

(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
2022年11月17日(17.11.2022)



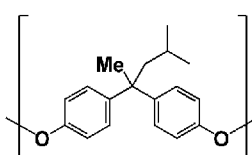
(10) 国際公開番号

WO 2022/239655 A1

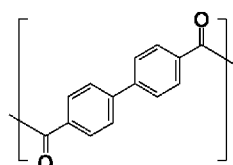
- (51) 国際特許分類:
C09D 167/03 (2006.01) C08G 63/79 (2006.01)
C08G 63/193 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/019070
- (22) 国際出願日: 2022年4月27日(27.04.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-082815 2021年5月14日(14.05.2021) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 弘中 幸治 (HIRONAKA, Koji); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 小川 泰輝 (OGAWA, Taiki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 上平 茂生 (UEHIRA, Shigeki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人イイダアンドパートナーズ, 外 (IIDA & PARTNERS et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR COATING, POLYMER, METHOD FOR PRODUCING POLYMER, COATING FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

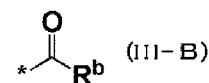
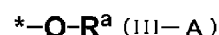
(54) 発明の名称: コーティング用樹脂組成物、ポリマー、ポリマーの製造方法、コーティング膜及びその製造方法



(I)



(II)



(57) Abstract: A resin composition for coating, which contains a polymer having a structural unit represented by formula (I), a structural unit represented by formula (II) and a terminal structure represented by formula (III-A) or (III-B), wherein the content of the structural unit represented by formula (I) is 10% by mass or more and the content of the structural unit represented by formula (II) is 10% by mass or more in the polymer; this polymer; a method for producing a polymer having a structural unit represented by formula (II); a coating film which contains this polymer; and a method for forming a coating film.

(57) 要約: 下記式(I)で表される構造単位と、下記式(II)で表される構造単位と、下記式(III-A)又は(III-B)で表される末端構造とを有するポリマーを含み、ポリマー中、式(I)で表される構造単位が10質量%以上、かつ式(II)で表される構造単位の含有量が10質量%以上である、コーティング用樹脂組成物、このポリマー、下記式(II)で表される構造単位を有するポリマーの製造方法、このポリマーを含むコーティング膜、及びコーティング膜の形成方法。

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

コーティング用樹脂組成物、ポリマー、ポリマーの製造方法、コーティング膜及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、コーティング用樹脂組成物、ポリマー、ポリマーの製造方法、コーティング膜及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 芳香族ジオール化合物由来の構造単位と芳香族ジカルボン酸化合物由来の構造単位とを含むポリエステル、芳香族ジオール化合物由来の構造単位とホスゲン由来の構造単位とを含むポリカーボネートなどは、耐熱性、機械的強度などに優れ、工業的に幅広く使用されている。

例えば特許文献1には、ビフェニル構造、ジフェニルエーテル構造およびシクロヘキサン構造を有する二価カルボン酸の残基と、二価フェノールの残基とから構成されるポリエステルを主成分とする被膜形成用樹脂が記載され、遊離の二価カルボン酸を0.01～300ppmに制御することにより、コンデンサ、電子写真感光体などに適用したときに電気特性を安定化できることが記載されている。

また、特許文献2には、ポリアリレート成分(A)95～5質量%とポリカーボネート成分(B)5～95質量%とを合わせて100質量%となるようにしたポリマー樹脂組成物100質量部と、特定構造のグリシジル基を有するシリコン化合物(C)0.01～1質量部からなる樹脂組成物が記載されている。特許文献2によれば、この組成物を用いた成形品は耐熱性、透明性を兼ね備え、自動車のランプ周辺部品、照明器具のリフレクターなどに適するとされる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2008-31347号公報

特許文献2：特開2003-292756号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記のポリエステル、ポリカーボネートなどのポリマーの工業的な使用では、ポリマーを成形して所望の形状に加工したり、ポリマーを溶剤中に溶解して基材上に塗布し、コーティング膜を形成したりすることが多い。また、コーティング膜に所望の機能性を付与するために、ポリマー自体の機能性、機械的物性等を改良したり、ポリマーを機能性材料と混合して塗布したりすることが行われる。ポリマーと機能性材料とを混合して所望の機能性コーティング膜を得るためには、ポリマーと機能性材料との相溶性が重要であり、また、欠陥のない均一膜を実現する製膜性を損なわないことが重要である。また、ヘイズの小さなコーティング膜が得られると、光学フィルム等として応用しやすい。

[0005] 本発明は、優れた製膜性を実現でき、また、耐熱性に優れ、耐摩耗性にも優れたコーティング膜の形成を可能とするコーティング用樹脂組成物、このコーティング用樹脂組成物の主要成分ないしバインダー等として好適なポリマー、及びその好適な製造方法を提供することを課題とする。また、本発明は、その形成時には製膜性に優れ、それ自体は耐熱性に優れ、耐摩耗性にも優れたコーティング膜、及びその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の上記課題は、下記的手段により解決された。

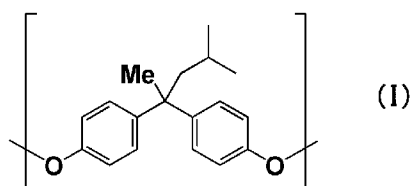
<1>

下記式(I)で表される構造単位と、下記式(II)で表される構造単位と、下記式(III-A)又は(III-B)で表される末端構造とを有するポリマーを含み、

上記ポリマー中、上記式(I)で表される構造単位の含有量が10質量%以上、かつ上記式(II)で表される構造単位の含有量が10質量%以上であ

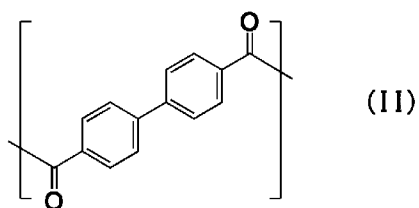
る、コーティング用樹脂組成物。

[化1]

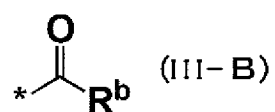
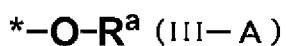


式中、Meはメチルを示す。

[化2]



[化3]



式中、 R^{a} 及び R^{b} は一価の有機基を示す。式(III-A)において R^{a} は R^{a} 中の炭素原子によって式(III-A)に示された酸素原子と結合し、式(III-B)において R^{b} は R^{b} 中の炭素原子によって式(III-B)に示されたカルボニル基と結合している。*は結合部位を示す。

<2>

上記ポリマー中、上記式(1)で表される構造単位の含有量が20質量%以上である、<1>に記載のコーティング用樹脂組成物。

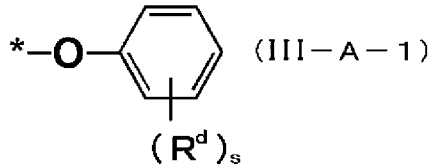
<3>

上記ポリマー中、上記式(II)で表される構造単位の含有量が20質量%以上である、<1>又は<2>に記載のコーティング用樹脂組成物。

<4>

上記ポリマー中、上記式 (III-A) で表される末端構造が、下記式 (III-A-1) で表される、<1>~<3>のいずれか1つに記載のコーティング用樹脂組成物。

[化4]



式中、 R^d はアルキル基、アリアル基、又はハロゲン原子を示し、 s は0~5の整数である。*は結合部位を示す。

<5>

溶媒を含有する、<1>~<4>のいずれか1つに記載のコーティング用樹脂組成物。

<6>

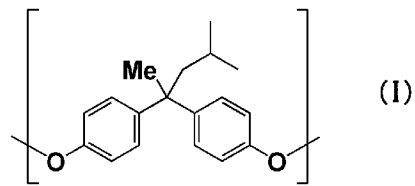
ベンゼン環を含む芳香族環化合物からなる機能性材料を含有し、上記ポリマーの含有量と上記機能性材料の含有量の質量比が、上記ポリマー/上記機能性材料=90:10~50:50である、<1>~<5>のいずれか1つに記載のコーティング用樹脂組成物。

<7>

下記式(I)で表される構造単位と、下記式(II)で表される構造単位と、下記式(III-A)又は(III-B)で表される末端構造とを有し、

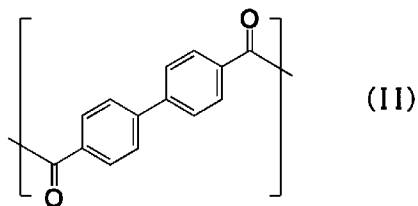
上記ポリマー中、上記式(I)で表される構造単位が10質量%以上、かつ上記式(II)で表される構造単位の含有量が10質量%以上である、ポリマー。

[化5]

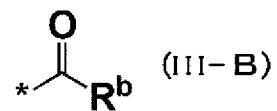
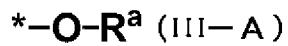


式中、Meはメチルを示す。

[化6]



[化7]

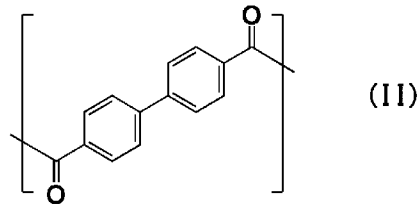


式中、 R^{a} 及び R^{b} は一価の有機基を示す。一般式(III-A)において R^{a} は R^{a} 中の炭素原子によって式(III-A)に示された酸素原子と結合し、式(III-B)において R^{b} は R^{b} 中の炭素原子によって式(III-B)に示されたカルボニル基と結合している。*は結合部位を示す。

<8>

二価フェノールのアルカリ水溶液と有機溶媒とを含む混合物と、固体の4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドとを混合する工程を含む、下記式(II)で表される構造単位を有するポリマーの製造方法。

[化8]



<9>

上記ポリマーが<7>に記載のポリマーである、<8>に記載のポリマーの製造方法。

<10>

<7>に記載のポリマーを含むコーティング膜。

<11>

<1>~<6>のいずれか1つに記載のコーティング用樹脂組成物により基材をコーティングすることを含み、コーティング膜の形成方法。

発明の効果

[0007] 本発明のコーティング用樹脂組成物は、優れた製膜性を実現し、また、耐熱性に優れ、耐摩耗性にも優れたコーティング膜の形成を可能とする。本発明のポリマーは、上記コーティング用樹脂組成物の主要成分ないしバインダー等として好適である。本発明のポリマーの製造方法によれば、コーティング膜の構成ポリマーとして好適な分子量のポリマーを効率よく得ることができる。本発明のコーティング膜は、製膜性に優れ、耐熱性に優れ、耐摩耗性にも優れる。本発明のコーティング膜の形成方法によれば、優れた製膜性を実現しながら、耐熱性及び耐摩耗性のいずれにも優れたコーティング膜を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の説明において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本発明の説明において置換又は無置換を明記していない置換基、連結基等（以下、置換基等という。）については、その基に適宜の置換基を有していてもよい意味である。よって、本明細書において、単に、「～基」（例えば「アルキル基」）と記載されている場合であっても、この「～基」（例えば「アルキル基」）は、置換基を有しない態様（例えば「無置換アルキル基」）に加えて、置換基を更に有する態様（例えば「置換アルキル基」）も包含する。これは置換又は無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、後記する置換基 T から選ばれるものが挙げられる。

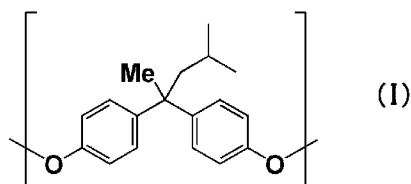
本発明の説明において、置換基等が複数あるとき、又は複数の置換基等を同時若しくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよいことを意味する。また、特に断らない場合であっても、複数の置換基等が隣接するときにはそれらが互いに連結したり縮環したりして環を形成していてもよい意味である。

本明細書において、ポリマーが同一表示の（同一の一般式で表示された）複数の構成成分を有する場合は、各構成成分は互いに同一でも異なってもよい。

[0009] [コーティング用樹脂組成物]

本発明のコーティング用樹脂組成物は、下記式 (I) で表される構造単位と、下記式 (II) で表される構造単位と、式 (III-A) 又は (III-B) で表される末端構造とを有するポリマーを含む。このポリマーを、以降、単に「上記ポリマー」ということがある。

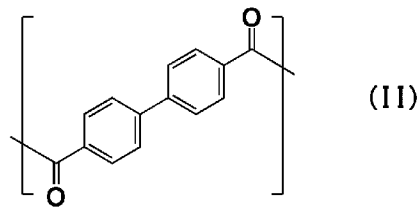
[0010] [化9]



[0011] 式中、Meはメチルを示す。なお、式(1)において、Meが結合する炭素原子に結合する、Meの右側に示された置換基はイソブチルである。

[0012] 上記ポリマー中、上記式(1)で表される構造単位の含有量は10質量%以上であり、好ましくは20質量%以上であり、より好ましくは30質量%以上であり、更に好ましくは40質量%以上であり、特に好ましくは50質量%以上である。また、上記ポリマー中、上記式(1)で表される構造単位の含有量は、通常は70質量%以下であり、65質量%以下であることも好ましい。

[0013] [化10]

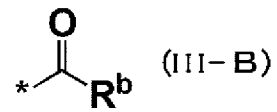
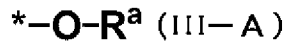


[0014] 上記ポリマー中、上記式(II)で表される構造単位の含有量は10質量%以上であり、好ましくは20質量%以上であり、より好ましくは25質量%以上であり、更に好ましくは30質量%以上であり、特に好ましくは40質量%以上である。また、上記ポリマー中、上記式(II)で表される構造単位の含有量は、通常は60質量%以下であり、50質量%以下であることも好ましい。

[0015] 上記式(1)で表される構造単位及び上記式(II)で表される構造単位の上記ポリマー中の含有量を上記範囲とすることにより、剛直性を有しながらも適度な柔軟性も併せ持つ上記ポリマーの物性が実現され、コーティング膜の耐摩耗性をより高めることができる。また、機能性材料を併用する場合には機能性材料と上記ポリマーの相溶性を高めることができ、所望の製膜性をより確実に担保することができる。

[0016]

[化11]



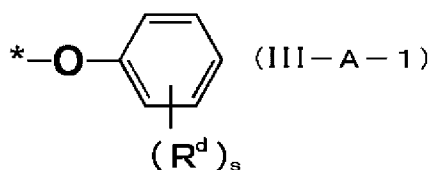
[0017] 式中、 R^{a} 及び R^{b} は一価の有機基を示す。式(III-A)において R^{a} は R^{a} 中の炭素原子によって式(III-A)に示された酸素原子と結合し、式(III-B)において R^{b} は R^{b} 中の炭素原子によって式(III-B)に示されたカルボニル基と結合している。 R^{a} 及び R^{b} は、フッ素原子を有さないことが好ましい。 $*$ は結合部位を示す。なお、 $*$ は以下の式においても結合部位を示す。

[0018] R^{a} 及び R^{b} として採り得る一価の有機基は、アルキル基又はアリール基が好ましい。 R^{a} 及び R^{b} として採り得るアルキル基は直鎖でも分岐を有してもよく、その炭素数(置換基を有する場合は置換基を含めた炭素数)は1~13が好ましく、1~8がより好ましく、1~6であることも好ましく、1~3であることも好ましい。 R^{a} 及び R^{b} がアルキル基の場合、耐摩耗性の観点で、炭素数が少ない方が好ましい。

R^{a} 及び R^{b} として採り得るアリール基は、炭素数(置換基を有する場合は置換基を含めた炭素数)が6~30が好ましく、6~25がより好ましく、6~20が更に好ましく、6~15が特に好ましく、6~12が最も好ましい。 R^{a} 及び R^{b} として採り得るアリール基はフェニル基であることが好ましい。

[0019] 上記式(III-A)で表される末端構造は、下記式(III-A-1)で表されることが好ましい。

[0020] [化12]



[0021] 式中、 R^d はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基（好ましくはアルキルカルボニルオキシ基又はアリールカルボニルオキシ基であり、より好ましくはアルキルカルボニルオキシ基）、又はハロゲン原子を示し、 s は0～5の整数である。

R^d はアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアシルオキシ基であることが好ましく、アルキル基又はアルコキシ基であることがより好ましく、アルキル基であることが更に好ましい。

R^d として採り得るアルキル基は、直鎖、分岐、及び環状アルキル基のいずれでもよい。 R^d として採り得るアルキル基の炭素数（置換基を有する場合は置換基を含めた炭素数）は、好ましくは1～10、より好ましくは1～6、更に好ましくは1～4である。 R^d として採り得るアルキル基はメチル基又は t -ブチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。 R^d がメチル基の場合、 s は2又は3が好ましく、3がより好ましい。

R^d として採り得るアリール基の炭素数（置換基を有する場合は置換基を含めた炭素数）は、好ましくは6～26、より好ましくは6～20、更に好ましくは6～15、特に好ましくは6～12、最も好ましくは6～10である。 R^d として採り得るアリール基の好ましい具体例として、フェニル基、4-メトキシフェニル基、4-アセトキシフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基を挙げることができる。

R^d として採り得るアルコキシ基、アルコキシカルボニル基及びアシルオキシ基の炭素数（置換基を有する場合は置換基を含めた炭素数）は、1～10が好ましく、1～4がより好ましく、1又は2が更に好ましい。この好ましい炭素数は、アルコキシカルボニル基及びアシルオキシ基については、各基中のカルボニル基を形成する炭素原子を除いた炭素数である。

R^d として採り得るアリーロキシ基及びアリーロキシカルボニル基におけるアリール基は、炭素数（置換基を有する場合は置換基を含めた炭素数）が6～30が好ましく、6～25がより好ましく、6～20が更に好ましく

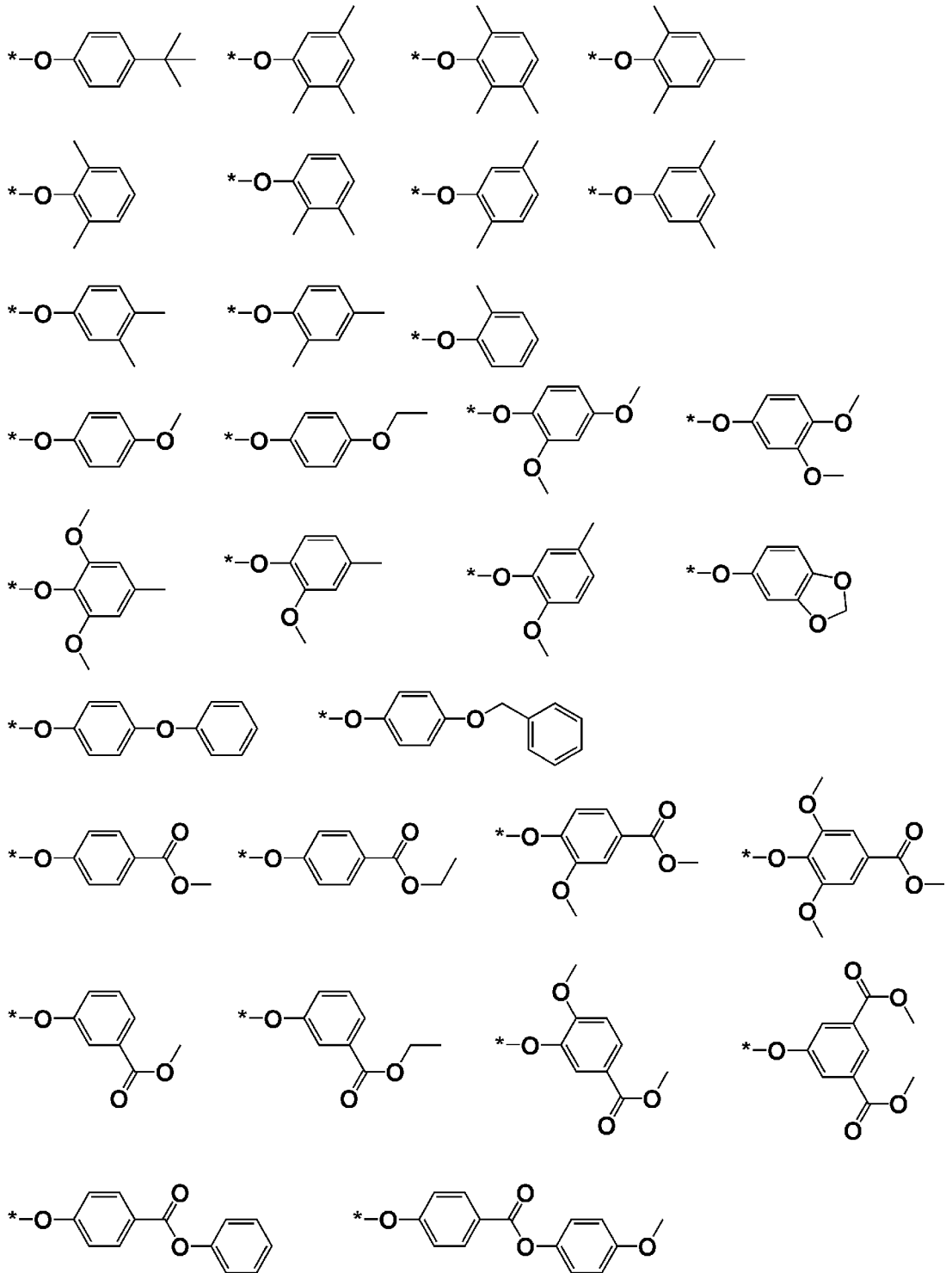
、6～15が特に好ましく、6～12が最も好ましい。R^dとして採り得るアリール基はフェニル基、4-メトキシフェニル基又は4-アセトキシフェニル基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

sは0～3の整数が好ましい。

[0022] 上記式(III-A)ないし(III-A-1)で表される好ましい末端構造として、例えば、下記式で表されるものが挙げられる。

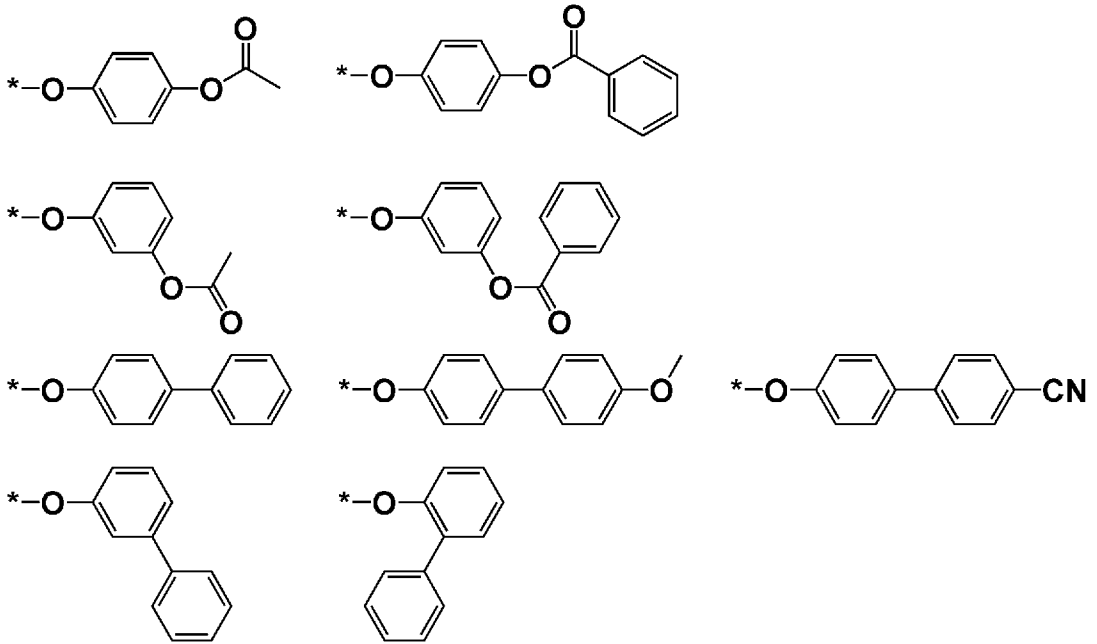
[0023]

[化13]



[0024]

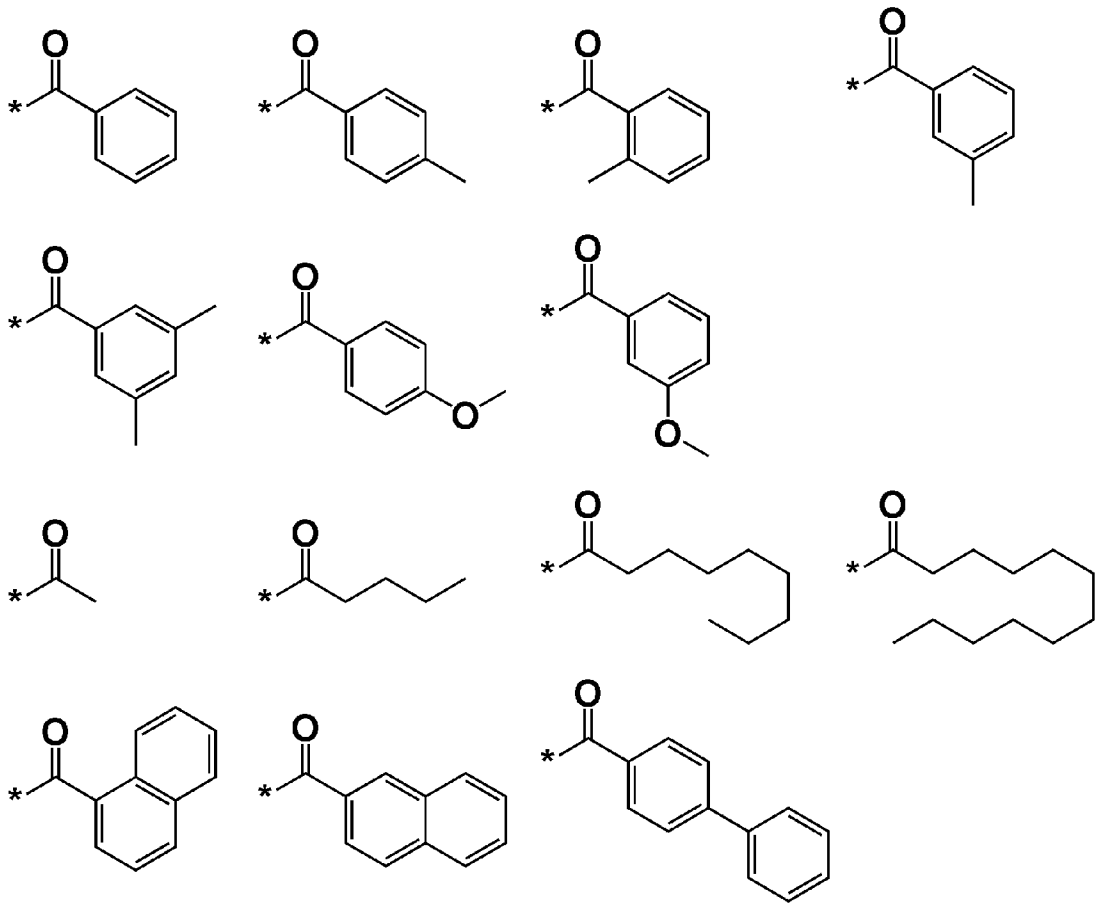
[化14]



[0025] 上記式 (III-B) で表される好ましい末端構造として、例えば、下記式で表されるものが挙げられる。

[0026]

[化15]



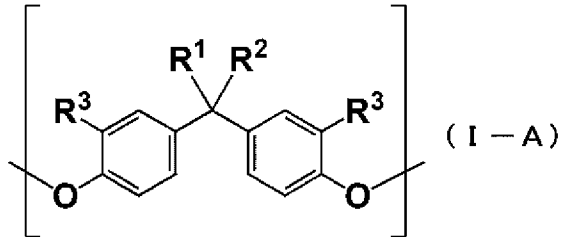
[0027] 上記ポリマーの全ての末端構造中、上記式 (III-A) 又は (III-B) で表される末端構造の合計が占める割合が、50~100mol%であることが好ましく、70~100mol%であることがより好ましく、90~100mol%であることが更に好ましい。

なお、式 (III-A) 又は (III-B) で表される末端構造は、例えば、溶液重合法や、界面重合法において、末端封止剤として、一価フェノール化合物や、一価カルボン酸クロリドを用いることにより導入できる。また、フェノール性水酸基を末端構造として有するポリマーを得た後、高分子反応にて、上記フェノール性水酸基をアシル化することで、(III-B) の構造に誘導することもできる。

[0028] 上記ポリマーは、上記式 (I) 及び (II) の各式で表される構造単位を除いた残部には、例えば、下記式 (I-A) 又は (I-B) で表される少なく

とも1種の構造単位を含むことができる。ただし、下記式(1-A)で表される構造単位からは、上記式(1)で表される構造単位は除外される。

[0029] [化16]



[0030] 上記式(1-A)中、R¹は炭素数4以上の無置換の鎖状分岐アルキル基を示す(R¹の鎖状分岐アルキル基は置換基を有しない)。R¹の炭素数は好ましくは4~20、より好ましくは4~15、更に好ましくは4~10であり、特に好ましくは4~8である。R¹の炭素数は5以上であることも好ましい。したがって、R¹の炭素数は5~20であることも好ましく、6~15であることも好ましく、6~10であることも好ましく、7~8であることも好ましい。

R¹の好ましい具体的としては、1-メチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、4-メチルペンチル基、1-エチルペンチル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、1, 3-ジメチルペンチル基、1, 4-ジメチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基、1-エチルヘプチル基、2-エチルヘプチル基、3-メチルヘキシル基、11-メチルドデシル基、等が挙げられる。

なかでもR¹としては、1-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、1-エチルブチル基、1-エチルペンチル基、1-エチルヘキシル基、1-エチルヘプチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましく、1-エチルブチル基、1-エチルペンチ

ル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基、1-エチルヘプチル基がより好ましい。

[0031] R^2 は水素原子、直鎖アルキル基、又はアリール基を示す。

R^2 として採り得る直鎖アルキル基の炭素数は、好ましくは1~10、より好ましくは1~6、更に好ましくは1~4である。 R^2 として採り得る直鎖アルキル基は、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

R^2 として採り得るアリール基の炭素数は、好ましくは6~26、より好ましくは6~20、更に好ましくは6~15、特に好ましくは6~12、最も好ましくは6~10である。 R^2 として採り得るアリール基の好ましい具体例として、フェニル、4-メトキシフェニル、4-アセトキシフェニル、1-ナフチル、2-ナフチルを挙げることができる。

R^2 は水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0032] R^3 は水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。

R^3 として採り得るアルキル基は、直鎖、分岐、及び環状アルキル基のいずれでもよい。 R^3 として採り得るアルキル基の炭素数は、好ましくは1~10、より好ましくは1~6、更に好ましくは1~4である。 R^3 として採り得るアルキル基はメチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

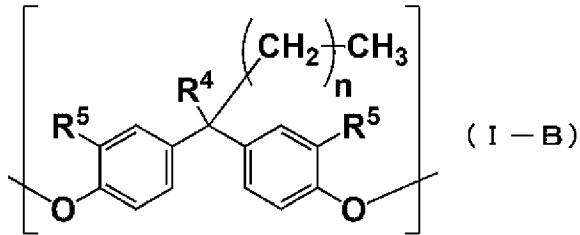
R^3 として採り得るアリール基は、それぞれ R^2 として採り得るアリール基と同義であり、好ましい形態も同じである。

R^3 は水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0033] 上記式(1-A)において、 R^1 と R^2 が結合して環構造が形成されることはない。また、 R^1 の炭素数と2つの R^3 の炭素数との合計は6以上であり、好ましくは6~20、より好ましくは6~16、更に好ましくは6~13である。

[0034]

[化17]



[0035] 上記式 (I - B) 中、 R^4 は水素原子、直鎖アルキル基、又はアリール基を示す。

R^4 として採り得る直鎖アルキル基は、 R^2 として採り得る直鎖アルキル基と同義であり、好ましい形態も同じである。

R^4 として採り得るアリール基は、 R^2 として採り得るアリール基と同義であり、好ましい形態も同じである。

R^5 は水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。 R^5 として採り得るアルキル基、又はアリール基は、それぞれ R^3 として採り得るアルキル基、又はアリール基と同義であり、好ましい形態も同じである。

R^5 は水素原子又はメチル基であることが好ましい。

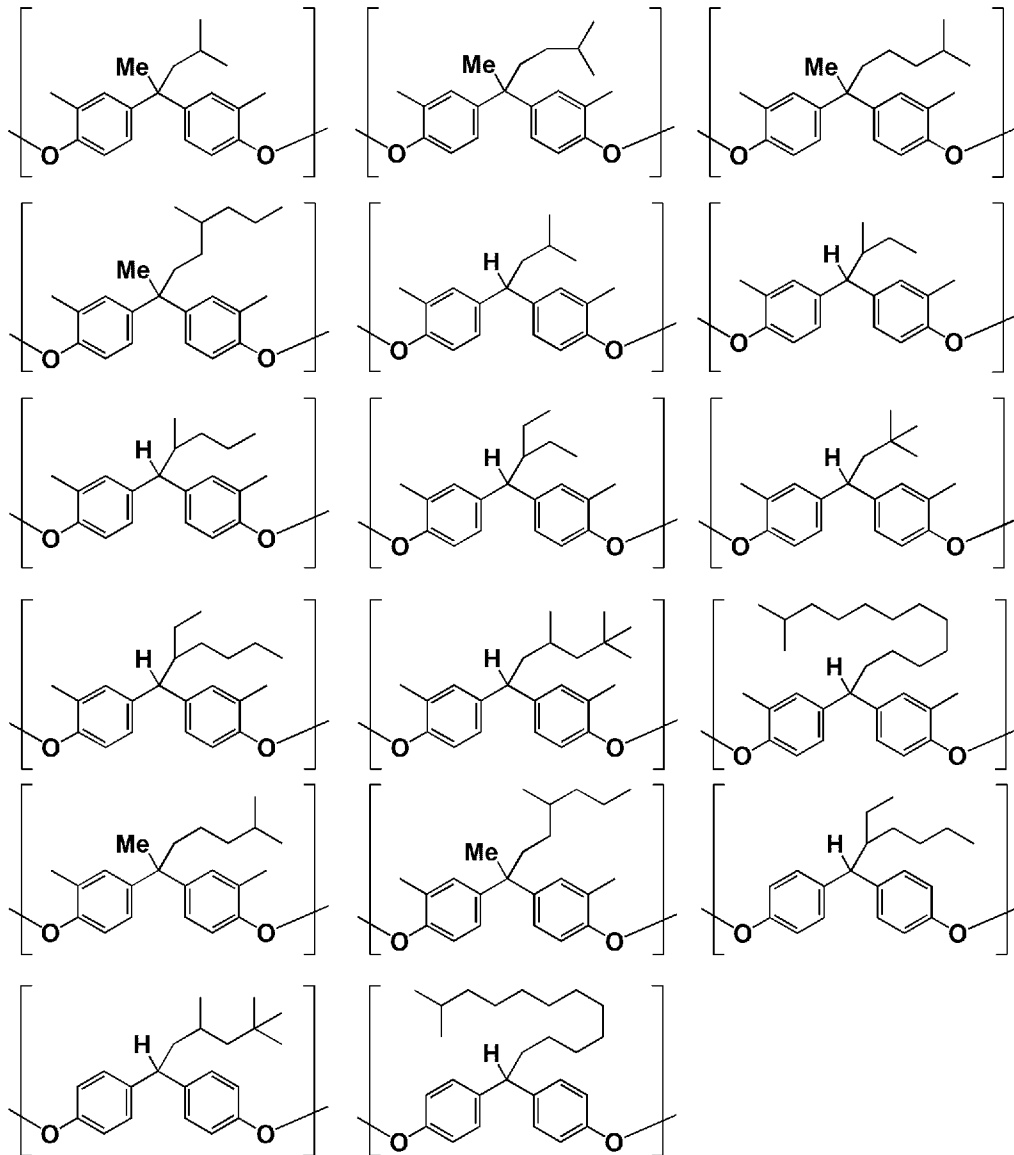
[0036] n は 2 ~ 20 の整数である。 n は、好ましくは 3 ~ 20、より好ましくは 4 ~ 20、更に好ましくは 4 ~ 15、特に好ましくは 5 ~ 13、最も好ましくは 6 ~ 10 である。

[0037] 上記ポリマーが上記式 (I - A) で表される構造単位を有する場合、 R^2 としては水素原子、無置換の直鎖アルキル基、又は無置換のアリール基であることが好ましい。つまり、 R^1 と R^2 が全体として炭素原子と水素原子のみで構成されていることが好ましい。

[0038] 上記式 (I - A) で表される構造単位的具体例を以下に示すが、本発明は下記の具体例に限定して解釈されるものではない。以降の式において Me はメチルを示す。

[0039]

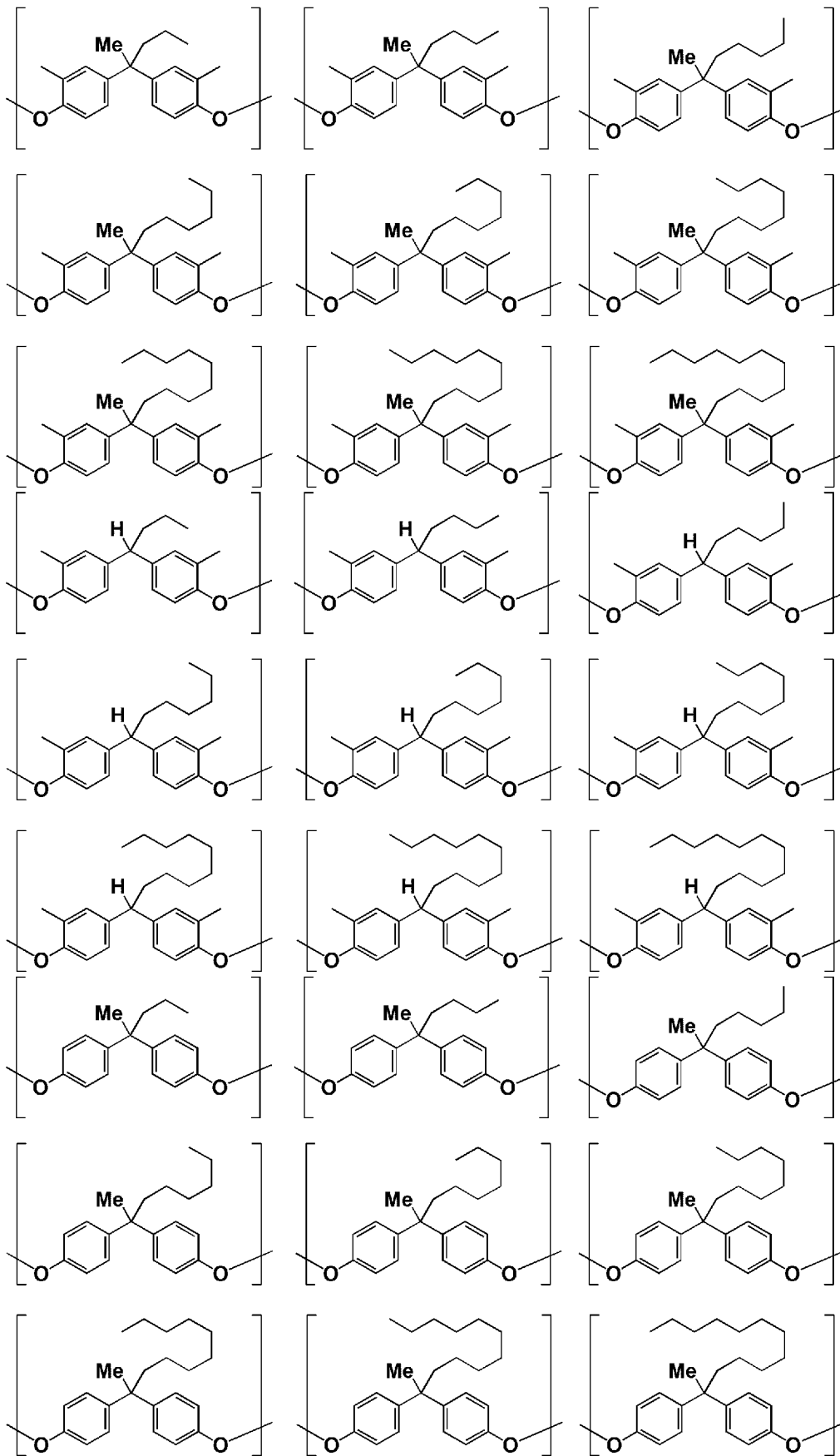
[化18]



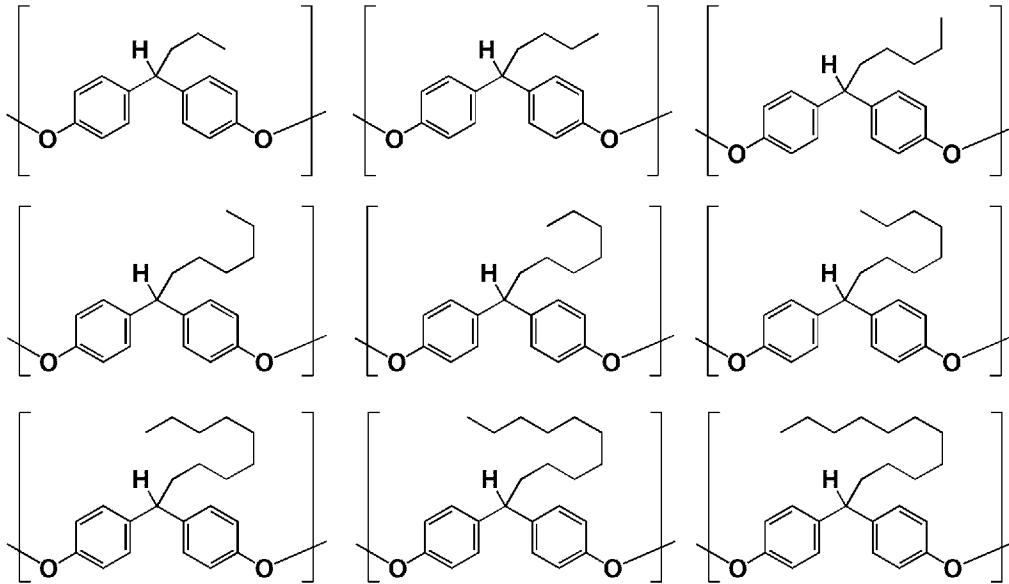
[0040] 上記式（I-B）で表される構造単位的具体例を以下に示すが、本発明は下記の具体例に限定して解釈されるものではない。

[0041]

[化19]

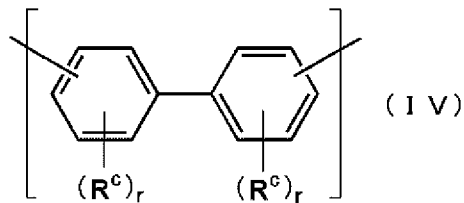


[0042] [化20]



[0043] 上記ポリマーは、上記式 (I)、(I-A)、(I-B) 及び (II) の各
式で表される構造単位を除いた残部には、例えば、下記式 (IV) で表される
構造単位を含むことができる。下記式 (IV) で表される構造単位は、式 (II
) で表される構造単位として上記ポリマー中に組み込まれるものではない。

[0044] [化21]



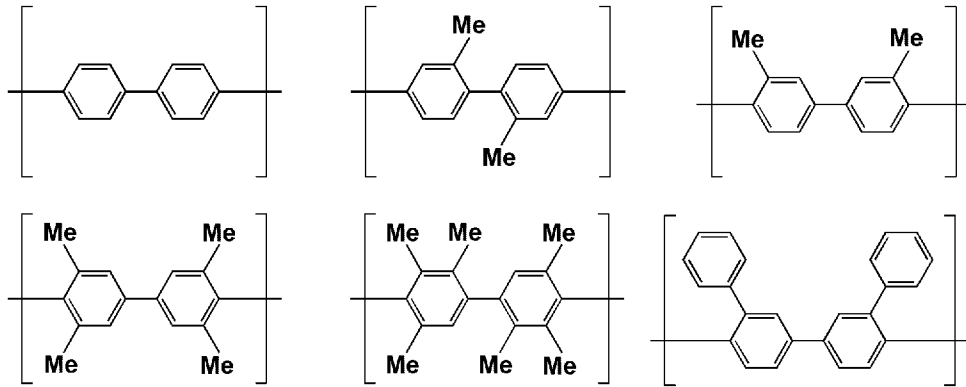
[0045] 式 (IV) 中、 R^c はアルキル基、アリール基、又はハロゲン原子を示し、 r
は 0~4 の整数である。

R^c として採り得るアルキル基、及びアリール基は、それぞれ R^3 として採
り得るアルキル基、及びアリール基と同義であり、好ましい形態も同じであ
る。

r は 0~3 が好ましい。

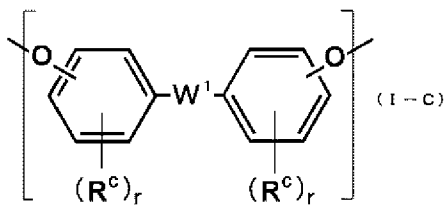
[0046] 上記式 (IV) で表される構造単位的具体例を以下に示すが、本発明は下記
の具体例に限定して解釈されるものではない。

[0047] [化22]



[0048] 上記ポリマーは、上記式 (I)、(I-A)、(I-B)、(II) 及び (I-V) の各式で表される構造単位を除いた残部には、例えば、下記式 (I-C) で表される少なくとも 1 種の構造単位を含むことができる。

[0049] [化23]



[0050] 上記式 (I-C) 中、 R^c 及び r はそれぞれ上記式 (IV) における R^c 及び r と同義であり、好ましい形態も同じである。 W^1 は酸素原子、硫黄原子、又は炭素数 1～15 の炭化水素基を示す。ただし、上記式 (I-C) で表される構造単位は上記式 (I-A) 及び (I-B) の各式で表される構造単位とは異なる構造単位である。すなわち、本発明では、構造が上記式 (I-C) で表される構造単位に包含されるものであっても、上記式 (I-A) 及び (I-B) のいずれかの式で表される構造単位にも包含されるものは、上記式 (I-C) で表される構造単位ではなく、上記式 (I-A) 及び (I-B) のいずれかの式で表される構造単位であると解釈する。

W^1 として採り得る炭素数 1～15 の炭化水素基としては、炭素数は 1～12 の炭化水素基が好ましく、1～10 の炭化水素基がより好ましい。

[0051] 上記式 (I-C) で表される構造単位を導く二価フェノール化合物として

、 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、 1, 1-ビス (4-メチル-2-ヒドロキシフェニル) メタン、 1, 1-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン (TMビスフェノールF)、 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン (ビスフェノールZ)、 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノールA)、 2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノールC)、 2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン (TMビスフェノールA)、 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、 2, 2-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、 1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、 4, 4'-ビフェノール、 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2-メチルプロパン、 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルメタン、 1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、 2, 2-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、 2, 2-ビス (3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、 2, 2-ビス (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、 2, 2-ビス (3-sec-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、 ビスフェノールフルオレン、 1, 1-ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) -2-メチルプロパン、 4, 4'- [1, 4-フェニレン-ビス (2-プロピリデン) -ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)]、 1, 1-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、 4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、 ビス (2-ヒドロキシフェニル) メタン、 2, 4'-メチレンビスフェノール、 ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、 ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、 1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) エタン、 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3-メチルブタン、 ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェ

ニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、
1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、3
, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、3, 3-ビス(3-メチ
ル-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、3, 3-ビス(3, 5-ジメチル
-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(2-ヒドロキシ-3
, 5-ジメチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒド
ロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル
-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(2-ヒドロキシ-3-
tert-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフ
ェニル)ジフェニルメタン、テルペンジフェノール、1, 1-ビス(3-
tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス
(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-2-メ
チルプロパン、2, 2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェ
ニル)プロパン、1, 1-ビス(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキ
シフェニル)メタン、1, 1-ビス(3, 5-ジsec-ブチル-4-ヒド
ロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロ
キシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-
ジtert-ブチルフェニル)エタン、ビス(3-ノニル-4-ヒドロキシ
フェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒド
ロキシフェニル)プロパン、ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジtert-
ブチル-6-メチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(3-フェニル-4-
ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(3-フルオロ-4-ヒ
ドロキシフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェ
ニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3
, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロ
キシフェニル)プロパン、ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェ
ニル)-フェニルメタン、ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェ
ニル)-(p-フルオロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェ
ニル)-(p-フ

ルオロフェニル)メタン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-ニトロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-tert-ブチル-4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)-フェニルメタン、1, 1-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)-2-メチルプロパン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジtert-ブチルフェニル)エタン、イサチンビスフェノール、イサチンビスクレゾール、2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチル-4, 4'-ビフェノール、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 4'-メチレンビスフェノール、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(2-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)メタン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)エタン、ビス(2-ヒドロキシ-5-フェニルフェニル)メタン、ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル

) メタン、1, 2-ビス (3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジtert-ブチルフェニル) メタン、2, 2-ビス (3-スチリル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1- (p-ニトロフェニル) エタン、ビス (3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、ビス (3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、2, 2-ビス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、3, 3', 5, 5'-テトラtert-ブチル-2, 2'-ビフェノール、2, 2'-ジアリル-4, 4'-ビフェノール、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5, 5-テトラメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 4-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3-ジメチル-5-エチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチル-シクロペンタン、1, 1-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (3, 5-ジフェニル-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、1, 1-ビス (3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (2-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3

、5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3,5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、2,4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-エタン、ビスフェノールE等が挙げられる。すなわち、上記式(1-C)で表される構造単位は、上記の二価フェノール化合物に由来し得るものである。

[0052] 上記二価フェノール化合物の中でも、コーティング膜の耐摩耗性をより高める観点から、4,4'-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-エタン、ビスフェノールE、ビスフェノールC、及びビスフェノールZから選ばれる化合物由来の構造単位が好ましい。

[0053] 上記式(1-C)で表される構造単位の含有量は、上記ポリマー中、好ましくは0~40質量%、より好ましくは0~30質量%、更に好ましくは0~20質量%である。

[0054] 上記ポリマーは、上記式(1)、(1-A)、(1-B)、(II)、(IV)及び(1-C)の各式で表される構造単位を除いた残部には、例えば、下記に記載のジカルボン酸由来の構造単位を含むことも好ましい。

4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン

二酸、ペンタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコサン二酸等。

[0055] 上記ジカルボン酸由来の構造単位の中でも、コーティング膜の耐摩耗性をより高める観点から、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸由来の構造単位が好ましい。

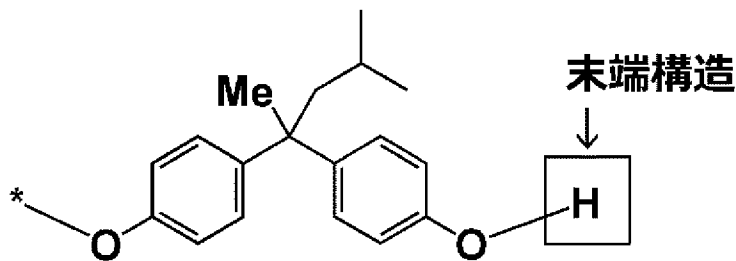
[0056] 上記式 (III-A) 又は (III-B) 以外の末端構造としては、下記式で表されるものが挙げられる。

*-H

*-O-H

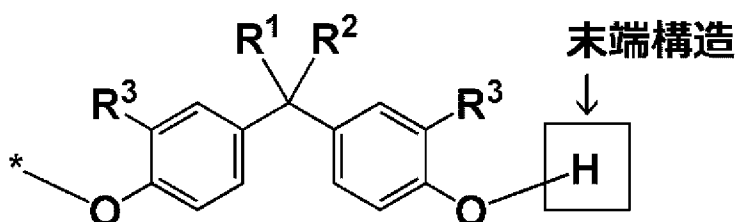
[0057] 本発明のポリマーが、上記式 (I) で表される構造単位を、上記式 (III-A) 又は (III-B) 以外の端部構造として有する場合、その末端は、例えば、以下のように表される。

[0058] [化24]



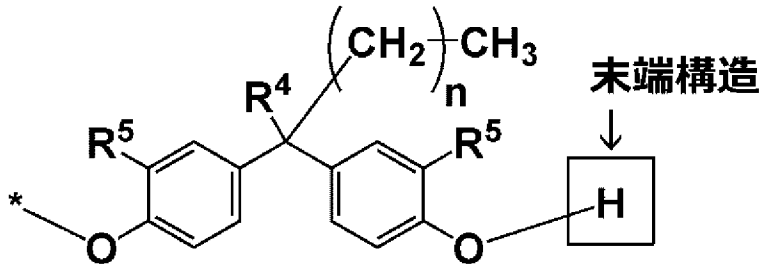
[0059] 本発明のポリマーが、上記式 (I-A) で表される構造単位を、上記式 (II I-A) 又は (III-B) 以外の端部構造として有する場合、その末端は、例えば、以下のように表される。

[0060] [化25]



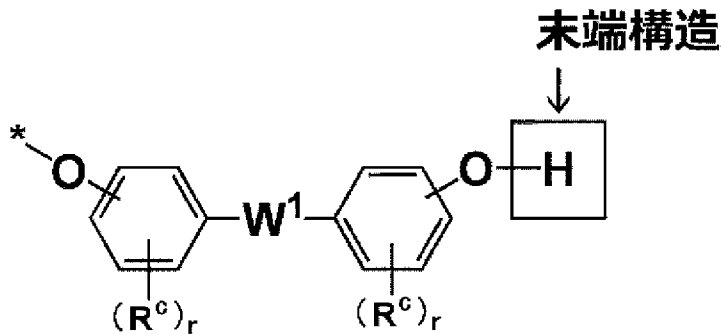
[0061] 本発明のポリマーが、上記式 (I-B) で表される構造単位を、上記式 (II-A) 又は (III-B) 以外の端部構造として有する場合、その末端は、例えば、以下のように表される。

[0062] [化26]



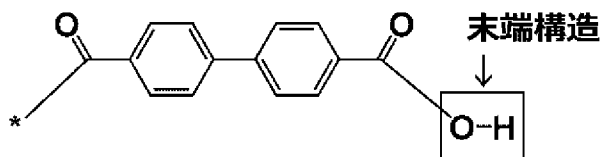
[0063] 本発明のポリマーが、上記式 (I-C) で表される構造単位を、上記式 (II-A) 又は (III-B) 以外の端部構造として有する場合、その末端は、例えば、以下のように表される。

[0064] [化27]



[0065] 本発明のポリマーが、上記式 (II) で表される構造単位を、上記式 (III-A) 又は (III-B) 以外の端部構造として有する場合、その末端は、例えば、以下のように表される。

[0066] [化28]



[0067] * -H、* -O -Hで表される末端構造は含まれないことが好ましいが、含まれる場合には、上記ポリマーの全ての末端構造中、0 ~ 50 mol %で

あることが好ましく、0～30mol%であることがより好ましく、0～10mol%であることが更に好ましい。

[0068] 上記ポリマーの重量平均分子量は、好ましくは50000～250000、より好ましくは80000～180000、更に好ましくは100000～150000である。

本発明において、ポリマーの分子量は、特に断らない限り、重量平均分子量を意味する。重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によってポリスチレン換算の分子量として決定することができる。本発明のポリマーの溶剤溶解性から、溶離液としてはテトラヒドロフランを好ましく用いることができる。上記の好ましい重量平均分子量の範囲は、溶離液としてテトラヒドロフランを用いた場合の、ポリスチレン換算の重量平均分子量に基づいている。

[0069] 置換基Tとしては、下記のもものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素数が1～20であるアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数が2～20であるアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数が2～20であるアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数が3～20であるシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素数が6～26であるアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数が2～20であるヘテロ環基で、より好ましくは、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5又は6員環のヘテロ環基である。ヘテロ環基には芳香族ヘテロ環基及び脂肪族ヘテロ環基を含む。例えば、テトラヒドロピラン環基、テトラヒドロフラン環基、2-ピリジル、4-ピリジル

、 2-イミダゾリル、 2-ベンゾイミダゾリル、 2-チアゾリル、 2-オキサゾリル等)、 アルコキシ基 (好ましくは炭素数が 1~20 であるアルコキシ基、 例えば、 メトキシ、 エトキシ、 イソプロピルオキシ、 ベンジルオキシ等)、 アリールオキシ基 (好ましくは炭素数が 6~26 であるアリールオキシ基、 例えば、 フェノキシ、 1-ナフチルオキシ、 3-メチルフェノキシ、 4-メトキシフェノキシ等)、 ヘテロ環オキシ基 (上記ヘテロ環基に-O-基が結合した基)、 アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数が 2~20 であるアルコキシカルボニル基、 例えば、 エトキシカルボニル、 2-エチルヘキシルオキシカルボニル等)、 アリールオキシカルボニル基 (好ましくは炭素数が 6~26 であるアリールオキシカルボニル基、 例えば、 フェノキシカルボニル、 1-ナフチルオキシカルボニル、 3-メチルフェノキシカルボニル、 4-メトキシフェノキシカルボニル等)、 アミノ基 (好ましくは炭素数が 0~20 であるアミノ基、 アルキルアミノ基、 アリールアミノ基を含み、 例えば、 アミノ (-NH₂)、 N, N-ジメチルアミノ、 N, N-ジエチルアミノ、 N-エチルアミノ、 アニリノ等)、 スルファモイル基 (好ましくは炭素数が 0~20 であるスルファモイル基、 例えば、 N, N-ジメチルスルファモイル、 N-フェニルスルファモイル等)、 アシル基 (アルキルカルボニル基、 アルケニルカルボニル基、 アルキニルカルボニル基、 アリールカルボニル基、 ヘテロ環カルボニル基を含み、 好ましくは炭素数が 1~20 であるアシル基、 例えば、 アセチル、 プロピオニル、 ブチリル、 オクタノイル、 ヘキサデカノイル、 アクリロイル、 メタクリロイル、 クロトノイル、 ベンゾイル、 ナフトイル、 ニコチノイル等)、 アシルオキシ基 (アルキルカルボニルオキシ基、 アルケニルカルボニルオキシ基、 アルキニルカルボニルオキシ基、 アリールカルボニルオキシ基、 ヘテロ環カルボニルオキシ基を含み、 好ましくは炭素数が 1~20 であるアシルオキシ基、 例えば、 アセチルオキシ、 プロピオニルオキシ、 ブチリルオキシ、 オクタノイルオキシ、 ヘキサデカノイルオキシ、 アクリロイルオキシ、 メタクリロイルオキシ、 クロトノイルオキシ、 ベンゾイルオキシ、 ナフトイルオキシ、 ニコチノイルオキシ等)、

アリーロイルオキシ基（好ましくは炭素数が7～23であるアリーロイルオキシ基、例えば、ベンゾイルオキシ等）、カルバモイル基（好ましくは炭素数が1～20であるカルバモイル基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数が1～20であるアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数が1～20であるアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等）、アリールチオ基（好ましくは炭素数が6～26であるアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等）、ヘテロ環チオ基（上記ヘテロ環基に-S-基が結合した基）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数が1～20であるアルキルスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル等）、アリールスルホニル基（好ましくは炭素数が6～22であるアリールスルホニル基、例えば、ベンゼンスルホニル等）、アルキルシリル基（好ましくは炭素数が1～20であるアルキルシリル基、例えば、モノメチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル等）、アリールシリル基（好ましくは炭素数が6～42であるアリールシリル基、例えば、トリフェニルシリル等）、ホスホリル基（好ましくは炭素数が0～20であるリン酸基、例えば、 $-OP(=O)(R^P)_2$ ）、ホスホニル基（好ましくは炭素数が0～20であるホスホニル基、例えば、 $-P(=O)(R^P)_2$ ）、ホスフィニル基（好ましくは炭素数が0～20であるホスフィニル基、例えば、 $-P(R^P)_2$ ）、スルホ基（スルホン酸基）、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルファニル基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）が挙げられる。R^Pは、水素原子又は置換基（好ましくは置換基Tから選択される基）である。

また、これらの置換基Tで挙げた各基は、上記置換基Tを置換基として更に有していてもよい。

[0070] 上記ポリマーの製造方法は、上記式(1)で表される構造単位を与えるモ

ノマー、及び上記式 (II) で表される構造単位を与えるモノマーと、必要に応じて他のモノマーを、常法により重縮合させるなどして得ることができる。

[0071] 上記ポリマーの製造方法は特に制限されない。一例として、界面重合法、溶液重合法などが挙げられ、界面重合法が好ましい。界面重合法とは、水と相溶しない有機溶剤に溶解させた二価カルボン酸ハライドと、アルカリ水溶液に溶解させた二価フェノールとを混合することによってポリエステルを得る重合方法である。界面重合法に関する文献として、W. M. EARECKSON, J. P. Poly. Sci., XL399, 1959年と、特公昭40-1959号公報などが挙げられる。界面重合法は溶液重合法と比較すると、反応が速いため、酸ハライドの加水分解を抑えることができ、結果として高分子量の樹脂を得ることができる。

より詳細には、水相として、二価フェノールのアルカリ水溶液を調製し、続いて、重合触媒を添加する。一方、有機相として、水と相溶せずポリマーを溶解する溶媒に二価カルボン酸のハライドを溶解させ、この溶液を先のアルカリ溶液に混合した後、好ましくは50℃以下の温度で1～8時間攪拌しながら重合反応をおこなうことによって所望のポリマー溶液を得ることができる。有機相に対し、二価カルボン酸ハライドの全てが溶解しなくてもよい。

[0072] 本発明のポリマーの製造方法において、以下の手法Aを用いてもよい。特に、二価カルボン酸ハライドが有機層の溶媒へ溶解しない、あるいは、溶解性が低い場合に有効な手法である。

<手法A>

水相として、二価フェノールのアルカリ水溶液を調製し、続いて、重合触媒を添加する。この際、二価フェノールのアルカリ水溶液において、二価フェノール、あるいは、そのフェノキサイドが完全に溶解していなくてもよい。

さらに、有機相として、水と相溶せずポリマーを溶解する有機溶媒のみを

、上記アルカリ溶液に混合し、攪拌により懸濁させる。

そこへ、粉体等の固体状4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドを添加し、重合反応を行う。この手法には3つの利点がある。

1点目は、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドをあらかじめ溶液、又は溶媒懸濁液としないため、二価フェノールのアルカリ水溶液と混合するまでの間の加水分解を抑制できる点である。2点目は、溶媒懸濁液を扱わないため、アルカリ水溶液と混合するために溶媒懸濁液を移液する、煩雑な操作を避けられる点である。4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドを溶媒懸濁液として扱うことを避けるため、大量の溶媒で希釈して溶液とすることが考えられる。これに対し、固体状4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドを添加する手法Aでは、3つ目の利点として、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリド自体を完全に溶解させる必要が無いため、有機溶媒の使用量を低減でき、その結果、製造効率を高め、有機溶媒を節約できる点が挙げられる。

また、重合触媒は、あらかじめ水層に加えても、有機層に加えてもよい。

二価フェノール水溶液を調製する際に用いられるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどが挙げられる。アルカリの使用量としては、一般に二価フェノールのモル数の2~5倍、すなわち、水酸基に対して1~2.5当量である。

[0073] 本発明のポリマーの製造方法において、以下の手法Bを用いてもよい。

<手法B>

有機層として、水と相溶せずポリマーを溶解する有機溶媒と4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドを混合し、攪拌して懸濁液を得る。一方、別の容器にて、水相として、二価フェノールのアルカリ水溶液を調製し、続いて、重合触媒を添加する。得られた水層を上記懸濁液へ加え、重合反応を行う。

上記手法Bにより、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドをあらかじめ有機溶媒懸濁液とすることで、重合工程の再現性を高められることがあ

る。また、逆の手順である、二価フェノールのアルカリ水溶液に対し、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドの溶媒懸濁液を加える場合と比較して、上記手法Bは、溶媒懸濁液の移液工程を含まないため、操作の煩雑さが低減され、移液工程における4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドの加水分解の懸念も少なくなる。

[0074] 本発明の製造方法において、以下の手法Cを用いてもよい。

<手法C>

前述した一般的な界面重合法の手法として、上記されるように、水相として、二価フェノールのアルカリ水溶液を調製し、続いて、重合触媒を添加する。一方、有機相として、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドの溶液、又は溶媒懸濁液を調製し、先のアルカリ溶液に添加し、重合反応を行う。

[0075] 界面重合において、ポリマーの分子量を制御する観点で、重合時に末端封止剤を用いてもよい。また、ポリマーの特性を制御する観点でも、上記ポリマーの末端は、一価フェノール、一価酸クロリド、一価アルコール、一価カルボン酸などで封止されていることが好ましい。そのような末端封止剤として用いられる一価フェノールとしては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-*t e r t*-ブチルフェノール、*o*-フェニルフェノール、*m*-フェニルフェノール、*p*-フェニルフェノール、*o*-メトキシフェノール、*m*-メトキシフェノール、*p*-メトキシフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2-フェニル-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「*p*-(α -クミル)フェノール」と記すことがある。)、2-フェニル-2-(2-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-フェニル-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。末端封止剤として用いられる一価酸クロリドとしては、ベンゾイルクロリド、メタンスルホニルクロリド、クロロ炭酸フェ

ニルエステル、アセチルクロリド、ラウロイルクロリドなどが挙げられる。末端封止剤として用いられる一価アルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、2-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどが挙げられる。末端封止剤として用いられる一価カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、トルイル酸、フェニル酢酸、*p*-*tert*-ブチル安息香酸、*p*-メトキシフェニル酢酸などが挙げられる。

中でも、一価フェノール又は一価酸クロリドで末端を封止されることが好ましく、*p*-*tert*-ブチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール、ベンゾイルクロリド、又はアセチルクロリドで封止されることがより好ましい。

[0076] 界面重合の重合触媒としては、トリブチルベンジルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリエチルベンジルアンモニウムハライドなどの第四級アンモニウム塩、及び、トリブチルベンジルホスホニウムハライド、テトラブチルホスホニウムハライド、トリメチルベンジルホスホニウムハライド、トリエチルベンジルホスホニウムハライドなどの第四級ホスホニウム塩が挙げられる。中でも、重合を促進しやすい点で、トリブチルベンジルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド、トリブチルベンジルホスホニウムハライド、及びテトラブチルホスホニウムハライドから選ばれるものが好ましい。

[0077] 界面重合における有機相の溶媒としては、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、*p*-ジクロロベンゼンなどの塩素系溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレン、アニソールなどの芳香族系炭化水素を用いる

ことができ、また、テトラヒドロフランなどを用いることもできる。中でも、ジクロロメタン、*o*-ジクロロベンゼンが有機層の有機溶媒として好ましい。

二価カルボン酸ハライドが有機層の有機溶媒へ溶解しない、あるいは、溶解性が低い場合には、他の有機溶媒を用いることもできる。有機層の有機溶媒は、水に溶解しないものが好ましいが、二価カルボン酸ハライドの有機層への溶解性を改善する目的、又は重合反応の効率を高め、二価カルボン酸ハライドの加水分解を抑制し、所望の分子量のポリマーを得る目的で、有機層の一部、又は全てを、水への溶解性も有する有機溶媒に置き換えることもできる。

二価カルボン酸ハライドの有機層への溶解性を改善するのに効果的な有機溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc)、*N*-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソランが挙げられる。

有機層の有機溶媒に対するポリマー濃度は高い方が生産性の観点で好ましい。有機層の液量に対するポリマー量は、2質量%以上であることが好ましく、6質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることが更に好ましい。また、水層、及び、有機層の総量に対するポリマー量は、1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることが更に好ましい。

[0078] 重合後に得られたポリマー溶液に酢酸を添加し、重合を終了したあと、ポリマー溶液を水で繰返し攪拌して洗浄し、ポリマー溶液に含まれるナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、塩化物イオン、及び重合触媒などのイオン性成分を除去する。洗浄に使用する水は、酸性であっても塩基性であってもよく、洗浄廃液水が中性になるまで繰返し洗浄する。

[0079] 得られたポリマー溶液を、貧溶媒に滴下することにより、固形分としてのポリマーが析出する。ポリマー溶液の固形分濃度は7質量%以下が好ましい

。また、貧溶媒の体積はポリマー溶液の体積の3倍以上が好ましい。貧溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、アセトニトリル、ヘキサンなどが挙げられる。

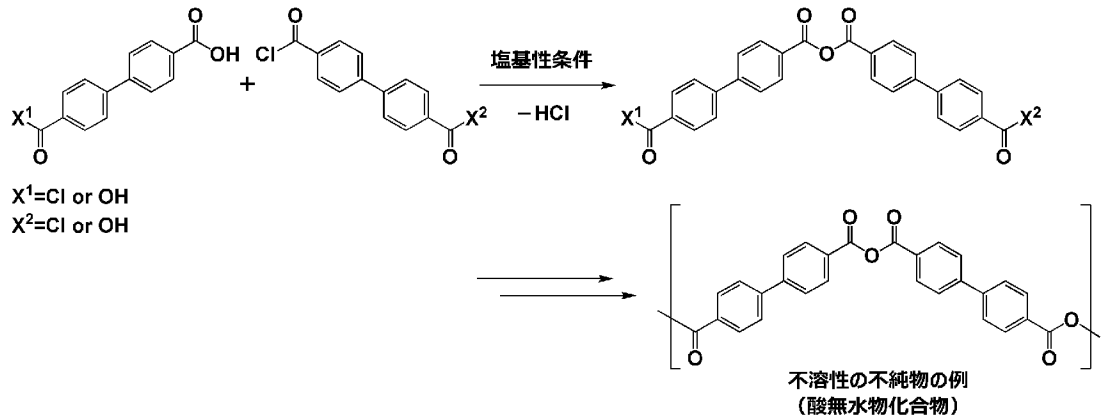
[0080] ポリマー溶液を貧溶媒へ添加することにより、ポリマーに含有される残存モノマーと、アルカリ、及び重合触媒由来の不純物を低減させることができる。残存モノマー及び不純物の含有量を低減するためには、特に、貧溶媒へ析出処理をした後の貧溶媒への浸漬時間を1分以上とすることが好ましい。また、重合触媒として、重合活性の比較的低いトリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリエチルベンジルアンモニウムハライドなどを用いたときは、浸漬時間を3分以上とすることが好ましい。3分未満で取り出したときは、ポリマーからの残存モノマー及び不純物の除去が不十分である場合がある。残存モノマー及び不純物を減少させるためには、得られたポリマーを再び溶媒に溶解し、貧溶媒へ添加して析出を行う上記操作を繰り返してもよい。

[0081] 上記ポリマーを製造した際に、テトラヒドロフラン又はジクロロメタンに対し、不溶性の不純物が生成することがある。この一因は、上記式(II)で表される構造単位の導入にあたって、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドを使用していることに由来すると考えられる。すなわち、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリド中に含まれ得る不純物である4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、又は4-(4-カルボキシフェニル)-安息香酸クロリドが、上記ポリマーの製造工程に持ち込まれた際に、下記スキームで示されるように、不溶性の不純物として酸無水物化合物を形成するためと考えられる。

また、製造工程の重合反応中に、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、又は4-(4-カルボキシフェニル)-安息香酸クロリドが生成し、その後、下記スキームで示されるように、酸無水物化合物を形成する場合も考えられる。

[0082]

[化29]



[0083] 本発明のポリマー又はコーティング膜の用途によっては、本発明のポリマー又はコーティング膜がこのような不溶性の不純物を含まないことが好ましい。不溶性の不純物を含まないポリマーを得る方法としては、例えば、ポリマーと不溶性の不純物の双方を含む溶液に対し、各種吸着剤で処理して不溶性の不純物を除去する方法が挙げられる。

また、不溶性の不純物の発生自体を抑制する目的で、不純物として4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、又は4-(4-カルボキシフェニル)-安息香酸クロリドの含有量が少ない4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドを用いることが好ましい。4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリド中、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4-(4-カルボキシフェニル)-安息香酸クロリドの含有量はそれぞれ、5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下が更に好ましい。

[0084] 本発明のコーティング用樹脂組成物は、上記ポリマーに加え、通常は溶媒を含有する。上記のようにして得られたポリマーは、汎用溶媒、又はそれらの混合溶媒に対して高い溶解性を有している。すなわち、単独、あるいは、混合で用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、o-, m-ジクロロベンゼンなどの塩素系溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N, N-ジメチルアセトアミド

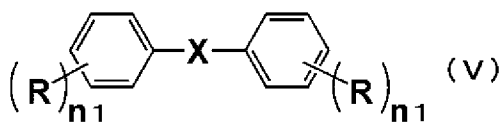
(DMAc)、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

[0085] 本発明のコーティング用樹脂組成物は、得られる本発明のコーティング膜に所望の機能性を付与するために、機能性材料を含むことも好ましい。本発明のコーティング膜に付与される機能は特定の機能に限定されない。例えば、本発明のコーティング用樹脂組成物ないしコーティング膜において、ポリマーと機能性材料の各含有量の質量比を、90:10~50:50とでき、80:20~50:50とすることも好ましい。

上記機能性材料は特に限定されず、上記ポリマーとの相溶性や相互作用性をより高める観点から、ベンゼン環を含む含芳香族環化合物が好ましい。このベンゼン環を含む含芳香族環化合物は、ベンゼン環を2~15個有することが好ましく、3~12個有することがより好ましく、4~10個有することが更に好ましい。また、このベンゼン環を含む含芳香族環化合物は、分子量が200~2000が好ましく、250~1500がより好ましく、300~1000が更に好ましい。

上記のベンゼン環を含む含芳香族環化合物は、下記式(V)で表される化合物が好ましい。

[0086] [化30]



[0087] 式中、Xは酸素原子、硫黄原子、置換基を有してよい炭化水素基、又は置換基を有してよいイミノ基を示す。n1は0~4の整数を示す。Rは一価の有機基又は水酸基を示す。

Xとして採り得る置換基を有してよい炭化水素基としては、炭素数が6~35の、芳香族環を含む炭化水素基が好ましく、炭素数が6~25の、芳香族環を含む炭化水素基がより好ましい。好ましいn1は0~2の整数であり、より好ましいn1は0又は1である。Rとして採り得る好ましい一価の有機基は直鎖アルキル基である。

[0088] 上記式(V)で表される芳香族化合物が複数のベンゼン環を含むこと、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含むこと、上記式(V)で表される芳香族化合物中のベンゼン環の質量比が大きく剛直であることによつて、上記ポリマーと機能性材料の相溶性や相互作用が高まり、得られるコーティング膜の機械特性をより向上させることができる。また、コーティング膜の緻密化を生じ、コーティング膜の透湿度を抑える効果も期待される。

[0089] 上記式(V)で表される芳香族化合物の分子量は200~2000が好ましく、250~1500がより好ましく、300~1000が更に好ましい。

上記式(V)中のベンゼン環の数は2~15が好ましく、3~12がより好ましく、4~10が更に好ましい。

上記式(V)で表される芳香族化合物は、酸素原子及び窒素原子の少なくとも一方を有することが好ましい。

[0090] [ポリマーの製造方法]

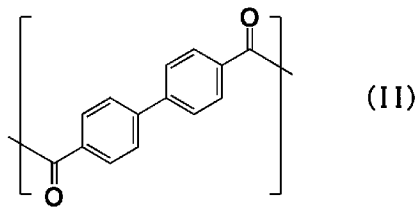
本発明のポリマーの製造方法の好ましい実施形態について説明する。

二価カルボン酸ハライドと二価フェノールの界面重合において、上記される通り、一般には、二価カルボン酸ハライドの加水分解を防ぐ観点、又は重合反応の再現性の観点から、二価カルボン酸ハライドは、有機溶媒と混合してなる溶液又はスラリーとして、二価フェノールのアルカリ水溶液に加えることが好ましいと考えられていた。一方、本発明者らが鋭意検討した結果、二価フェノールのアルカリ水溶液、重合触媒、及び有機層の有機溶媒を含む混合物へ、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドの粉体等の固体を直接加えた場合にも、所望の分子量のポリマーが、効率よく得られることがわかってきた。

[0091] 本発明のポリマーの製造方法は、下記式(II)で表される構造単位を有するポリマーの製造方法(以下、「本発明の製造方法」ともいう。)として好適であり、二価フェノールのアルカリ水溶液と有機溶媒を含む混合物と、固体の4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドとを混合する工程を含む。本

発明の製造方法は、より好ましくは、二価フェノールのアルカリ水溶液と有機溶媒を含む混合物を攪拌しているところへ、固体の4,4'-ビフェニルジカルボニルクロリドを添加する工程を含む。本発明において「固体の4,4'-ビフェニルジカルボニルクロリド」とは、有機溶媒と混合された状態（溶液又はスラリー）ではなく、固体状の4,4'-ビフェニルジカルボニルクロリドそのものを意味する。

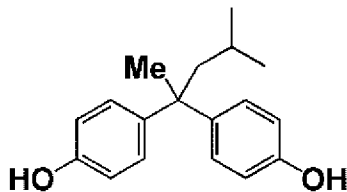
[0092] [化31]



[0093] 本発明の製造方法は、例えば、上述した手法Aで行うことができる。手法Aの利点については上述した通りである。

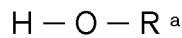
[0094] 本発明の製造方法（手法A）において、得られるポリマーの特性を高める観点から、二価フェノール成分として、上記式（I）で表される構造単位を与える、下記式で表される化合物を用いることが好ましい。

[0095] [化32]



[0096] 製造時の作業性の観点から、固体の4,4'-ビフェニルジカルボニルクロリドは有機溶媒を含まないことが好ましい。4,4'-ビフェニルジカルボニルクロリドが有機溶媒を含み得る場合に、固体の4,4'-ビフェニルジカルボニルクロリドと有機溶媒の総量に対する有機溶媒の含有量は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下が更に好ましい。

[0097] 本発明の製造方法の界面重合において、得られるポリマーの特性を高め、更に、重合時の分子量を制御する観点から、二価フェノールと共に、下記式で表される化合物を用いることが好ましい。



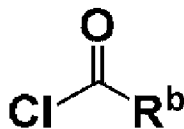
式中、 R^a は上記式 (III-A) における R^a と同じ一価の有機基であり、好ましい形態も同じである。

上記 $\text{H}-\text{O}-\text{R}^a$ で表される化合物として、上記ポリマーの製造方法で使用される一価フェノール又は一価アルコールが挙げられる。

本発明の製造方法で得られるポリマーの全ての末端構造中、上記 $\text{H}-\text{O}-\text{R}^a$ で表される化合物に由来する末端構造の合計が占める割合は、好ましくは、上記ポリマーの全ての末端構造中、上記式 (III-A) で表される化合物に由来する末端構造の合計が占める割合と同じである。

[0098] さらに、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドと共に、下記式で表される化合物を用いることも好ましい。

[0099] [化33]



[0100] 式中、 R^b は上記式 (III-B) における R^b と同じ一価の有機基であり、好ましい形態も同じである。

上記式で表される化合物として、上記ポリマーの製造方法で使用される一価酸クロリドが挙げられる。

本発明の製造方法において、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドと共に、上記ポリマーの製造方法で使用される一価カルボン酸を使用してもよい。

本発明の製造方法で得られるポリマーの全ての末端構造中、上記化合物に由来する末端構造の合計が占める割合は、好ましくは上記ポリマーの全ての末端構造中、上記式 (III-B) で表される化合物に由来する末端構造の合計

が占める割合と同じである。

[0101] 本発明の製造方法において、上記ポリマーの製造方法で使用される上記式 (I-A)、(I-B)、(IV)、(I-C)、及び上記ジカルボン酸単位由来の構造単位の少なくとも1つを与えるモノマーが使用されてもよい。本発明の製造方法で得られるポリマー中の上記式 (II)、(I)、(I-A)、(I-B)、(IV)、(I-C)、及び上記ジカルボン酸単位由来の構造単位の含有量は、好ましくは上記ポリマー中のこれらの構造単位の含有量と同じである。また、本発明の製造方法で得られるポリマーの重量平均分子量も、好ましくは上記ポリマーの重量平均分子量と同じである。

さらに、本発明の製造方法で使用される重合触媒、及び有機溶媒は、上記ポリマーの製造方法で使用される重合触媒、及び有機溶媒と同じであり、好ましい重合触媒、及び有機溶媒も同じである。

[0102] 4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドの溶媒溶解性が低いにも関わらず、所望のポリマー溶液が得られる理由は、添加した固体の4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドのうち、有機層に溶解した成分から徐々に消費され、やがて4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドの一部、又は全部が溶解し、重合反応するためと考えられる。また、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドの固体を添加しているにもかかわらず、加水分解の影響をほとんど受けず、所望のポリマーが得られる理由については、二価フェノールのフェノキサイドと4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドの反応が非常に速いため、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドの固体表面が直接アルカリ水溶液に接する場合においても、望ましい重合反応が優勢になるためと考えられる。4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドの加水分解を更に抑制する観点から、二価フェノールのアルカリ水溶液を調製する際に、アルカリの使用量を抑えることが好ましい。

[0103] 本発明の製造方法において、上記ポリマーの製造方法における後処理が行われてもよい。

[0104] [コーティング膜]

本発明のコーティング膜は、本発明のポリマーから構成されてもよく、本発明のポリマーに加え、他の成分を含有してもよい。他の成分としては、例えば、上述の機能性材料が挙げられる。本発明のコーティング膜は、その形成時には製膜性に優れ、また、コーティング膜それ自体は耐熱性に優れ、耐摩耗性にも優れる。

機能性材料と複合したコーティング膜の例としては、例えば、特開2016-69468号公報に記載されるような、低透湿性フィルムが挙げられる。すなわち、機能性材料としてフェノール化合物をポリマーに添加することで、ポリマーと機能性材料とは高い相溶性を示し、透湿性を効果的に抑えることができる。

また、機能性材料を含む複合コーティング膜の他の例としては、電子写真感光体の電荷輸送層が挙げられる。すなわち、上記電荷輸送層は、バインダーとしての上記ポリマーと電荷輸送材とを含んでなり、バインダーには、電荷輸送材との間に高い相溶性が求められる。本発明のコーティング膜を、上記ポリマーと電荷輸送材である芳香族化合物とを含んでなる電荷輸送層として用いることにより、耐摩耗性に優れた電荷輸送層とすることができる。

本発明のコーティング膜は、例えば、金属線被覆膜、表示装置用偏光板保護フィルム等としても好ましく適用することができる。

[0105] 本発明のコーティング膜は、その上に他の層を配した状態で使用することもできる。例えば、本発明のコーティング膜に接して保護層を形成することで、更に耐久性を高めることができる。

[0106] 本発明のコーティング膜の形成方法は、上記ポリマーを含有する膜を形成できれば特に制限されない。例えば、本発明のコーティング用樹脂組成物を基材上に塗布し、塗膜を乾燥させることにより形成することができる。塗布方法及び乾燥方法それ自体は、塗工液の塗布、乾燥において通常採用され得る方法を適宜に適用することができる。基材は特に制限されず、コーティングを施したい面を有する材料、部材等を広く適用することができる。

実施例

[0107] 以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。下記に示す構造式において、Meはメチル基を示す。

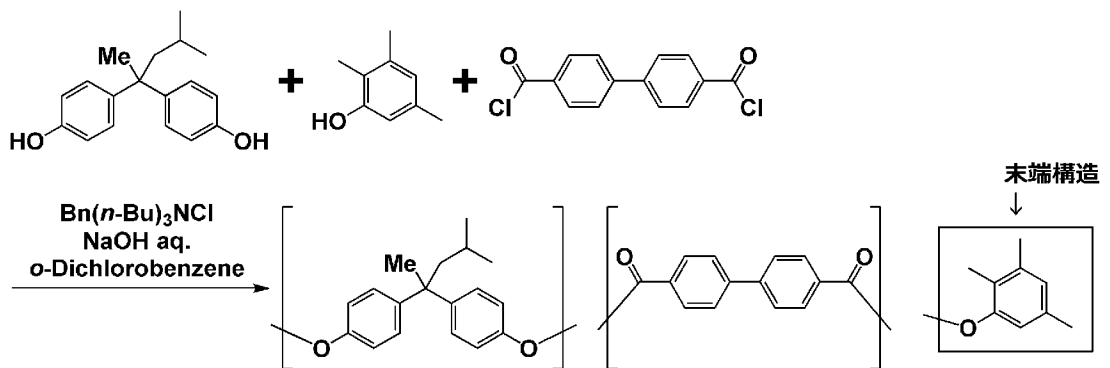
[0108] [コーティング膜用組成物を構成するポリマーの調製]

<実施例1>

ーポリマー(1)の調製ー

下記スキームに従って、ポリマー(1)を調製した。

[0109] [化34]



[0110] 攪拌装置を備えた反応容器中に、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ー4-メチルペンタン(本州化学工業製)11.4493g、2,3,5-トリメチルフェノール(東京化成工業製)0.1750g、ヒドロサルファイトナトリウム(富士フィルム和光純薬製)0.0572g、水230mLを加え、懸濁液とした。この懸濁液に、攪拌下、温度を室温(20℃)で、水酸化ナトリウム(富士フィルム和光純薬製)4.8378g、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド(富士フィルム和光純薬製)0.1981g、水150mLを加え、窒素雰囲気下で30分攪拌して固形物が概ね溶解した溶液とした(若干濁りがあった)。この水溶液にo-ジクロロベンゼン(富士フィルム和光純薬製)210mLを加え、窒素雰囲気下で30分攪拌した後に、4,4'-ビフェニルジカルボニルクロリド(東京化成工業製)12.0000gを粉体のまま添加した。添加終了後、温度を室温(20℃)、窒素雰囲気下で4時間攪拌して反応を進行させた。重合後の溶液を300mLのo-ジクロロベンゼンで希釈し、水層を除去した。希酢酸溶液及

びイオン交換水で洗浄した後、メタノール（富士フィルム和光純薬製）に投入してポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾過し、50℃で乾燥させた。このポリマーをテトラヒドロフラン（富士フィルム和光純薬製）900 mLに再溶解させ、メタノールに投入してポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾過し、メタノールで洗浄後、50℃で乾燥させることで、白色のポリマー（1）17.8 gを得た。

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC、溶離液としてテトラヒドロフランを使用）によってポリスチレン換算の分子量として決定されたポリマー（1）の重量平均分子量（M_w）は120,000であった。

ポリマー（1）は、¹H NMRによる各構造体のユニットモル比の算出を元に、2,2-ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）-4-メチルペンタン由来のジオール構造単位56質量%、及び4,4'-ビフェニルジカルボニルクロリド由来のジカルボン酸構造単位43質量%、及び2,3,5-トリメチルフェノール由来の末端構造1質量%から構成されていると確認した。

上記は、4,4'-ビフェニルジカルボニルクロリドを粉体のまま添加しており、手法Aに該当する。

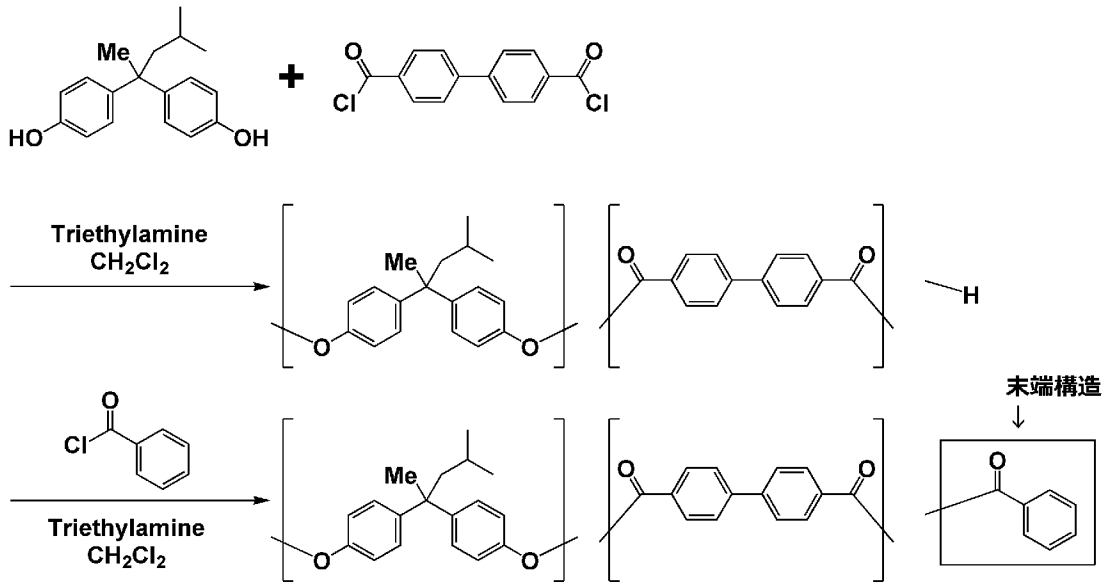
[0111] <実施例2>

—ポリマー（2）の調製—

下記スキームに従って、白色のポリマー（2）を調製した。

[0112]

[化35]



[0113] 攪拌装置を備えた反応容器中に、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) - 4-メチルペンタン(本州化学工業製) 43.0952 g、トリエチルアミン(富士フィルム和光純薬製) 33.0645 gに塩化メチレン(富士フィルム和光純薬製) 260 mLを加え、溶液とした。この溶液を攪拌下に、温度5°Cで、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリド(東京化成工業製) 45.0000 gを粉体のまま添加した。添加終了後、温度を30°Cまで上昇させ、窒素雰囲気下で4時間攪拌して反応を進行させた。重合後の溶液を3000 mLのテトラヒドフランで希釈し、メタノールに投入してポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾過し、メタノールで洗浄後、50°Cで乾燥させた。このポリマーをテトラヒドフラン3000 mLに再溶解させ、メタノールに投入してポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾過し、メタノールで洗浄後、50°Cで乾燥させることで、白色のポリマー68.9 gを得た。

上記は、界面重合法ではなく、溶液重合法である。したがって、手法A、手法B、及び手法Cのいずれにも該当しない。

攪拌装置を備えた反応容器中に、このポリマー10.0000 g、トリエチルアミン1.2941 gに塩化メチレン110 mLを加え、溶液とした。

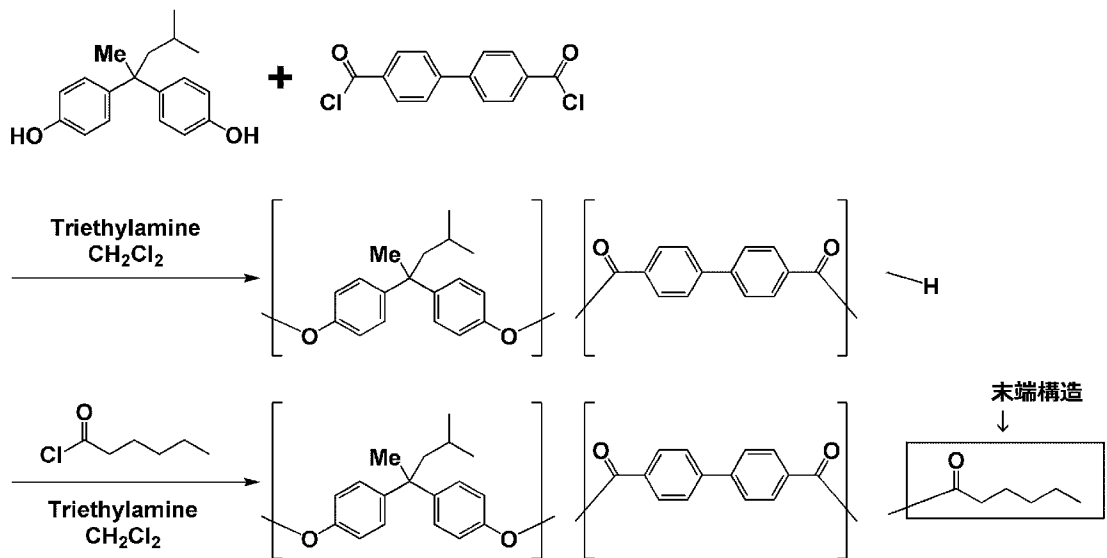
この溶液を攪拌下に、温度 5℃で、塩化ベンゾイル（富士フィルム和光純薬製）1.7121gを添加した。添加終了後、温度を30℃まで上昇させ、窒素雰囲気下で4時間攪拌して反応を進行させた。重合後の溶液を400mLのテトラヒドロフランで希釈し、メタノールに投入してポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾過し、メタノールで洗浄後、50℃で乾燥させた。このポリマーをテトラヒドロフラン400mLに再溶解させ、メタノールに投入してポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾過し、メタノールで洗浄後、50℃で乾燥させることで、白色のポリマー（2）8.7gを得た。実施例1と同様にして決定されたポリマー（1）の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表1に示す。

[0114] <実施例3>

—ポリマー（3）の調製—

下記スキームに従って、表1に示される構造単位から構成される白色のポリマー（3）を、実施例2に準じて調製した。

[0115] [化36]



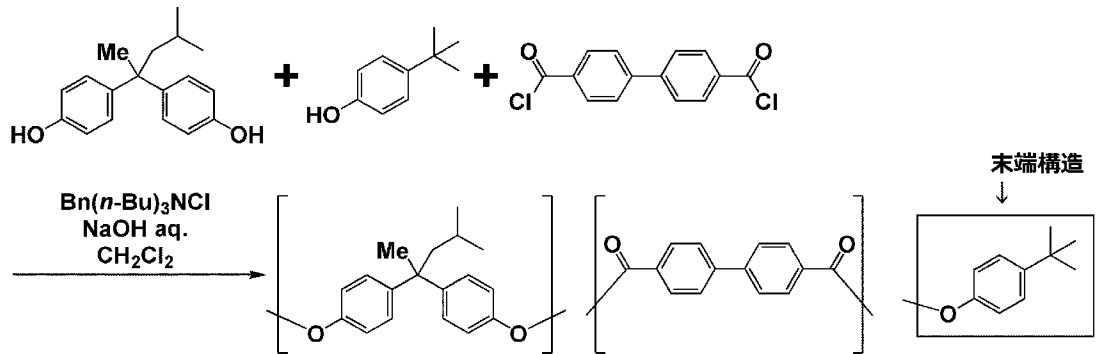
[0116] 実施例1と同様にして決定されたポリマー（3）の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表1に示す。

[0117] <実施例4>

—ポリマー（4）の調製—

下記スキームに従って、表 1 に示される構造単位から構成される白色のポリマー (4) を調製した。

[0118] [化37]



[0119] 攪拌装置を備えた反応容器中に、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -4-メチルペンタン (本州化学工業製) 11. 4493 g、p-t-ブチルフェノール (富士フィルム和光純薬製) 0. 1930 g、ヒドロサルファイトナトリウム (富士フィルム和光純薬製) 0. 0572 g、水 230 mL を加え、懸濁液とした。この懸濁液に、攪拌下、温度を室温 (20°C) で、水酸化ナトリウム (富士フィルム和光純薬製) 4. 8378 g、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド (富士フィルム和光純薬製) 0. 1981 g、水 150 mL を加え、窒素雰囲気下で 30 分攪拌して固形物が概ね溶解した溶液とした (若干濁りがあった)。この水溶液に、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリド (東京化成工業製) 12. 0000 g と塩化メチレン (富士フィルム和光純薬製) 210 mL の混合液 (実施例 4 ではスラリー状) を加えた。添加終了後、温度を室温 (20°C)、窒素雰囲気下で 4 時間攪拌して反応を進行させた。重合後の溶液を 300 mL の塩化メチレンで希釈し、水層を除去した。希酢酸溶液及びイオン交換水で洗浄した後、メタノール (富士フィルム和光純薬製) に投入してポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾過し、50°C で乾燥させた。このポリマーをテトラヒドロフラン (富士フィルム和光純薬製) 900 mL に再溶解させ、メタノールに投入してポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾過し、メタノールで洗浄後、50°C で乾燥させることで、白色のポリマー (4) 14. 0 g を得

た。実施例1と同様にして決定されたポリマー(4)の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表1に示す。

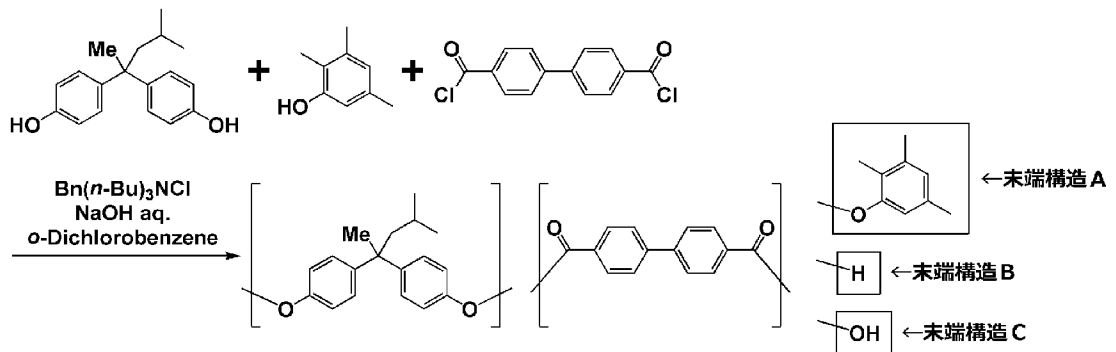
上記は、4,4'-ビフェニルジカルボニルクロリドを塩化メチレンとの混合液(スラリー状)として添加しているため、手法Cに該当する。スラリー状の混合液は4,4'-ビフェニルジカルボニルクロリドの沈殿を含んでおり、この混合液の添加において、4,4'-ビフェニルジカルボニルクロリドの全量を、沈殿まで残さずアルカリ溶液に加える工程は煩雑な操作となった。特に、ポリマーを1kgスケール又は1トンスケールで製造する際には、手法Aに対し、手法Cはより顕著に非効率になると考えられる。

[0120] <実施例5>

—ポリマー(5)の調製—

下記スキームに従って、表1に示される構造単位から構成される白色のポリマー(5)を調製した。

[0121] [化38]



[0122] 攪拌装置を備えた反応容器中に、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン34.3484g、2,3,5-トリメチルフェノール0.5270g、ヒドロサルファイトナトリウム0.1717g、水690mLを加え、懸濁液とした。この懸濁液に、攪拌下、室温(20℃)で、水酸化ナトリウム14.5000g、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド0.5955g、水460mLを加え、窒素雰囲気下で30分攪拌して固形物が概ね溶解した溶液とした(若干濁りがあった)。この水溶液にo-ジクロロベンゼン630mLを加え、窒素雰囲気下で30分攪拌した後

、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリド36.0000gを粉体のまま添加した。添加終了後、室温(20℃)、窒素雰囲気下で4時間攪拌して反応を進行させた。重合後の溶液を900mLのo-ジクロロベンゼンで希釈し、水層を除去した。希酢酸溶液及びイオン交換水で洗浄した後、メタノールに投入してポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾過し、50℃で乾燥させた。このポリマーをテトラヒドロフラン2700mLに再溶解させ、メタノールに投入してポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾過し、メタノールで洗浄後、50℃で乾燥させることで、白色のポリマー(5)55.3gを得た。

実施例1と同様にして決定されたポリマー(5)の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表1に示す。ポリマー(5)の末端構造は、2, 3, 5-トリメチルフェノール由来の末端構造Aが主であったが、一部、末端構造B、末端構造Cも¹H NMRにより確認された。¹H NMRより、末端構造A 100モル%に対し、末端構造B、末端構造Cは各々約2モル%と見積もった。

上記は、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドを粉体のまま添加しており、手法Aに該当する。

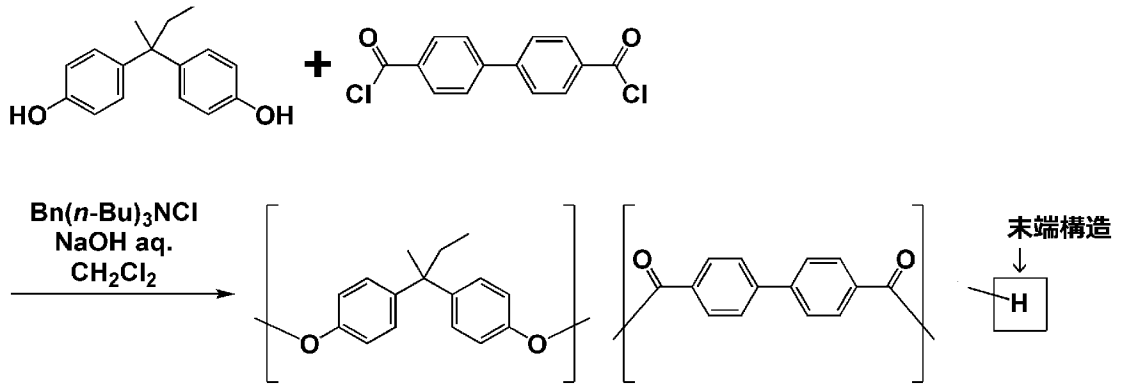
[0123] <比較例1>

ー比較ポリマー(1)の調製ー

下記スキームに従って、表2に示される構造単位から構成される白色の比較ポリマー(1)を、特許第6500996号公報のResin-2に相当するポリマーとして調製した。Resin-2の合成条件は開示されていないため、合成条件は実施例1に準じた。ただし、得られたポリマーはテトラヒドロフランへの十分な溶解性を有しておらず、そもそも評価サンプル作製のための製膜ができなかった。実施例1と同様にして決定された比較ポリマー(1)の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表2に示す。重量平均分子量は、テトラヒドロフランへの可溶成分に対して測定した。

[0124]

[化39]

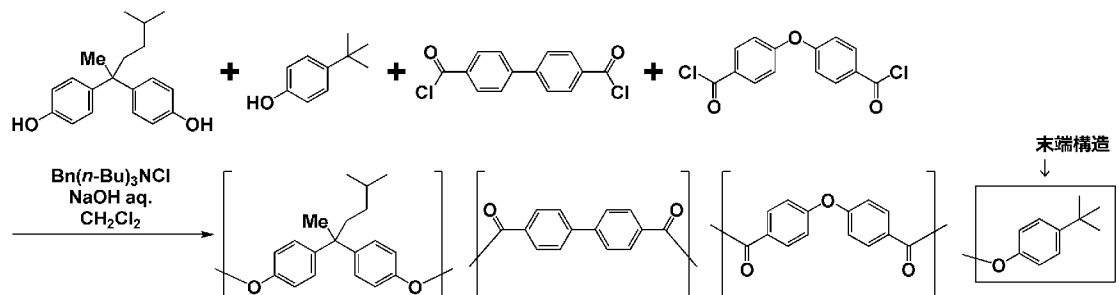


[0125] <比較例 2>

-比較ポリマー (2) の調製-

下記スキームに従って、表 2 に示される構造単位から構成される白色の比較ポリマー (2) を、特開 2017-215584 号公報の合成例 17 に準じて調製した。なお、特開 2017-215584 号公報の表 1 に記載された合成例 17 において、一般式 (1) で示される構造は、1-1 / 1-24 (90 / 10) とあるが、1-24 という具体構造は開示されていないため、1-1 / 1-4 (90 / 10) として調製した。実施例 1 と同様にして決定された比較ポリマー (2) の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表 2 に示す。

[0126] [化40]



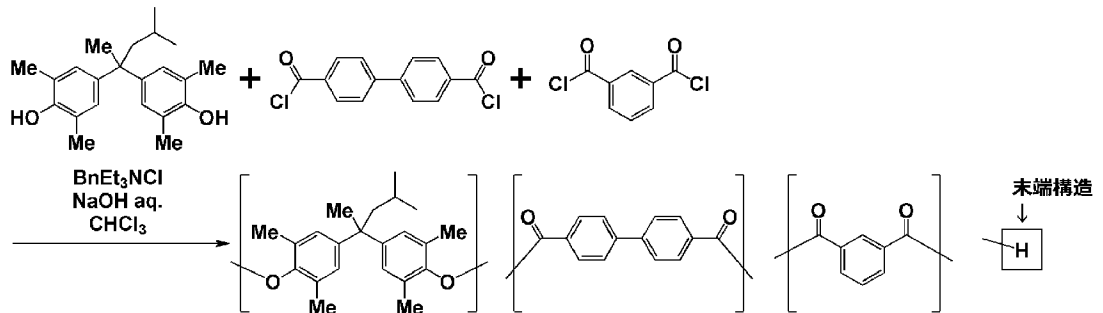
[0127] <比較例 3>

-比較ポリマー (3) の調製-

下記スキームに従って、表 2 に示される構造単位から構成される白色の比較ポリマー (3) を、特許第 4927690 号公報の実施例 3 に準じて調製

した。実施例 1 と同様にして決定された比較ポリマー (3) の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表 2 に示す。

[0128] [化41]

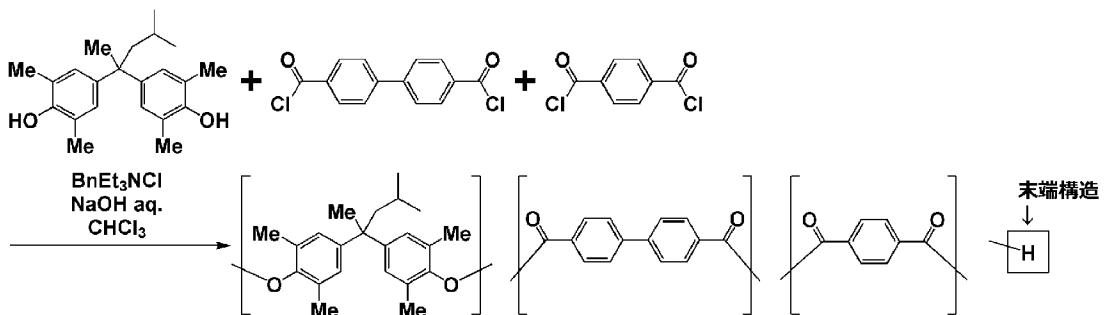


[0129] <比較例 4 >

—比較ポリマー (4) の調製—

下記スキームに従って、表 2 に示される構造単位から構成される白色の比較ポリマー (4) を、特許第 4 9 2 7 6 9 0 号公報の実施例 4 に準じて調製した。実施例 1 と同様にして決定された比較ポリマー (4) の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表 2 に示す。

[0130] [化42]

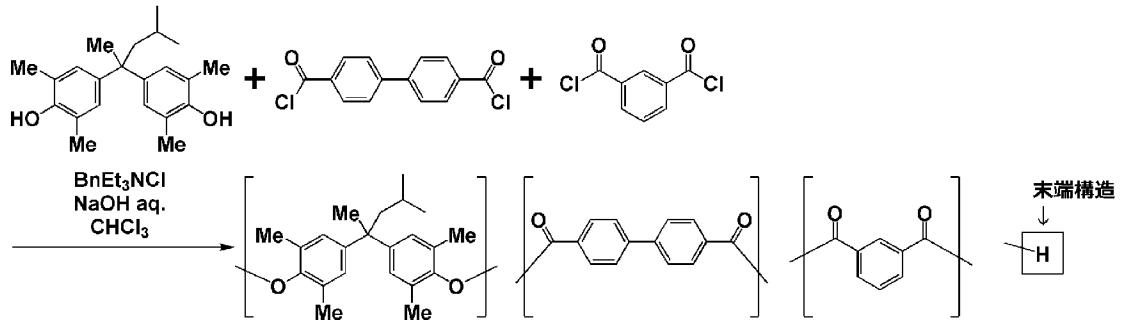


[0131] <比較例 5 >

—比較ポリマー (5) の調製—

下記スキームに従って、表 3 に示される構造単位から構成される白色の比較ポリマー (4) を、特許第 4 9 2 7 6 9 0 号公報の実施例 5 に準じて調製した。実施例 1 と同様にして決定された比較ポリマー (5) の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表 3 に示す。

[0132] [化43]

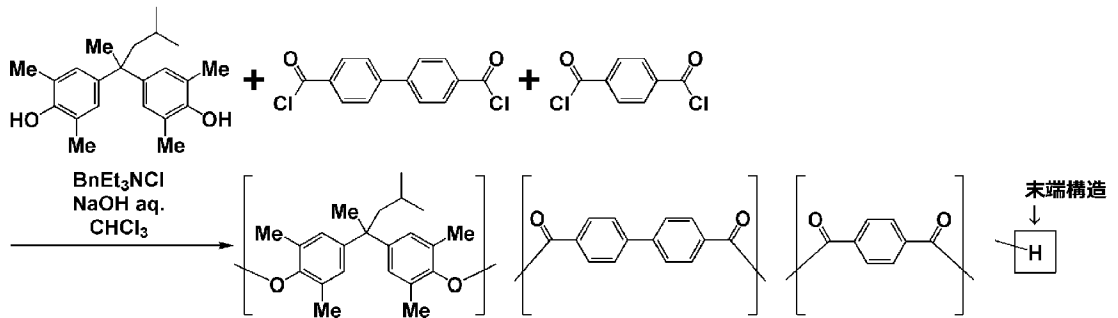


[0133] <比較例 6>

-比較ポリマー（6）の調製-

下記スキームに従って、表3に示される構造単位から構成される白色の比較ポリマー（6）を、特許第4927690号公報の実施例6に準じて調製した。実施例1と同様にして決定された比較ポリマー（6）の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表3に示す。

[0134] [化44]



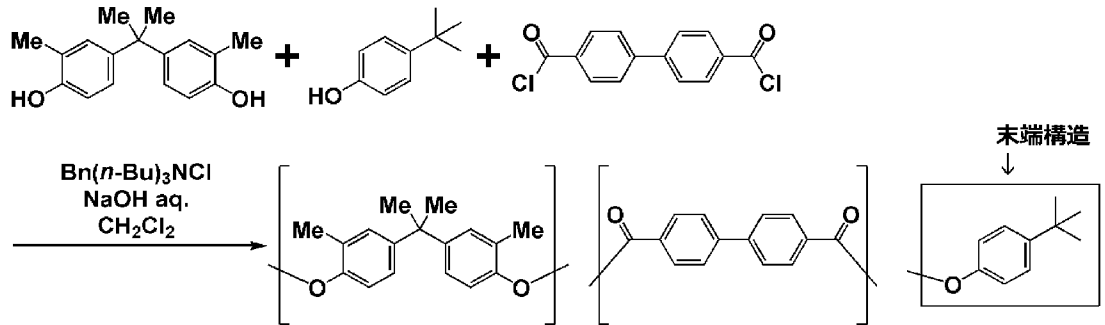
[0135] <比較例 7>

-比較ポリマー（7）の調製-

下記スキームに従って、表3に示される構造単位から構成される白色の比較ポリマー（7）を、特許第5117006号公報の実施例1に準じて調製した。実施例1と同様にして決定された比較ポリマー（7）の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表3に示す。

[0136]

[化45]

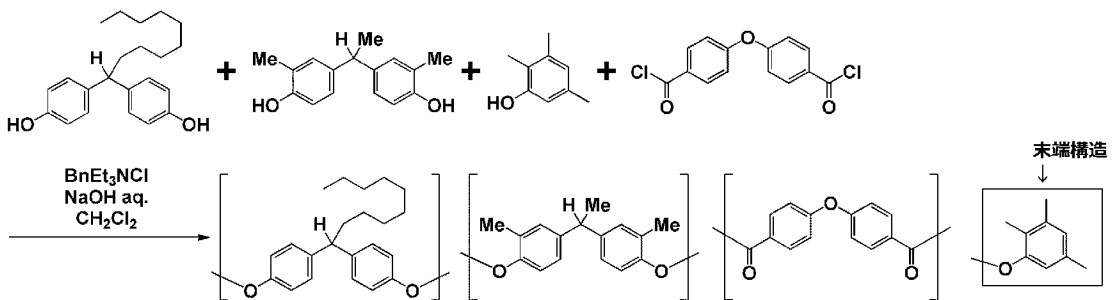


[0137] <比較例 8>

—比較ポリマー（8）の調製—

下記スキームに従って、表4に示される構造単位から構成される白色の比較ポリマー（8）を、特許第5481829号公報の製造例14に準じて調製した。実施例1と同様にして決定された比較ポリマー（8）の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表4に示す。

[0138] [化46]



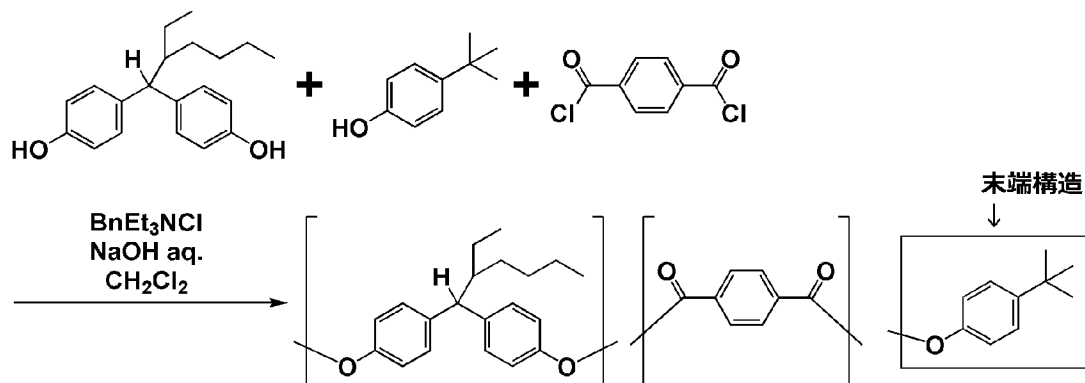
[0139] <比較例 9>

—比較ポリマー（9）の調製—

下記スキームに従って、表4に示される構造単位から構成される白色の比較ポリマー（9）を、特許第4246621号公報の製造例3に準じて調製した。実施例1と同様にして決定された比較ポリマー（9）の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表4に示す。

[0140]

[化47]

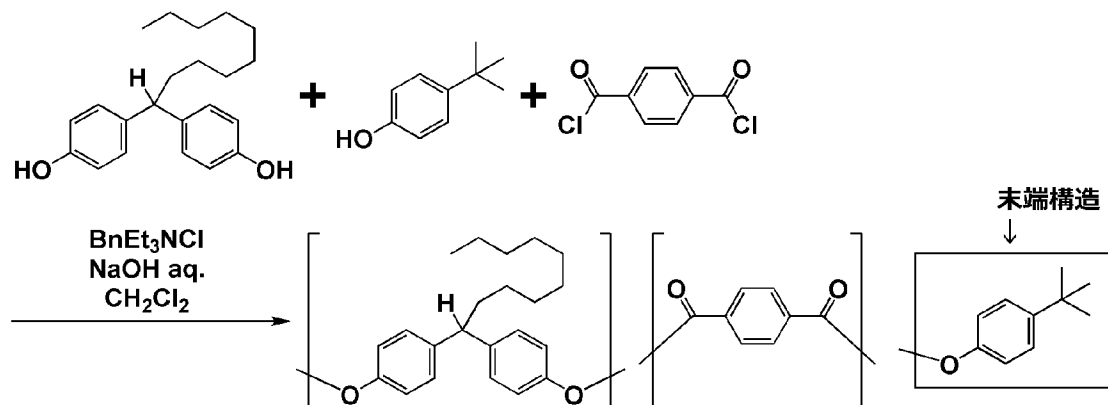


[0141] <比較例 10>

-比較ポリマー (10) の調製-

下記スキームに従って、表4に示される構造単位から構成される白色の比較ポリマー (10) を、特許第4246621号公報の比較製造例1に準じて調製した。実施例1と同様にして決定された比較ポリマー (10) の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表4に示す。

[0142] [化48]



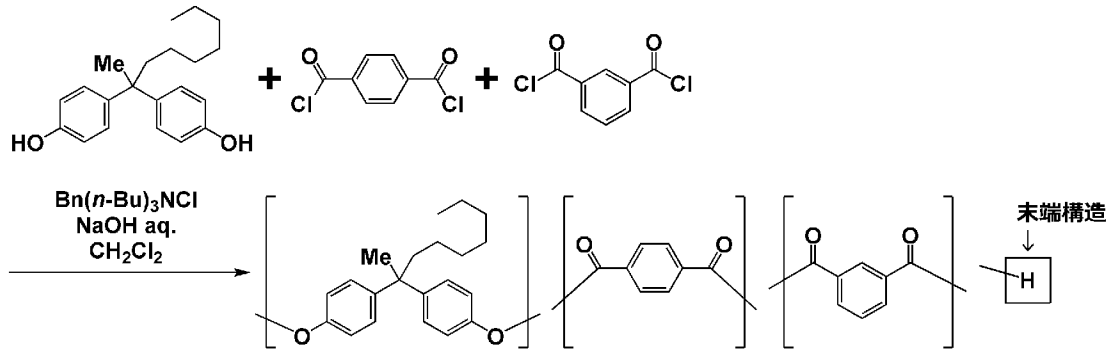
[0143] <比較例 11>

-比較ポリマー (11) の調製-

下記スキームに従って、表4に示される構造単位から構成される白色の比較ポリマー (11) を、特開2005-156605号公報の1-15の構造として調製した。1-15の合成条件は開示されていないため、合成条件

は実施例 1 に準じた。実施例 1 と同様にして決定された比較ポリマー (1 1) の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表 4 に示す。比較ポリマー (1 1) 中のテレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド由来の構造単位の割合 (モル比) は、1 : 1 であった。

[0144] [化49]

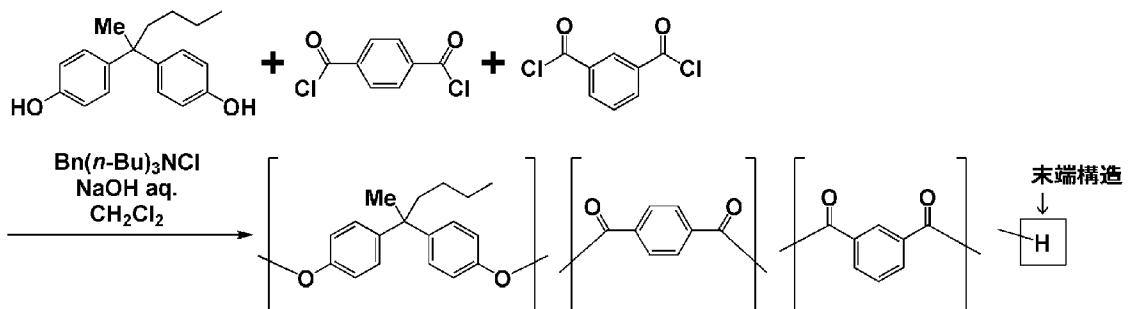


[0145] <比較例 1 2>

—比較ポリマー (1 2) の調製—

下記スキームに従って、表 4 に示される構造単位から構成される白色の比較ポリマー (1 2) を、特開 2005-156605 号公報の 1-14 の構造として調製した。1-14 の合成条件は開示されていないため、合成条件は実施例 1 に準じた。実施例 1 と同様にして決定された比較ポリマー (1 2) の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表 4 に示す。比較ポリマー (1 2) 中のテレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド由来の構造単位の割合 (モル比) は、1 : 1 であった。

[0146] [化50]

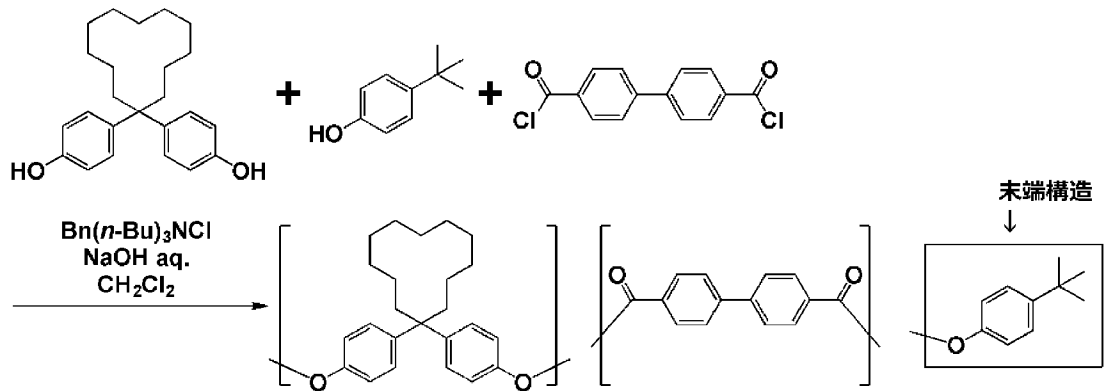


[0147] <比較例 1 3>

－比較ポリマー（13）の調製－

下記スキームに従って、表5に示される構造単位から構成される白色の比較ポリマー（13）を、特開2017-151425号公報の合成例12に準じて調製した。実施例1と同様にして決定された比較ポリマー（13）の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表5に示す。

[0148] [化51]

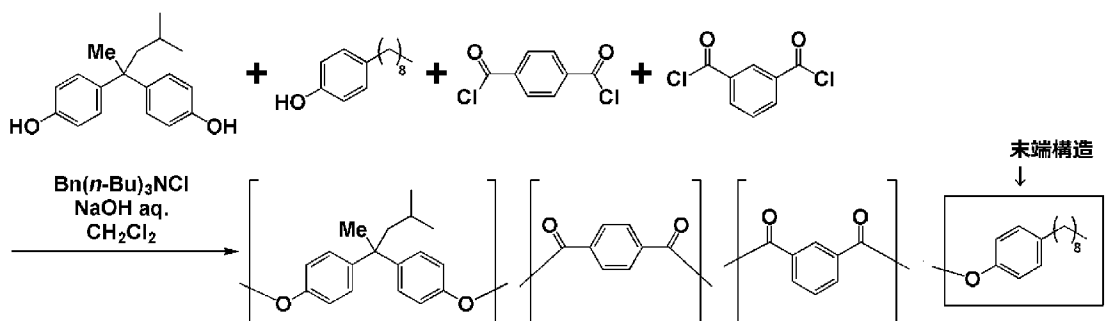


[0149] <比較例14>

－比較ポリマー（14）の調製－

下記スキームに従って、表5に示される構造単位から構成される白色の比較ポリマー（15）を、特許第6455025号公報の実施例5に準じて調製した。実施例1と同様にして決定された比較ポリマー（14）の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表5に示す。比較ポリマー（14）中のテレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド由来の構造単位の割合（モル比）は、1：1であった。

[0150] [化52]

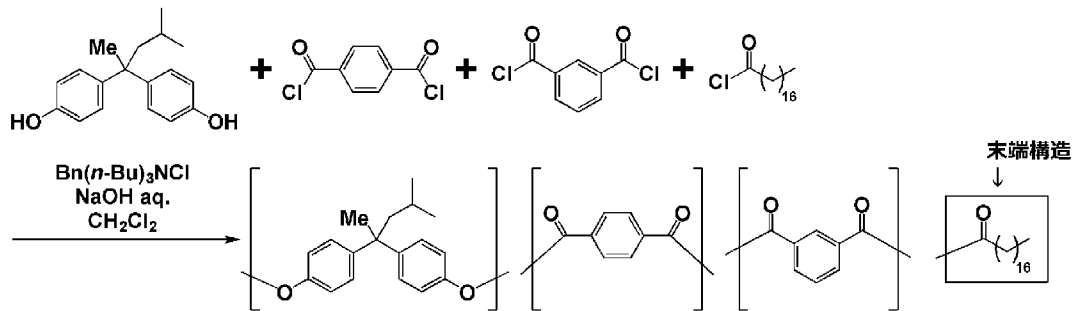


[0151] <比較例 1 5 >

ー比較ポリマー（15）の調製ー

下記スキームに従って、表5に示される構造単位から構成される白色の比較ポリマー（15）を、特許第6815025号公報の実施例5に準じて調製した。実施例1と同様にして決定された比較ポリマー（15）の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表5に示す。比較ポリマー（15）中のテレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド由来の構造単位の割合（モル比）は、1：1であった。

[0152] [化53]



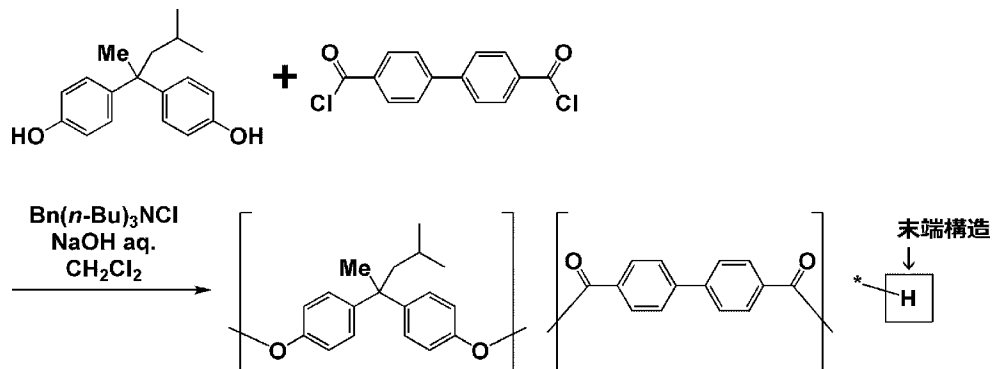
[0153] <比較例 1 6 >

ー比較ポリマー（16）の調製ー

下記スキームに従って、表6に示される構造単位から構成される白色の比較ポリマー（16）を、特許第6500996号公報のResin-11に相当するポリマーとして調製した。Resin-11の合成条件は開示されていないため、合成条件は実施例1に準じた。実施例1と同様にして決定された比較ポリマー（16）の重量平均分子量、算出された構造単位の含有量を表6に示す。

[0154]

[化54]



[0155] [評価サンプルの作製 (1)]

上記で調製したポリマー (1) ~ (5) 及び比較ポリマー (1) ~ (16) の各ポリマー 1.2 g、溶媒としてテトラヒドロフラン (富士フィルム和光純薬社製) 18 g を混合し、各ポリマーに対応する各塗布液を調製した。各塗布液をシャーレに滴下し、乾燥することで、各ポリマーに対応する膜厚 10 ~ 50 μm のキャスト膜を、コーティング膜として得た。このキャスト膜をシャーレから剥がし取り、評価サンプルとした。

[0156] <耐摩耗性試験 (1)>

評価サンプルの作製 (1) で作製した各キャスト膜を S-36 (テーバー社製) に貼り付け、耐摩耗性試験用の評価サンプルとした。

作製した各評価サンプルをロータリーアブレーションテスト (株式会社東洋精機製作所製) にセットし、摩耗輪 CS-10 (テーバー社製) を用い、荷重 500 g f かつ回転速度 60 rpm の条件で 2000 回転させ、摩耗評価試験を実施した。摩耗評価試験前後のサンプルの質量変化である摩耗減量 (mg / 2000 回転) を測定した。得られた摩耗減量に基づいて、各評価サンプルの耐摩耗性を下記基準に従って評価した。結果を表 1 ~ 5 に示す。なお、ポリマー (1) ~ (5) から形成された評価サンプルを、それぞれ実施例 1 ~ 5 の耐摩耗性試験 (1) 用評価サンプルとし、比較ポリマー (2) ~ (16) から形成された評価サンプルを、それぞれ比較例 2 ~ 16 の耐摩

耗性試験（１）用評価サンプルとする。

[0157] ー耐摩耗性の評価基準ー

A：摩耗減量が7 mg 未満

B：摩耗減量が7 mg 以上、8 mg 未満

C：摩耗減量が8 mg 以上、10 mg 未満

D：摩耗減量が10 mg 以上、13 mg 未満

E：摩耗減量が13 mg 以上

[0158] [評価サンプルの作製（２）]

上記で調製したポリマー（１）～（５）及び比較ポリマー（２）～（１６）の各ポリマー800 mg、含芳香族環化合物（機能性材料）として4,4'-（ α -メチルベンジリデン）ビスフェノール（東京化成工業社製）400 mg、溶媒としてテトラヒドロフラン（富士フィルム和光純薬製）18 gを混合し、各ポリマーに対応する各塗布液を調製した。各塗布液をシャーレに滴下し、各ポリマーに対応する膜厚10～50 μ mのキャスト膜を、コーティング膜として得た。このキャスト膜をシャーレから剥がし取り、評価サンプルとした。

[0159] <製膜性（相溶性）評価>

各ポリマーに、評価サンプルの作製（１）で作製した、機能性材料を含まないキャスト膜と、評価サンプルの作製（２）で作製した、機能性材料を含むキャスト膜について、膜の曇りを目視で観察した（例えば、ポリマー（１）を用いる場合について説明すると、ポリマー（１）を含み、機能性材料を含まないキャスト膜と、ポリマー（１）及び機能性材料を含むキャスト膜について、膜の曇り又はシワを目視で観察した）。これにより、各ポリマーと機能性材料との相溶性に基づく製膜性を評価した。結果を表1～6に示す。

[0160] ー製膜性の評価基準ー

OK：機能性材料を含むキャスト膜は、機能性材料を含まないキャスト膜と同程度の透明性を示した。

NG：機能性材料を含むキャスト膜は、機能性材料を含まないキャスト膜よ

り明らかに曇り又はシワがあった。

[0161] <耐熱性評価>

評価サンプルの作製（２）で作製した、機能性材料を含むキャスト膜を、 170°C に温度設定した送風定温恒温器に入れ、空気雰囲気下、15分間加熱処理した。その後、各キャスト膜の曇り、着色、又は機能性材料の泣き出しを目視で観察した。加熱前に比べて、加熱後に曇りが促進されるか否か、加熱前に比べて、加熱後に着色が促進されるか否か、又は機能性材料の泣き出しが見られるかを目視で評価した。結果を表1～5に示す。

－耐熱性の評価基準－

OK：加熱後に曇りが促進されず、かつ着色も促進されなかった。機能性材料の泣き出しも見られなかった。

NG：加熱後に曇りが明らかに促進されていた、着色が促進されていた、又は機能性材料の泣き出しが見られた。

[0162] <耐摩耗性試験（２）>

評価サンプルの作製（２）で作製した各キャスト膜をS-36（テーバー社製）に貼り付け、耐摩耗性試験用の評価サンプルとした。

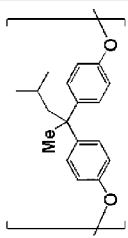
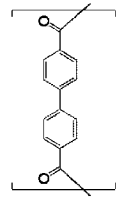
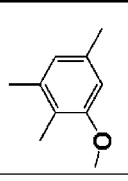
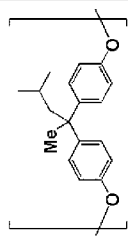
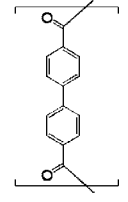
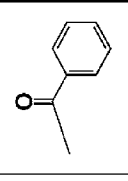
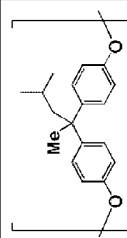
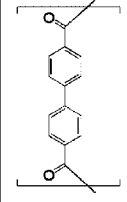
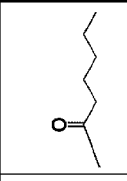
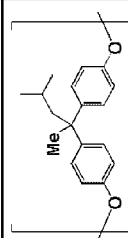
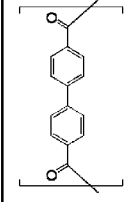
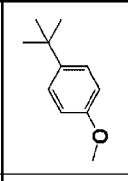
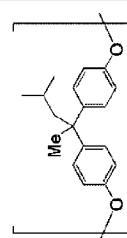
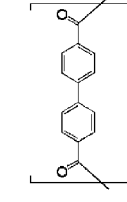
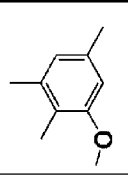
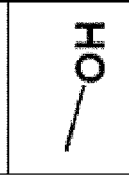
作製した各評価サンプルをロータリーアブレーションテスト（株式会社東洋精機製作所製）にセットし、摩耗輪CS-10（テーバー社製）を用い、荷重500gfかつ回転速度60rpmの条件で2000回転させ、摩耗評価試験を実施した。摩耗評価試験前後のサンプルの質量変化である摩耗減量（mg/2000回転）を測定した。得られた摩耗減量に基づいて、各評価サンプルの耐摩耗性を下記基準に従って評価した。結果を表1～5に示す。なお、ポリマー（１）～（５）から形成された評価サンプルを、それぞれ実施例1～5の耐摩耗性試験（２）用評価サンプルとし、比較ポリマー（２）～（１６）から形成された評価サンプルを、それぞれ比較例2～16の耐摩耗性試験（２）用評価サンプルとする。下記基準に従って、各評価サンプルの耐摩耗性を評価した。結果を表1～5に示す。

[0163] －耐摩耗性の評価基準－

- A : 摩耗減量が 7 m g 未満
- B : 摩耗減量が 7 m g 以上、8 m g 未満
- C : 摩耗減量が 8 m g 以上、10 m g 未満
- D : 摩耗減量が 10 m g 以上、13 m g 未満
- E : 摩耗減量が 13 m g 以上

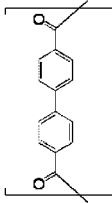
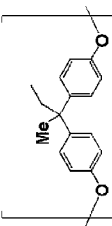

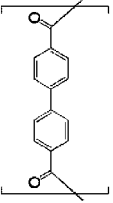
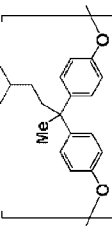
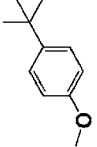
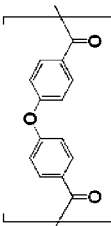
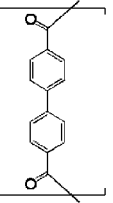
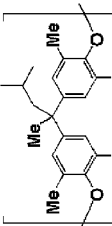

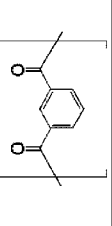
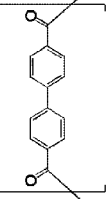
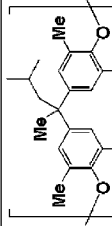

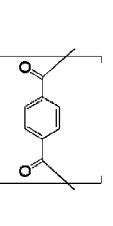
[0164]

[表1]

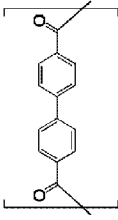
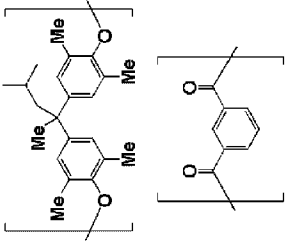
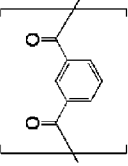

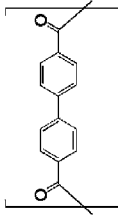
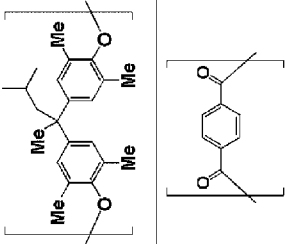
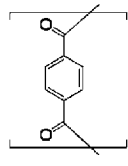

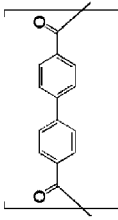
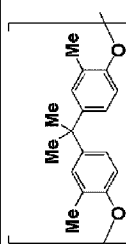
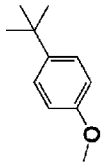
	式 (I)		式 (II)		末端構造		Mw	耐摩耗性(1)	製膜性	耐熱性	耐摩耗性(2)
	構造式	含有量(*)	構造式	含有量(*)	構造式	含有量(*)					
実施例 1		56		43		1	120000	A	OK	OK	A
実施例 2		56		43		1	90000	A	OK	OK	A
実施例 3		56		43		1	90000	B	OK	OK	B
実施例 4		56		43		1	110000	A	OK	OK	A
実施例 5		56		43		1	120000	A	OK	OK	A
						0.1未満					

(*) 各ポリマー中の含有量であり、単位は質量%である。表 2～5 においても同様である。

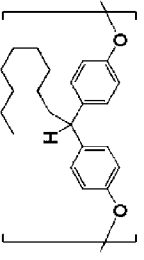
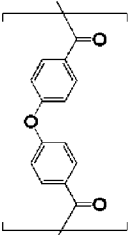
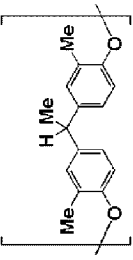
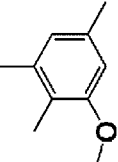
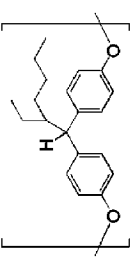
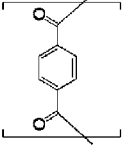
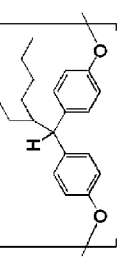
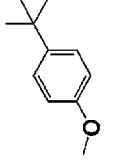
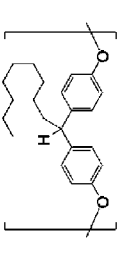
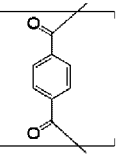
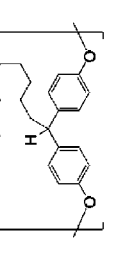
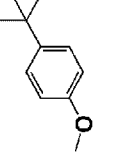
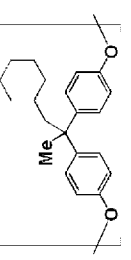
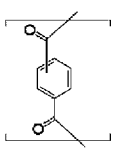
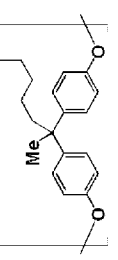
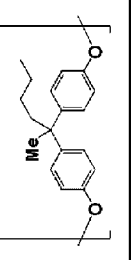
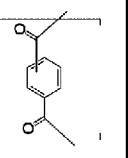
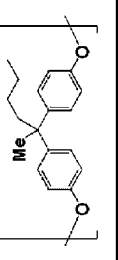
[表2]

	式 (II)		その他		末端構造		Mw	耐摩耗性(1)	製膜性	耐熱性	耐摩耗性(2)
	構造式	含有量(*)	構造式	含有量(*)	構造式	含有量(*)					
比較例 1		46		54		0.1未満	80000	サンプル作製不可	サンプル作製不可	サンプル作製不可	サンプル作製不可
比較例 2		4		55		1	100000	C	OK	NG	C
				40							
比較例 3		21		66		0.1未満	60000	E	OK	OK	E
				13							
比較例 4		21		66		0.1未満	50000	E	OK	OK	E
				13							

[表3]

	式 (II)		その他		末端構造		Mw	耐摩耗性(1)	製膜性	耐熱性	耐摩耗性(2)
	構造式	含有量(*)	構造式	含有量(*)	構造式	含有量(*)					
比較例 5		31	 	63 6		0.1未満	90000	E	OK	OK	E
比較例 6		31	 	63 6		0.1未満	80000	E	OK	OK	E
比較例 7		45		54		1	100000	C	OK	NG	D

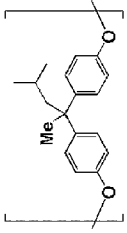
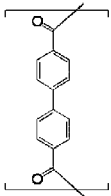

[0167] [表4]

	その他のジオール単位		その他のジカルボン酸単位		末端構造		Mw	耐摩耗性(1)	製膜性	耐熱性	耐摩耗性(2)
	構造式	含有量(*)	構造式	含有量(*)	構造式	含有量(*)					
比較例8		7		47			1	70000	OK	NG	D
		45									
比較例9		68		31			1	80000	OK	NG	E
比較例10		70		29			1	80000	OK	NG	D
比較例11		70		30		H	0.1未満	40000	OK	NG	E
比較例12		67		33		H	0.1未満	60000	OK	NG	E

[0168] [表5]

	ジオール単位		ジカルボン酸単位		末端構造		Mw	耐摩耗性(1)	製膜性	耐熱性	耐摩耗性(2)
	構造式	含有量(*)	構造式	含有量(*)	構造式	含有量(*)					
比較例13		72		27		1	100000	C	OK	OK	C
比較例14		65		32		3	60000	E	OK	OK	E
比較例15		62		31		7	40000	E	OK	OK	E

[0169] [表6]

	式 (I)		式 (II)		末端構造		Mw	耐摩耗性(1)	製膜性	耐熱性	耐摩耗性(2)
	構造式	含有量(*)	構造式	含有量(*)	構造式	含有量(*)					
比較例16		56		44		0.1未満	90000	B	OK	NG	C

[0170] 比較ポリマー（１）～（７）及び（１３）は、上記式（Ⅰ）で表される構造単位を有しない。さらに、比較ポリマー（２）中、上記式（Ⅱ）で表される構造単位の含有量は１０質量％未満である。比較ポリマー（８）～（１２）は上記式（Ⅰ）及び（Ⅱ）で表される構造単位のいずれも有していない。比較ポリマー（１４）及び（１５）は上記式（Ⅱ）で表される構造単位を有していない。さらに、比較ポリマー（１）、（３）～（６）、（１１）及び（１２）の末端構造は、上記式（Ⅲ－Ａ）及び（Ⅲ－Ｂ）のいずれでもない。さらに、比較ポリマー（１６）は、上記式（Ⅰ）及び（Ⅱ）で表される構造単位のいずれも有しているが、末端構造が上記式（Ⅲ－Ａ）及び（Ⅲ－Ｂ）のいずれでもない。

比較ポリマー（１）はテトラヒドロフランへの溶解性を有しておらず、比較ポリマー（１）を製膜できなかった。比較ポリマー（１）以外の各比較ポリマーから製膜された各キャスト膜は耐摩耗性に劣っていた。さらに、各比較ポリマーは機能性材料との共存下において、製膜性に劣り、あるいは耐熱性に劣る結果となった。

[0171] これに対し、本発明で規定するポリマーから製膜された各キャスト膜はいずれも耐摩耗性に優れ、かつ、機能性材料との共存下においても製膜性に優れ、耐熱性にも優れていた。

[0172] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

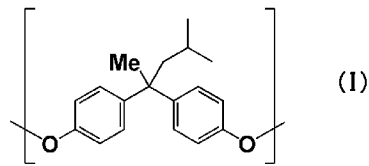
[0173] 本願は、２０２１年５月１４日に日本国で特許出願された特願２０２１－０８２８１５に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

請求の範囲

[請求項1] 下記式(I)で表される構造単位と、下記式(II)で表される構造単位と、下記式(III-A)又は(III-B)で表される末端構造とを有するポリマーを含み、

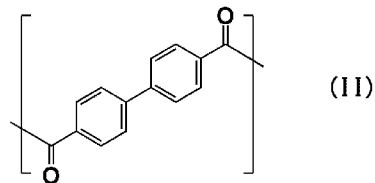
前記ポリマー中、前記式(I)で表される構造単位の含有量が10質量%以上、かつ前記式(II)で表される構造単位の含有量が10質量%以上である、コーティング用樹脂組成物。

[化1]

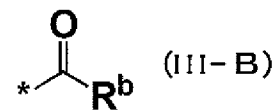


式中、Meはメチルを示す。

[化2]



[化3]



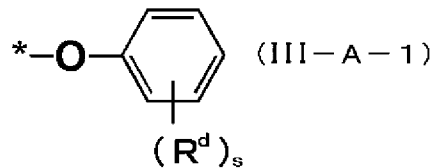
式中、R^a及びR^bは一価の有機基を示す。式(III-A)においてR^aはR^a中の炭素原子によって式(III-A)に示された酸素原子と結合し、式(III-B)においてR^bはR^b中の炭素原子によって式(III-B)に示されたカルボニル基と結合している。*は結合部位を示す。

[請求項2] 前記ポリマー中、前記式(Ⅰ)で表される構造単位の含有量が20質量%以上である、請求項1に記載のコーティング用樹脂組成物。

[請求項3] 前記ポリマー中、前記式(Ⅱ)で表される構造単位の含有量が20質量%以上である、請求項1又は2に記載のコーティング用樹脂組成物。

[請求項4] 前記ポリマー中、前記式(Ⅲ-A)で表される末端構造が、下記式(Ⅲ-A-1)で表される、請求項1～3のいずれか1項に記載のコーティング用樹脂組成物。

[化4]



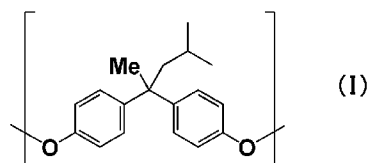
式中、R^dはアルキル基、アリアル基、又はハロゲン原子を示し、sは0～5の整数である。*は結合部位を示す。

[請求項5] 溶媒を含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載のコーティング用樹脂組成物。

[請求項6] ベンゼン環を含む芳香族環化合物からなる機能性材料を含有し、前記ポリマーの含有量と前記機能性材料の含有量の質量比が、前記ポリマー／前記機能性材料=90：10～50：50である、請求項1～5のいずれか1項に記載のコーティング用樹脂組成物。

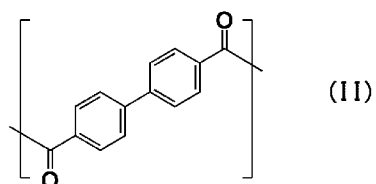
[請求項7] 下記式(Ⅰ)で表される構造単位と、下記式(Ⅱ)で表される構造単位と、下記式(Ⅲ-A)又は(Ⅲ-B)で表される末端構造とを有し、前記ポリマー中、前記式(Ⅰ)で表される構造単位が10質量%以上、かつ前記式(Ⅱ)で表される構造単位の含有量が10質量%以上である、ポリマー。

[化5]

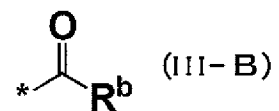
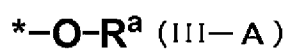


式中、Meはメチルを示す。

[化6]



[化7]

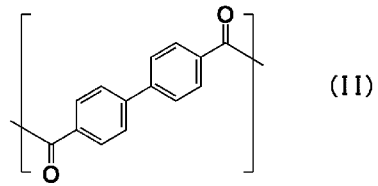


式中、 R^a 及び R^b は一価の有機基を示す。式(III-A)において R^a は R^a 中の炭素原子によって式(III-A)に示された酸素原子と結合し、式(III-B)において R^b は R^b 中の炭素原子によって式(III-B)に示されたカルボニル基と結合している。*は結合部位を示す。

[請求項8]

二価フェノールのアルカリ水溶液と有機溶媒とを含む混合物と、固体の4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリドとを混合する工程を含む、下記式(II)で表される構造単位を有するポリマーの製造方法。

[化8]



[請求項9] 前記ポリマーが請求項7に記載のポリマーである、請求項8に記載のポリマーの製造方法。

[請求項10] 請求項7に記載のポリマーを含むコーティング膜。

[請求項11] 請求項1～6のいずれか1項に記載のコーティング用樹脂組成物により基材をコーティングすることを含む、コーティング膜の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/019070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09D 167/03</i> (2006.01)i; <i>C08G 63/193</i> (2006.01)i; <i>C08G 63/79</i> (2006.01)i FI: C09D167/03; C08G63/193; C08G63/79		
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) C09D167/03; C08G63/193; C08G63/79		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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	JP 2009-128794 A (NITTO DENKO CORP) 11 June 2009 (2009-06-11) paragraph [0039]	8
A	paragraph [0039]	1-7, 9-11
A	JP 2008-31347 A (UNITIKA LTD) 14 February 2008 (2008-02-14) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2018-141071 A (KYOCERA DOCUMENT SOLUTIONS INC) 13 September 2018 (2018-09-13) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2016-133795 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 25 July 2016 (2016-07-25) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2011-65142 A (NITTO DENKO CORP) 31 March 2011 (2011-03-31) entire text, all drawings	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 06 July 2022		Date of mailing of the international search report 19 July 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/019070

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-128794 A	11 June 2009	US 2011/0064930 A1 paragraph [0121] KR 10-2009-0080501 A CN 101583888 A	
JP 2008-31347 A	14 February 2008	(Family: none)	
JP 2018-141071 A	13 September 2018	US 2018/0246424 A1 entire text, all drawings CN 108503805 A	
JP 2016-133795 A	25 July 2016	(Family: none)	
JP 2011-65142 A	31 March 2011	US 2011/0176092 A1 entire text, all drawings	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 167/03(2006.01)i; C08G 63/193(2006.01)i; C08G 63/79(2006.01)i FI: C09D167/03; C08G63/193; C08G63/79		
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）） C09D167/03; C08G63/193; C08G63/79 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 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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 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	JP 2009-128794 A（日東電工株式会社）11.06.2009（2009 - 06 - 11） [0039]	8
A	[0039]	1-7, 9-11
A	JP 2008-31347 A（ユニチカ株式会社）14.02.2008（2008 - 02 - 14） 全文、全図	1-11
A	JP 2018-141071 A（京セラドキュメントソリューションズ株式会社）13.09.2018 （2018 - 09 - 13） 全文、全図	1-11
A	JP 2016-133795 A（三菱化学株式会社）25.07.2016（2016 - 07 - 25） 全文、全図	1-11
A	JP 2011-65142 A（日東電工株式会社）31.03.2011（2011 - 03 - 31） 全文、全図	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日	
06.07.2022	19.07.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 福山 駿 4Z 4803 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/019070

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-128794 A	11.06.2009	US 2011/0064930 A1 [0121] KR 10-2009-0080501 A CN 101583888 A	
JP 2008-31347 A	14.02.2008	(ファミリーなし)	
JP 2018-141071 A	13.09.2018	US 2018/0246424 A1 全文、全図 CN 108503805 A	
JP 2016-133795 A	25.07.2016	(ファミリーなし)	
JP 2011-65142 A	31.03.2011	US 2011/0176092 A1 全文、全図	