.75 モル) (ジカルボン酸メチル/ジアミン (モル比) = 1.00 / 1.00) を仕込み、160℃ で 2 時間、190℃ で 3 時間、240℃ で 5 時間反応させ、数平均分子量が 8,300 のノルボルナン骨格を持つポリアミド (PA-6) を得た。

[0115] 得られたノルボルナン骨格を有するポリアミド (PA-6) の特性を実施例 1 と同様に評価した。結果をまとめて表 1 に示す。

[0116] (比較例 3) (芳香族ポリアミド (PA-7) の合成)

攪拌機、温度計、窒素導入管及び油水分離器付冷却管を備えた 500 ml

フラスコに、イソフタル酸ジメチル 155.20 g (0.80 モル)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 160.00 g (0.80 モル) (ジカルボン酸メチル/ジアミン (モル比) = 1.00/1.00) を仕込み、160℃で2時間、190℃で3時間、240℃で5時間反応させ、数平均分子量が9,800の芳香族ポリアミド (PA-7) を得た。

[0117] 得られた芳香族ポリアミド (PA-7) の特性を実施例 1 と同様に評価した。結果をまとめて表 1 に示す。

[0118] (比較例 4) (芳香族ポリアミド (PA-8) の合成)

攪拌機、温度計、窒素導入管及び油水分離器付冷却管を備えた500ml フラスコに、イソフタル酸ジメチル 155.20 g (0.80 モル)、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン 168.00 g (0.80 モル) (ジカルボン酸メチル/ジアミン (モル比) = 1.00/1.00) を仕込み、160℃で2時間、190℃で3時間、240℃で5時間反応させ、数平均分子量が14,400の芳香族ポリアミド (PA-8) を得た。

[0119] 得られた芳香族ポリアミド (PA-8) の特性を実施例 1 と同様に評価した。結果をまとめて表 1 に示す。

[表1]

| 項目     | 実施例<br>1           | 実施例<br>2 | 実施例<br>3 | 実施例<br>4 | 比較例<br>1 | 比較例<br>2 | 比較例<br>3 | 比較例<br>4 |     |
|--------|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----|
| 合成条件   | 160℃/3h            | 160℃/3h  | 160℃/3h  | 160℃/3h  | 160℃/2h  | 160℃/2h  | 160℃/2h  | 160℃/2h  |     |
|        |                    |          |          |          | →        | →        | →        | →        |     |
|        |                    |          |          |          | 190℃/3h  | 190℃/3h  | 190℃/3h  | 190℃/3h  |     |
|        |                    |          |          |          | →        | →        | →        | →        |     |
|        |                    |          |          |          | 240℃/5h  | 240℃/5h  | 240℃/5h  | 240℃/5h  |     |
| 数平均分子量 | 45, 000            | 55, 000  | 42, 000  | 42, 000  | 9, 700   | 8, 300   | 9, 800   | 14, 400  |     |
| 塗膜特性   | ガラス転移温度<br>(℃)     | 198      | 212      | 208      | 215      | 178      | 182      | 185      | 190 |
|        |                    |          |          |          |          |          |          |          |     |
|        | 熱分解<br>開始温度<br>(℃) | 410      | 425      | 415      | 422      | 312      | 320      | 336      | 355 |
|        |                    |          |          |          |          |          |          |          |     |
|        | 光線<br>透過率<br>(%)   | 400nm    | 100      | 100      | 100      | 88       | 100      | 100      | 70  |
|        |                    | 500nm    | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 82  |
| 600nm  |                    | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 95       |     |

[0120] 表1から分かるように、実施例1～4では160度で3時間という比較的低温短時間でルボルナン骨格を有するポリアミドを製造することが可能であり、得られたノルボルナン骨格を有するポリアミドは、耐熱性が良く且つ光線透

過率が高かった。

[0121] これに対し、比較例 1～4 では、160℃で2時間、190℃で3時間、240度で5時間反応を行っても、数平均分子量が十分に大きくなっておらず、実施例 1～4 のポリアミド程度まで数平均分子量を上げようとする場合には、より高温長時間の反応が必要であることが分かる。

[0122] また、比較例 3 及び 4 で得られた芳香族骨格を有するポリアミドは、耐熱性に劣り、光線透過率にも劣るものであった。

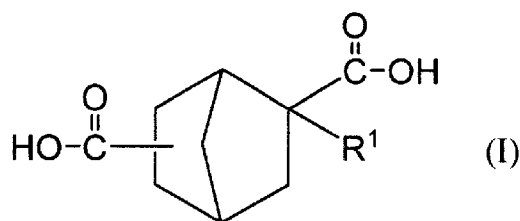
### 産業上の利用可能性

[0123] 本発明の製造方法により、耐熱性及び透明性に優れるノルボルナン骨格を有するポリアミドを簡便に得ることができる。得られたノルボルナン骨格を有するポリアミドは、半導体・液晶に用いられる電子部品、光ファイバー、光学レンズ等に代表される光学材料、さらには、ディスプレイ関連材料、医療用材料として使用することができる。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式 (I) で表されるノルボルナンジカルボン酸化合物と、ジイソシアネート化合物と、を極性溶媒中で反応させることを特徴とする、ノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法。

[化1]



(但し、式中 R<sup>1</sup> は水素又はメチル基である。)

[請求項2] 前記ジイソシアネート化合物が、下記一般式 (II) で表されるジイソシアネート化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法。



(但し、式中 X は炭素数 4 ～ 16 の 2 価の脂肪族基及び炭素数 4 ～ 16 の 2 価の脂環族基から選ばれる 2 価の有機基である。)

[請求項3] 前記ジイソシアネート化合物が、下記一般式 (III) で表されるジイソシアネート化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法。

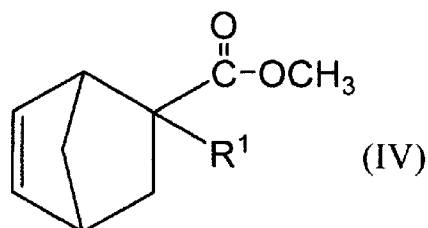


(但し、式中 Y は 2 価の芳香族基である)

[請求項4] 前記一般式 (I) で表されるノルボルナンジカルボン酸化合物が、下記 (1) ～ (2) 工程を含む方法で得られることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法。

(1) 工程：下記一般式 (IV) で表されるノルボルナンモノカルボン酸誘導体と、

[化2]

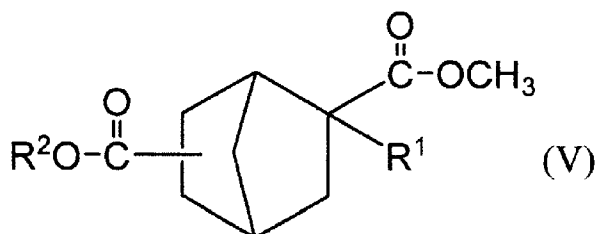


(但し、式中 $R^1$ は水素又はメチル基である)

ギ酸エステル ( $HCOOR^2$ ) とを、

ルテニウム化合物と、コバルト化合物と、ハロゲン化物塩と、を含む触媒系の存在下で反応させて、下記一般式 (V) で表されるノルボルナンジカルボン酸誘導体とする。

[化3]



(但し、式中 $R^1$ は水素又はメチル基である。)

(2) 工程：前記一般式 (V) で表されるノルボルナンジカルボン酸誘導体のアルコキシカルボニル基を加水分解して前記一般式 (I) で表されるノルボルナンジカルボン酸化合物を得る。

[請求項5] 前記ルテニウム化合物が、分子内にカルボニル配位子とハロゲン配位子とを合わせ持つルテニウム錯体である請求項4に記載のノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法。

[請求項6] 前記ハロゲン化物塩が、四級アンモニウム塩である請求項4又は5に記載のノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法。

[請求項7] 前記触媒系がさらに塩基性化合物を含む請求項4～6のいずれか一項に記載のノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法。

[請求項8] 前記塩基性化合物が、三級アミン化合物である請求項7記載のノル

ボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法。

[請求項9] 前記触媒系がさらにフェノール化合物を含む請求項4～8のいずれか一項に記載のノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法。

[請求項10] 前記触媒系がさらに有機ハロゲン化合物を含む請求項4～9のいずれか一項に記載のノルボルナン骨格を有するポリアミドの製造方法。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか一項に記載の製造方法によって得られるノルボルナン骨格を有するポリアミド。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071679

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/34(2006.01)i, B01J31/20(2006.01)i, C07C51/09(2006.01)i, C07C61/13(2006.01)i, C07C67/38(2006.01)i, C07C69/753(2006.01)i, C08G69/00(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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)

C08G18/00-87, C08G69/00-26, B01J31/20, C07C51/09, C07C61/13, C07C67/38, C07C69/753, C07B61/00

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)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                            | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A    | JP 5-170898 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.),<br>09 July 1993 (09.07.1993),<br>claims 1, 2<br>(Family: none) | 11<br>1-10            |
| A         | JP 2003-138012 A (Ube Industries, Ltd.),<br>14 May 2003 (14.05.2003),<br>claims 1 to 7<br>(Family: none)      | 1-11                  |



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  
01 March, 2011 (01.03.11)

Date of mailing of the international search report  
15 March, 2011 (15.03.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G18/34(2006.01)i, B01J31/20(2006.01)i, C07C51/09(2006.01)i, C07C61/13(2006.01)i, C07C67/38(2006.01)i, C07C69/753(2006.01)i, C08G69/00(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

## 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. C08G18/00-87, C08G 69/00-26, B01J31/20, C07C51/09, C07C61/13, C07C67/38, C07C69/753, C07B61/00

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------|----------------|
| X<br>A          | JP 5-170898 A (三井東圧化学株式会社)<br>1993.07.09, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)   | 11<br>1-10     |
| A               | JP 2003-138012 A (宇部興産株式会社)<br>2003.05.14, 請求項 1 - 7 (ファミリーなし) | 1-11           |

☐ 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

0 1 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
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

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 7 7 6