

(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
2017 年 8 月 24 日(24.08.2017)

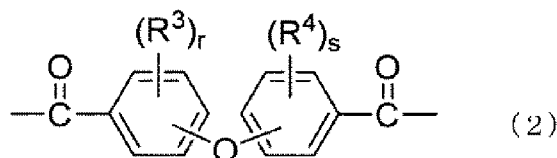
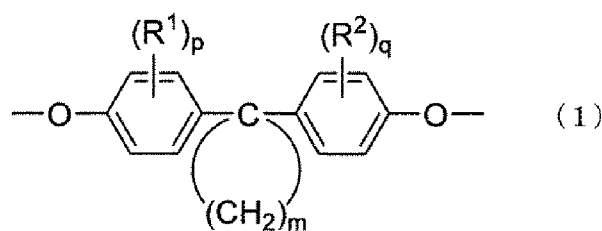


(10) 国際公開番号
WO 2017/142004 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/668 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/005635 (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2017 年 2 月 16 日(16.02.2017)
- (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 2016-029996 2016 年 2 月 19 日(19.02.2016) JP
- (71) 出願人: ユニチカ株式会社(UNITIKA LTD.) [JP/JP];
〒6600824 兵庫県尼崎市東本町 1 丁目 5 〇 番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 村田 成(MURATA, Akira); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP). 松本 千穂(MATSUMOTO, Chiho); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP). 秋月 隆昌(AKIZUKI, Takamasa); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.);
〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号梅
- 田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYARYLATE RESIN AND FILM COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: ポリアリレート樹脂およびそれからなるフィルム



(57) Abstract: The present invention provides: a polyarylate resin having sufficiently excellent resistance to heat, permeability, solubility in non-halogen organic solvents, and mechanical properties, and having a sufficiently low dielectric constant, dielectric loss tangent, refractive index, and specific gravity; and a film comprising the polyarylate resin. The present invention pertains to a polyarylate resin containing a divalent phenol residue represented by general formula (1), and an aromatic divalent carboxylic acid residue represented by general formula (2). Formula (1) (in formula (1), R^1 and R^2 each independently represent a hydrocarbon group, a halogenated alkyl group, or a halogen atom, p and q each independently represent an integer of 0-4, and m represents an integer of 6-14.) Formula (2) (in formula (2), R^3 and R^4 each independently a hydrocarbon group, a halogenated alkyl group, or a halogen atom, and r and s each independently represent an integer of 0-4.)

(57) 要約:

[続葉有]



本発明は、耐熱性、透過性、非ハロゲン系有機溶剤への溶解性および機械特性に十分に優れ、かつ、誘電率、誘電正接、屈折率および比重が十分に低いポリアリレート樹脂およびそれからなるフィルムを提供する。本発明は、一般式（１）の二価フェノール残基と、一般式（２）の芳香族二価カルボン酸残基を含むポリアリレート樹脂に関する。式（１）（式（１）中、 R^1 および R^2 は、独立して、炭化水素基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子を表し、 p および q は、独立して、 $0 \sim 4$ の整数を表し、 m は $6 \sim 14$ の整数を表す。）式（２）（式（２）中、 R^3 および R^4 は、独立して、炭化水素基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子を表し、 r および s は、独立して、 $0 \sim 4$ の整数を表す。）

明 細 書

発明の名称： ポリアリレート樹脂およびそれからなるフィルム 技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性、透過性、非ハロゲン系有機溶剤への溶解性および機械特性に十分に優れ、かつ、誘電率、誘電正接、屈折率および低比重が十分に低いポリアリレート樹脂およびそれからなるフィルムに関するものである。

背景技術

[0002] 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、「ビスフェノールA」と略称する場合がある。)の残基とテレフタル酸およびイソフタル酸の残基とからなる非晶性ポリエステル(以下、「フタル酸ポリアリレート」と略称する。)はエンジニアリングプラスチックとして知られている。

[0003] フタル酸ポリアリレートは耐熱性が高く、衝撃強度に代表される機械的強度および寸法安定性に優れ、かつ透明であるため、その成形品は電気・電子、自動車、機械等の分野に幅広く応用されている。

[0004] しかし、フタル酸ポリアリレート樹脂は、被膜としたときに可視光線の短波長側領域から紫外線領域における透過率の低いことが指摘されていた。

[0005] さらに、フタル酸ポリアリレート樹脂はジクロロメタンおよびクロロホルムといったハロゲン系溶媒にしか溶解しないため、環境への影響および安全性の問題から、使用できる用途が限られていた。このため、被膜を形成するための溶媒として一般的に使用されるケトン系溶剤(シクロヘキサノン、シクロペンタノン等)および芳香族炭化水素系溶剤(トルエン、キシレン等)への溶解性が求められていた。

[0006] 上記のような課題を解決するために、特許文献1にはジフェニルエーテルジカルボン酸残基を含むポリアリレート樹脂が開示されている。

[0007] 一方、特許文献2には、耐傷性の観点から、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン等の二価フェノール成分と、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸成分とから得られるポリアリレート樹脂が開示されてい

る。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開 2 0 0 6 － 2 9 0 9 5 9 号公報

特許文献2：国際公開第 2 0 1 4 ／ 1 1 5 6 9 4 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] ポリアリレート樹脂は、特に電気絶縁性および誘電特性が優れていることから、フィルムコンデンサー、プリント配線基板、光導波路が搭載された光電混載基板等の電子部品への応用が展開されている。近年、電子機器では、高速大容量通信に向けた高周波化が進んでおり、信号処理の高速化が求められている。電気信号の伝播遅延および伝送損失には、絶縁材料の誘電率および誘電正接が影響するため、一般的なビスフェノール A 型のポリアリレート樹脂では不十分であり、優れた機械特性を維持した状態で、より低い誘電率および低い誘電正接をもった材料が求められていた。

[0010] 一方、コンデンサーおよびプリント配線基板上の部品の接合および固定などに、紫外線などの光硬化樹脂が用いられることがあり、硬化させる面の逆側から光線照射をおこないたい場合、用いられる材料には可視光領域から紫外線領域の透過性が求められていた。

[0011] 耐熱性の点では、近年、鉛フリーはんだの使用およびリフローはんだ付けがおこなわれたり、車載用部品として使う場合では長期耐熱性が必要となったりするため、一般的なビスフェノール A 型のポリアリレート樹脂では耐熱性が不十分であり、さらなる耐熱性をもった材料が求められていた。

[0012] また、比重の点では、例えばモバイル機器および車載用部品などに用いられる場合は、軽量化させるために、低比重な材料が求められていた。

[0013] なお、ここで記載する優れた機械特性とは、引張破断強度および伸度が大きい値を示す特性のことであり、優れた誘電特性とは、誘電率および誘電正

接が十分に低い特性のことである。

[0014] 特許文献 1, 2 に開示されているポリアリレート樹脂は、耐熱性、短波長領域での透過性、非ハロゲン系有機溶剤への溶解性および誘電特性が総合的に十分ではなかった。

[0015] 特許文献 1 で記載されているポリアリレート樹脂は、誘電特性、屈折率および比重などについては、十分に触れられておらず、実際にそれらの特性は総合的に満足できるものではなかった。また、特許文献 1 で挙げられているビスフェノール残基は、短波長領域での透過性は記載されているものの満足できるものではなく、さらなる透過性の向上が可能なビスフェノール残基求められていた。

[0016] 一方、特許文献 2 では、透過性、誘電率、誘電損失、機械強度、屈折率および比重などについては、十分に触れられておらず、実際に特許文献 2 の実施例で記載されているポリアリレート樹脂は、短波長領域での透過性および機械特性が満足できるものではなかった。

[0017] 本発明は、かかる従来技術を鑑み、耐熱性、透過性、非ハロゲン系有機溶剤への溶解性および機械特性の全ての特性に十分に優れ、かつ、誘電率、誘電正接、屈折率および比重が十分に低いポリアリレート樹脂およびそれからなるフィルムを提供することを目的とする。

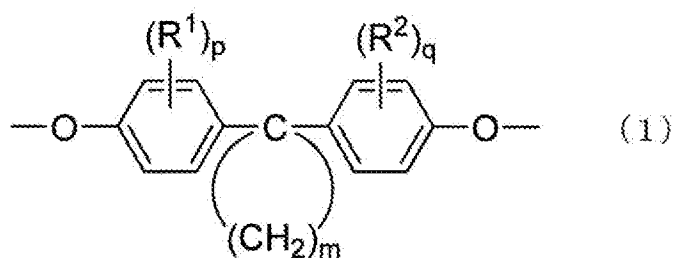
課題を解決するための手段

[0018] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討の結果、特定の環状アルキル基（すなわちシクロアルカン部）を有する二価フェノール残基と、特定のジフェニルエーテルジカルボン酸残基を含むポリアリレート樹脂を用いることにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

[0019] すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

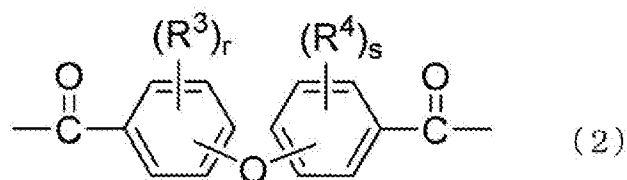
< 1 > 一般式 (1) で示される二価フェノール残基と、一般式 (2) で示される芳香族二価カルボン酸残基を含むポリアリレート樹脂。

[化1]



(式(1)中、R¹およびR²は、独立して、炭素数が1～6の炭化水素基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子を表し、pおよびqは、独立して、0～4の整数を表し、mは6～14の整数を表す。)

[化2]



(式(2)中、R³およびR⁴は、独立して、炭素数が1～6の炭化水素基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子を表し、rおよびsは、独立して、0～4の整数を表す。)

<2> 一般式(1)で示される二価フェノール残基が、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン残基である<1>に記載のポリアリレート樹脂。

<3> 一般式(2)で示される芳香族二価カルボン酸残基が、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸残基である<1>または<2>に記載のポリアリレート樹脂。

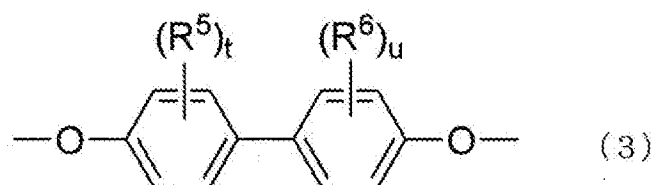
<4> 一般式(1)で表される二価フェノール残基の含有量が、全二価フェノール成分に対して、10モル%以上である<1>～<3>のいずれかに記載のポリアリレート樹脂。

<5> 一般式(2)で示される芳香族二価カルボン酸残基の含有量が、全

芳香族二価カルボン酸成分に対して、70モル%以上である<1>～<4>のいずれかに記載のポリアリレート樹脂。

<6> さらに一般式(3)で示されるビフェノール残基を含む<1>～<3>のいずれかに記載のポリアリレート樹脂。

[化3]

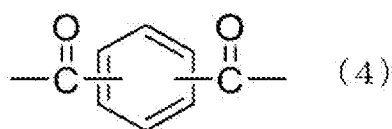


(式(3)中、 R^5 および R^6 は、独立して、炭素数が1～6の炭化水素基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子を表し、 t および u は、独立して、0～4の整数を表す。)

<7> 一般式(3)で示されるビフェノール残基の含有量が、全二価フェノール成分に対して、90モル%以下である<6>に記載のポリアリレート樹脂。

<8> さらに一般式(4)で示されるフタル酸残基を含む<1>～<7>のいずれかに記載のポリアリレート樹脂。

[化4]



<9> 一般式(4)で示されるフタル酸残基の含有量が、全芳香族二価カルボン酸成分に対して、30モル%以下である<8>に記載のポリアリレート樹脂。

<10> <1>～<9>のいずれかに記載のポリアリレート樹脂からなるフィルム。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、耐熱性、透過性、非ハロゲン系有機溶剤への溶解性および機械特性に十分に優れ、かつ、誘電率、誘電正接、屈折率および比重が十分に低いポリアリレート樹脂およびそれからなるフィルムを提供することができる。本発明のポリアリレート樹脂およびそれからなるフィルムは、ディスプレイ、フィルムコンデンサー、照明、太陽電池、プリント配線基板等の基板フィルムに好適に用いることができる。

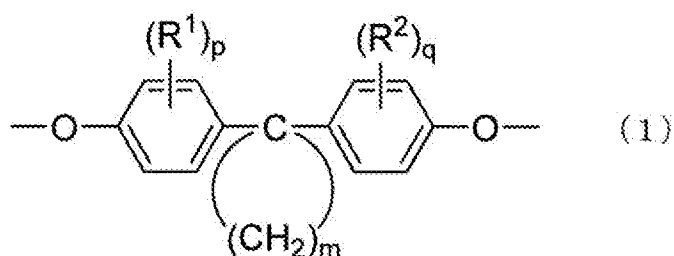
発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0022] 本発明のポリアリレート樹脂は、二価フェノール残基と芳香族二価カルボン酸残基とから構成される。

[0023] 本発明のポリアリレート樹脂は、二価フェノール残基として、特定の環状アルキル基（すなわち特定のシクロアルカン部）を有する一般式（１）で示される残基を含有することが必要である。一般式（１）で示される残基を含有させることで、耐熱性、非ハロゲン系有機溶剤への溶解性を向上させ、比誘電率、誘電正接、屈折率および比重を低下させることができる。

[0024] [化5]



[0025] 一般式（１）において、 R^1 および R^2 は、ベンゼン環に結合する置換基を表し、それぞれ独立して、炭素数が１～６の炭化水素基（例えば、アルキル基、アリール基およびシクロアルキル基等）、炭素数が１～６のハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）を表す。これらの中でも、工業的に入手し易いことおよび合成し易いことから、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子（例えば、塩素

原子、臭素原子等)、炭素数1～3のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基等)、アリール基(例えば、フェニル基等)、または炭素数3～6のシクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基等)が好ましい。R¹およびR²は、それぞれ独立して、ハロゲン原子(特に臭素原子)、または炭素数1～3のアルキル基(特にメチル基)がより好ましい。

[0026] 一般式(1)において、pおよびqは、ベンゼン環に結合する置換基R¹およびR²の数を表し、それぞれ独立して、0～4の整数を表す。なお、pおよびqが0の場合、一般式(1)中におけるベンゼン環に結合するすべての水素原子がR¹およびR²に置換されていないことを表す。pが2～4の場合、複数のR¹は、互いに同じ置換基でもよく、異なる置換基でもよい。qが2～4の場合、複数のR²は、互いに同じ置換基でもよく、異なる置換基でもよい。pおよびqは、工業的に入手し易いことおよび合成し易いことから、それぞれ独立して0または1であることが好ましく、互いに同じ値であることがより好ましい。pおよびqは、耐熱性のさらなる向上観点から、0であることがさらに好ましい。

[0027] 一般式(1)において、mは環状アルキル基(すなわち特定のシクロアルカン部)のメチレン基の数を表し、6～14の整数を表す。mは、耐熱性、非ハロゲン系有機溶剤への溶解性および誘電特性の観点から、好ましくは7～13、より好ましくは8～13の整数である。耐熱性、非ハロゲン系有機溶剤(特に非ハロゲン芳香族炭化水素系溶剤)への溶解性および誘電特性のさらなる向上の観点から、mは10～12の整数であることがさらに好ましい。mが6より小さい場合、非ハロゲン系有機溶剤への溶解性が低下したり、かつ／または比誘電率および誘電正接が大きくなる場合がある。一方、mが14より大きい場合、工業的に入手したり、合成することが難しい場合がある。

[0028] 一般式(1)で表される二価フェノール残基を与える化合物として、例えば、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘプタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロオクタン、1, 1-ビス(4-ヒドロ

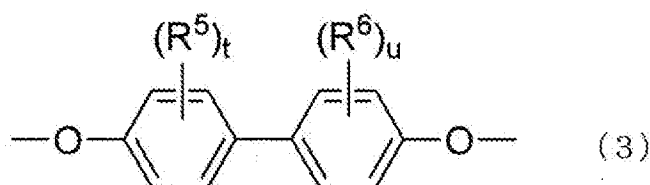
キシフェニル) シクロノナン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロウンデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロドデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロトリデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロテトラデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタデカンおよび上記化合物の芳香環上の水素が置換基で置換された誘導体が挙げられる。置換基としては、上記R¹およびR²として例示した基および原子が挙げられる。これらの化合物の中でも、特に1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロドデカン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロドデカンが好ましい。耐熱性および透過性のさらなる向上の観点から、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロドデカンがより好ましい。

[0029] 一般式(1)で表される残基の含有量は、全二価フェノール成分(すなわち全二価フェノール成分に由来する全残基)に対して、通常5モル%以上であり、非ハロゲン系有機溶剤への溶解性のさらなる向上の観点から、10モル%以上とすることが好ましく、20モル%以上とすることがより好ましく、30モル%以上とすることがさらに好ましく、35モル%以上とすることが特に好ましく、40モル%以上とすることが最も好ましい。一般式(1)で表される残基の含有量は、全二価フェノール成分に対して、通常100モル%以下であり、耐熱性、比誘電率および誘電正接のさらなる向上の観点から、90モル%以下とすることが好ましく、80モル%以下とすることがより好ましく、60モル%以下とすることがさらに好ましく、50モル%以下とすることが最も好ましい。一般式(1)で表される残基の含有量は、非ハロゲン系有機溶剤への溶解性、耐熱性、比誘電率および誘電正接の良好なバランスの観点から、全二価フェノール成分に対して、10~100モル%とすることが好ましく、10~90モル%とすることが特に好ましく、30~90モル%とすることがより好ましく、40~65モル%とすることが最も好ましい。二価フェノール成分に一般式(1)で示される残基が含まれな

い場合、透過性および／または耐熱性が低下したり、非ハロゲン系有機溶剤への溶解性が低下したり、かつ／または比誘電率および誘電正接、屈折率および比重が高くなるので好ましくない。

[0030] 本発明のポリアリレート樹脂は、さらに、二価フェノール残基として一般式（３）で表されるビフェノール残基を含有することが好ましい。一般式（１）に加えて、一般式（３）で表されるビフェノール残基を含有させることで、耐熱性および比誘電率を維持しつつ、機械特性が向上し、誘電正接の値をさらに低下させることができる。

[0031] [化6]



[0032] 一般式（３）において、 R^5 および R^6 は、ベンゼン環に結合する置換基を表し、それぞれ独立して、炭素数が１～６の炭化水素基（例えば、アルキル基、アリール基およびシクロアルキル基等）、炭素数が１～６のハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）を表す。これらの中でも、工業的に入手し易いことおよび合成し易いことから、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子等）、炭素数１～４のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基等）、アリール基（例えば、フェニル基等）、または炭素数３～６のシクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基等）が好ましい。 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子（特に臭素原子）、または炭素数１～３のアルキル基（特にメチル基）がより好ましい。

[0033] 一般式（３）において、 t および u は、それぞれベンゼン環に結合する置換基 R^5 および R^6 の数を表し、それぞれ独立して、０～４の整数を表す。なお、 t および u が０の場合、一般式（３）中におけるベンゼン環に結合する

すべての水素原子が R^5 および R^6 に置換されていないことを表す。 t が2～4の場合、複数の R^5 は、互いに同じ置換基でもよく、異なる置換基でもよい。 u が2～4の場合、複数の R^6 は、互いに同じ置換基でもよく、異なる置換基でもよい。非ハロゲン系有機溶剤への溶解性のさらなる向上の観点から、 t および u はそれぞれ独立して1～4が好ましく、互いに同じ値であることがより好ましい。

[0034] 一般式(3)で表されるビフェノール残基を与える化合物として、例えば、4, 4'-ビフェノール、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、2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチル-4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラ-*tert*-ブチル-2, 2'-ビフェノールが挙げられる。

[0035] 一般式(3)で示されるビフェノール残基の含有量は、非ハロゲン系有機溶剤への溶解性のさらなる向上の観点から、全二価フェノール成分（すなわち全二価フェノール成分に由来する全残基）に対して、90モル%以下とすることが好ましく、80モル%以下とすることがより好ましく、70モル%以下とすることがさらに好ましく、65モル%以下とすることが特に好ましく、60モル%以下とすることが最も好ましい。一般式(3)で表されるビフェノール残基の含有量は、全二価フェノール成分に対して、耐熱性、比誘電率および誘電正接のさらなる向上の観点から、10モル%以上とすることが好ましく、20モル%以上とすることがより好ましく、40モル%以上とすることがさらに好ましく、50モル%以上とすることが最も好ましい。一般式(3)で表されるビフェノール残基の含有量は、非ハロゲン系有機溶剤への溶解性、耐熱性、比誘電率および誘電正接の良好なバランスの観点から、全二価フェノール成分に対して、10～90モル%とすることが好ましく、10～70モル%とすることがより好ましく、35～60モル%とすることが最も好ましい。

[0036] 本発明のポリアリレート樹脂は、二価フェノール残基として、本発明の効

果を損なわない範囲で、一般式（１）および（３）で示される残基以外の他の二価フェノール残基を含有してもよい。他の二価フェノール残基を与える二価フェノールとしては、例えば、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、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－４－メチルペンタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジメチル－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－フェニルエタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－２－エチルヘキサン、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、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、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）オクタン、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、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン、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、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、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romo-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-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、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、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ドデカン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ドデカン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ドデカン、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、イサチン二価フェノール、イサチンビスクレゾール、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 4'-メチレン二価フェノール、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-

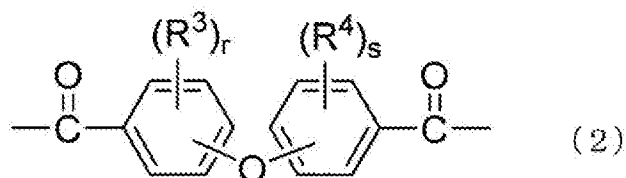
t e r t -ブチルフェニル) エタン、ビス (2-ヒドロキシ-5-フェニルフェニル) メタン、1, 1-ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t e r t -ブチルフェニル) ブタン、ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) メタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタデカン、2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ペンタデカン、2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ペンタデカン、1, 2-ビス (3, 5-ジ-t e r t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t e r t -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、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

エニル) - 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、1, 4-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 2-ジヒドロキシベンゼンが挙げられる。なお、ここで用いられる二価フェノールとして、フッ素原子が含まれる二価フェノールは、廃棄処理が困難であったり、使用中にフッ素系化合物が発生して腐食が発生したり、耐熱性が不足したりする懸念があるため、好ましくない。当該他の二価フェノール残基の含有量は、耐熱性、非ハロゲン系有機溶剤への溶解性、誘電特性のさらなる向上の観点から全二価フェノール成分(すなわち全二価フェノール成分に由来する全残基)に対して、10モル%未満とすることが好ましく、5モル%以下とすることがより好ましく、ポリアリレート樹脂は当該他の二価フェノール残基を実質的に含まないことがさらに好ましい。すなわち、同観点からは、本発明のポリアリレート樹脂を構成する二価フェノール残基は、一般式(1)で示される残基のみからなるか、または一般式(1)で示される残基および一般式(3)で示される残基のみからなることが好ましい。

[0037] 本発明のポリアリレート樹脂は、芳香族二価カルボン酸残基として、一般式(2)で示される残基を含有することが必要である。一般式(2)で示さ

れる残基を含有させることで、非ハロゲン系有機溶剤への溶解性および短波長領域での透過性が向上する。

[0038] [化7]



[0039] 一般式(2)において、 R^3 および R^4 は、ベンゼン環に結合する置換基を表し、それぞれ独立して、炭素数が1～6の炭化水素基(例えば、アルキル基、アリール基およびシクロアルキル基等)、炭素数が1～6のハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)を表す。これらの中でも、工業的に入手し易いことおよび合成し易いことから、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子等)、炭素数1～3のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基等)、アリール基(例えば、フェニル基等)、または炭素数3～6のシクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基等)が好ましい。 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子(特に臭素原子)、または炭素数1～3のアルキル基(特にメチル基)がより好ましい。

[0040] 一般式(2)において、 r および s は、ベンゼン環に結合する置換基の数を表し、それぞれ独立して、0～4の整数を表す。なお、 r および s が0の場合、式(2)中におけるベンゼン環に結合するすべての水素原子が R^3 および R^4 に置換されていないことを表す。 r が2～4の場合、複数の R^3 は、互いに同じ置換基でもよく、異なる置換基でもよい。 s が2～4の場合、複数の R^4 は、互いに同じ置換基でもよく、異なる置換基でもよい。耐熱性のさらなる向上の観点から、 r および s はそれぞれ独立して0または1(特に0)であることが好ましく、互いに同じ値であることがより好ましい。

[0041] 一般式(2)において、2つのベンゼン環における2つのカルボニル基の結合位置は、エーテル結合の位置を基準にしたとき、それぞれ独立して、オ

ルト位、メタ位またはパラ位であってもよく、工業的に入手し易いことおよび所定のポリエステル重合度が上がり易いことの観点から、共通して、パラ位であることが好ましい。

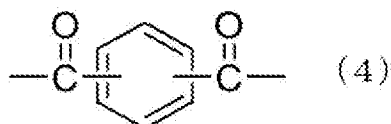
[0042] 一般式(2)で示される残基を与える芳香族二価カルボン酸としては、例えば、ジフェニルエーテル-2, 2'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-2, 3'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-2, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-3, 3'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-3, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸が挙げられる。これらの中でも、工業的に入手しやすいことから、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸が好ましい。

[0043] 一般式(2)で表される残基の含有量は、全芳香族二価カルボン酸成分(すなわち全芳香族二価カルボン酸成分に由来する全残基)に対して、通常は50モル%以上であり、耐熱性、透過性および非ハロゲン系有機溶剤への溶解性のさらなる向上の観点から、60%以上とすることが好ましく、65モル%以上とすることがより好ましく、70モル%以上とすることがさらに好ましい。一般式(2)で表される残基の含有量は、全芳香族二価カルボン酸成分に対して、通常100モル%以下であり、耐熱性および/または機械強度のさらなる向上の観点から、90モル%以下とすることが好ましく、80モル%以下とすることがより好ましく、75モル%以下とすることがさらに好ましい。一般式(2)で表される残基の含有量は、耐熱性、透過性および非ハロゲン系有機溶剤への溶解性の良好なバランスの観点から、全芳香族二価カルボン酸成分に対して、50~80モル%とすることが好ましく、60~80モル%とすることが特に好ましく、60~75モル%とすることがより好ましい。芳香族二価カルボン酸成分に一般式(2)で示される残基が含まれない場合、耐熱性が低下したり、非ハロゲン系有機溶剤への溶解性が低下したり、被膜としたときに可視光線の短波長側領域から紫外線領域における透過率が低くなるため好ましくない。

[0044] 本発明のポリアリレート樹脂は、さらに、芳香族二価カルボン酸残基とし

て一般式（４）で表されるフタル酸残基を含有することが好ましい。一般式（２）に加えて、一般式（４）で表されるフタル酸残基を含有させることで、耐熱性および引張破断伸びをさらに向上させることができる。一般式（４）で表される二価カルボン酸残基を与える化合物として、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸が挙げられる。

[0045] [化8]



[0046] 一般式（４）において、１つのベンゼン環における２つのカルボニル基の結合位置は、相互に、オルト位、メタ位またはパラ位であってもよく、耐熱性のさらなる向上の観点から、パラ位であることが好ましい。

[0047] 一般式（４）で示されるフタル酸残基の含有量は、全芳香族二価カルボン酸成分（すなわち全芳香族二価カルボン酸成分に由来する全残基）に対して、通常は５０モル％以下であり、可視光線の短波長側領域から紫外線領域における透過性の観点から、４０％以下とすることが好ましく、３５モル％以下とすることがより好ましく、３０モル％以下とすることがさらに好ましい。一般式（４）で表されるフタル酸残基の含有量は、耐熱性および／または機械強度の観点から、全芳香族二価カルボン酸成分に対して、１０モル％以上とすることが好ましく、２０モル％以上とすることがより好ましく、２５モル％以上とすることがさらに好ましい。一般式（４）で表されるフタル酸残基の含有量は、光硬化性樹脂を硬化させるために必要な透過性の確保と、耐熱性および／または機械強度の観点から、全芳香族二価カルボン酸成分に対して、２０～５０モル％とすることが好ましく、２０～４０モル％とすることがより好ましく、２５～４０モル％とすることがさらに好ましい。

[0048] 本発明においては、芳香族二価カルボン酸残基は、本発明の効果を損なわない範囲で、一般式（２）および一般式（４）の残基を与える芳香族二価カ

ルボン酸以外の他の芳香族二価カルボン酸の残基を含有していてもよい。そのような残基を与える芳香族二価カルボン酸としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基および*tert*-ブチル基等）が置換したテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸等のフタル酸誘導体；4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、2, 2'-ビフェニルジカルボン酸等のビフェニルジカルボン酸類およびその誘導体；および1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸類およびその誘導体が挙げられる。当該他の芳香族二価カルボン酸残基の含有量は、耐熱性、非ハロゲン系有機溶剤への溶解性のさらなる向上の観点から、全芳香族二価カルボン酸成分に対して、10モル%未満とすることが好ましく、5モル%以下とすることがより好ましく、ポリアリレート樹脂は当該他の芳香族二価カルボン酸残基を実質的に含まないことがさらに好ましい。すなわち、同観点からは、本発明のポリアリレート樹脂を構成する芳香族二価カルボン酸残基は、一般式（2）で示される残基のみからなるか、または一般式（2）で示される残基および一般式（4）で示される残基のみからなることが好ましい。

[0049] 本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリアリレート樹脂には、二価フェノール成分および芳香族二価カルボン酸成分以外に、脂肪族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸等の他のモノマー成分を含有させてもよい。脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコールが挙げられる。脂環族ジオールとしては、例えば、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオールが挙げられる。脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸が挙げられる。脂環族ジカルボン酸としては、例えば、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸が挙げられる。他のモノマー成分の含有量は、ポリアリレート樹脂の原料

モノマーの総モル数に対して、10モル%未満とすることが好ましく、ポリアリレート樹脂は当該他のモノマー成分を実質的に含まないことがより好ましい。すなわち、本発明のポリアリレート樹脂は二価フェノール成分および芳香族二価カルボン酸成分のみからなることが好ましい。

[0050] 本発明のポリアリレート樹脂の重量平均分子量は、耐熱性のさらなる向上の観点および機械強度、加工性の向上の観点から、重量平均分子量が60000～150000であることが好ましい。

[0051] 本発明のポリアリレート樹脂のガラス転移温度は、プリント配線基板等の電子部品に用いる場合、鉛フリーのリフローはんだ付けに対する耐熱性が求められることから、240℃以上であることが好ましく、260℃以上であることがより好ましく、275℃以上であることがさらに好ましい。ポリアリレート樹脂のガラス転移温度の上限値は特に限定されず、当該ガラス転移温度は通常、320℃以下、特に300℃以下である。

[0052] 本発明のポリアリレート樹脂の比誘電率は、電子回路の信号速度を速くする観点から、1MHzにおいて2.9以下であることが好ましく、2.85以下であることがより好ましく、2.8以下であることがさらに好ましい。ポリアリレート樹脂の比誘電率の下限値は特に限定されず、当該比誘電率は通常、2.6以上、特に2.7以上である）。

また、信号の伝送損失を小さくする観点から、ポリアリレート樹脂の誘電正接は1MHzにおいて0.02以下であることが好ましく、0.016以下であることがより好ましく）、0.012以下であることがさらに好ましい。ポリアリレート樹脂の誘電正接の下限値は特に限定されず、当該誘電正接は通常、0.001以上、特に0.004以上である。

[0053] 本発明のポリアリレート樹脂は、有機溶剤への溶解性に優れている。本発明のポリアリレート樹脂が溶解可能な有機溶剤としては、ハロゲン系有機溶剤および非ハロゲン系有機溶剤が挙げられる。ハロゲン系有機溶剤としては、例えば、塩化メチレン、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

ートリクロロエタン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、*p*-ジクロロベンゼン等が挙げられる。非ハロゲン系有機溶剤は非ハロゲンケトン系溶剤、非ハロゲン芳香族炭化水素系溶剤および非ハロゲン環状エーテル系溶剤を包含する。非ハロゲンケトン系溶剤として、例えば、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、*N*-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。非ハロゲン芳香族炭化水素系溶剤として、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン等が挙げられる。非ハロゲン環状エーテル系溶剤として、例えば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン等が挙げられる。中でも、ハロゲンフリーの観点から、非ハロゲン系有機溶剤が好ましい。有機溶剤のハロゲンフリーおよびポリアリレート樹脂の非ハロゲン系有機溶剤への溶解性のさらなる向上の観点から、非ハロゲン芳香族炭化水素系溶剤（特に、トルエン、キシレン）、非ハロゲン環状エーテル系溶剤（特に、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン）、非ハロゲンケトン系溶剤（特に、シクロヘキサノン、シクロペンタノン）が好ましく、非ハロゲン芳香族炭化水素系溶剤（特に、キシレン）、非ハロゲンケトン系溶剤（特に、シクロヘキサノン）がより好ましい。

[0054] 本発明のポリアリレート樹脂は、可視光線の短波長側領域から紫外線領域における透過性に優れている。光硬化性樹脂の硬化性を確保するために、100 μ m フィルムでの透過率（紫外光345 nm）として、20%以上が好ましく、40%以上がより好ましく、80%以上がさらに好ましい。

[0055] 本発明のポリアリレート樹脂の比重に優れており、軽量化への寄与が可能となる。比重は、1.20以下が好ましく、1.17以下がより好ましく、1.15以下がさらに好ましい。

[0056] 本発明のポリアリレート樹脂は、屈折率が低いことも特徴である。光線を照射・貫通させる際に、光線の表面反射および／または散乱を抑制するために、屈折率は1.61未満が好ましく、1.60以下がより好ましく、1.59以下がさらに好ましい。

[0057] 本発明のポリアリレート樹脂の製造方法としては、界面重合法および溶液

重合法等の有機溶媒中で反応させる方法、または溶融重合等の溶融状態で反応させる方法が挙げられる。重合性および得られる樹脂の外観の観点から、有機溶媒中での反応、特に低温での反応が可能な界面重合法を用いるのが好ましい。

[0058] 界面重合法としては、二価カルボン酸ハライドを水と相溶しない有機溶媒に溶解させた溶液（有機相）を、二価フェノール、末端封止剤、酸化防止剤および重合触媒を含むアルカリ水溶液（水相）に混合し、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方法が挙げられる。

[0059] 有機相に用いる溶媒としては、水と相溶せずポリアリレートを溶解する溶媒が好ましい。このような溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルムが挙げられ、製造上使用しやすいことから、塩化メチレンが好ましい。

[0060] 水相に用いるアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウムの水溶液および水酸化カリウムの水溶液が挙げられる。

[0061] 末端封止剤は、ポリアリレート樹脂の分子量を調整するため、および熱安定性を向上させるために用いられる。末端封止剤としては、例えば、一価フェノール、一価酸クロライド、一価アルコール、一価カルボン酸が挙げられる。一価フェノールとしては、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-*tert*-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、2,3,6-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、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)プロパンが挙げられる。一価酸クロライドとしては、例えば、ベンゾイルクロライド、安息香酸クロライド、メタンスルホンクロライド、フェニルクロロホルメートが挙げられる。一価アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-ブ

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が挙げられる。一価カルボン酸としては、例えば、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が挙げられる。中でも、熱安定性が高いことから、*p*-tert-ブチルフェノールが好ましい。

[0062] 酸化防止剤は、二価フェノール成分の酸化を防止するために用いられる。酸化防止剤としては、例えば、ヒドロサルファイトナトリウム、L-アスコルビン酸、エリスルビン酸、カテキン、トコフェノール、ブチルヒドロキシアニソールが挙げられる。中でも、水溶性に優れていることから、ヒドロサルファイトナトリウムが好ましい。

[0063] 重合触媒としては、例えば、トリ-*n*-ブチルベンジルアンモニウムハライド、テトラ-*n*-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等の第四級アンモニウム塩；およびトリ-*n*-ブチルベンジルホスホニウムハライド、テトラ-*n*-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等の第四級ホスホニウム塩が挙げられる。中でも、分子量が高く、酸価の低いポリマーを得ることができることから、トリ-*n*-ブチルベンジ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、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムハライド、トリ-*n*-ブチルベンジルホスホニウムハライド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムハライドが好ましい。

[0064] 本発明のポリアリレート樹脂は、流延法および溶融押出法等の方法で加工することによりポリアリレート樹脂のフィルムを得ることができる。流延法とは、樹脂を有機溶剤に溶解した後、その樹脂溶液を基材に塗布し、乾燥した後、基材から剥離してフィルムを作製する方法である。一方、溶融押出法とは、乾燥した樹脂を押出機に投入し、溶融樹脂をTダイ等から冷却ロール

に押出し、捲き取る方法である。無色透明のフィルムを得るためには、熱分解による色調低下が生じないことから、流延法でフィルムを作製することが好ましい。

[0065] 流延法に用いられる有機溶剤としては、前記したハロゲン系有機溶剤および非ハロゲン系有機溶剤（例えば、非ハロゲンケトン系溶剤、非ハロゲン芳香族炭化水素系溶剤および非ハロゲン環状エーテル系溶剤）が挙げられる。中でも、例えば、ハロゲン系有機溶剤（特に、塩化メチレン、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）、非ハロゲン芳香族炭化水素系溶剤（特に、トルエン、ベンゼン、キシレン）、非ハロゲン環状エーテル系溶剤（特に、テトラヒドロフラン）が好ましい。

[0066] 基材としては、例えば、PETフィルム、ポリイミドフィルム、ガラス板、ステンレス板が挙げられる。塗布方法としては、例えば、ワイヤーバーコーター塗り、フィルムアPLICエーター塗り、はけ塗り、スプレー塗り、グラビアロールコーティング法、スクリーン印刷法、リバーズロールコーティング法、リップコーティング、エアナイフコーティング法、カーテンフローコーティング法、浸漬コーティング法が挙げられる。

[0067] 本発明のポリアリレート樹脂から得られるフィルムの引張破断強さは、機械的強度の観点から、70 MPa以上であることが好ましく、80 MPa以上であることがより好ましく、100 MPa以上であることがさらに好ましい。フィルムの引張破断強さの上限値は特に限定されず、当該引張破断強さは通常、200 MPa以下、特に150 MPa以下である。

また、靱性の観点からフィルムの引張破断伸びは20%以上であることが好ましく、25%以上であることがより好ましく、40%以上であることがさらに好ましい。フィルムの引張破断伸びの上限値は特に限定されず、当該引張破断伸びは通常、200%以下、特に100%以下である。

また、フィルムの引張弾性率は1.6 GPa以上であることが好ましく、

1. 7 GPa以上であることがより好ましく、1. 8 GPa以上であることがさらに好ましい。フィルムの引張弾性率の上限値は特に限定されず、当該引張弾性率は通常、3 GPa以下、特に2. 5 GPa以下である。

[0068] 本発明のポリアリレート樹脂およびそれから得られるフィルムは、耐熱性、透過性および非ハロゲン系有機溶剤への溶解性に十分に優れ、かつ、誘電率および誘電正接が十分に低い。そのため、ディスプレイ、フィルムコンデンサー、照明、太陽電池、プリント配線等の基板フィルムとして電気・電子材料分野で好適に用いることができる。

実施例

[0069] 次に、本発明を実施例および比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、ポリアリレート樹脂の物性測定は、以下の方法によりおこなった。

[0070] (1) 数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて、以下の条件でポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量を測定した。

送液装置：ウォーターズ社製、Isocratic HPLC Pump 1515

検出器：ウォーターズ社製、Refractive Index Detector 2414

カラム：Mixed-D (充填シリカゲル粒径 $5\ \mu\text{m}$ 、チューブ長さ 300 mm、内径 7.5 mm)

溶媒：クロロホルム

流速：1 mL/分

測定温度：35℃

[0071] (2) ガラス転移温度 (T_g)

ポリアリレート樹脂 10 mg をサンプルとして用いて、DSC (示差走査熱量測定) 装置 (パーキンエルマー社製、DSC 7) を用いて昇温速度 10℃/分の条件で昇温し、昇温曲線中のガラス転移に由来する2つの折曲点温

度の中間値をガラス転移温度とした。

◎：275℃以上（最良）。

○：260℃以上275℃未満（良）。

△：240℃以上260℃未満（実用上問題なし）。

×：240℃未満（実用上問題あり）。)

[0072] (3) 比誘電率 (ϵ_r) および誘電正接 ($\tan \delta$)

ポリアリレート樹脂10～15質量部にクロロホルム90～85質量部を加えて樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液を用いて、PETフィルム上に塗膜を形成した。室温で風乾後、塗膜をPETフィルムから剥離し、減圧にて150℃で24時間乾燥して、厚さ100 μ mのフィルムを作製した。

得られたフィルムを用いて、JIS C 2138に準拠し、自動平衡ブリッジ法にて以下の条件で測定した。

装置：アジレント・テクノロジー株式会社製、プレジジョンLCRメータE4980A

試料寸法：長さ60mm×幅60mm×厚み100 μ m

周波数：1MHz

測定温度：23℃

電極寸法：主電極径 ϕ 36mm、環状電極内径 ϕ 38mm

電極材質：スズ箔貼付

試験環境：23℃ $\pm$ 1℃、50%RH $\pm$ 5%RH

・比誘電率

◎：2.8以下（最良）。

○：2.8超2.85以下（良）。

△：2.85超2.9以下（実用上問題なし）。

×：2.9超（実用上問題あり）。

・誘電正接

◎：0.012以下（最良）。

○：0.012超0.016以下（良）。

△：0.016超0.02以下（実用上問題なし）。

×：0.02超（実用上問題あり）。

[0073] (4) 透過率

(3) で得られたフィルムを用いて、自動分光光度計（日立製作所製 U-4000型）を用いて、波長345nmにおける光線透過率を測定した。

◎：80%以上（最良）。

○：40%以上80%未満（良）。

△：20%以上40%未満（実用上問題なし）。

×：20%未満（実用上問題あり）。

[0074] (5) 屈折率（589nm）

(3) で得られたフィルムについて、多波長アッペ屈折計「DR-M2」（アタゴ社製）を用い、測定温度25℃、光源波長589nmで測定した。

◎：1.59以下（最良）。

○：1.59超1.60以下（良）。

△：1.60超1.61未満（実用上問題なし）。

×：1.61以上（実用上問題あり）。

[0075] (6) 引張破断強さ、引張破断伸びおよび引張弾性率

(3) で得られたフィルムを用いてJIS K7127に準拠し、以下の条件で測定した。

試験装置：株式会社インテスコ製、Model 2020

引張速度：50mm/分

試験環境：23℃、60%RH

・引張破断強さ

◎：100MPa以上（最良）。

○：80MPa以上100MPa未満（良）。

△：70MPa以上80MPa未満（実用上問題なし）。

×：70MPa未満（実用上問題あり）。

・引張破断伸び

◎：40%以上（最良）。

○：25%以上40%未満（良）。

△：20%以上25%未満（実用上問題なし）。

×：20%未満（実用上問題あり）。

・引張弾性率

◎：1.8 GPa以上（最良）。

○：1.7 GPa以上1.8 GPa未満（良）。

△：1.6 GPa以上1.7 GPa未満（実用上問題なし）。

×：1.6 GPa未満（実用上問題あり）。

[0076] （7）溶解性

ポリアリレート樹脂15質量部にキシレンまたはシクロヘキサノン85質量部を加えて、ウェーブローターを用いて室温で攪拌した。1日後の樹脂溶液の状態を以下の基準で評価した。

◎：樹脂溶液は流動性を有しており、非常に優れた透明性を示した（最良）。

○：樹脂溶液は流動性を有しており、優れた透明性を示した（良）。

△：樹脂溶液は流動性を有しており、樹脂は溶解していたが、白濁していた（実用上問題なし）。

×：樹脂溶液が流動性を有していなかったか、樹脂が全く溶解していなかった（実用上問題あり）。

[0077] （8）比重

（3）で得られたフィルムから1辺が5 cmである正方形のサンプルを切り出し、電子天秤によりサンプルの重量を測定した。次に、厚み測定装置（ハイデンハイン社製）を用いて、サンプルの厚みを測定した。得られたサンプルの重量と厚みから、比重を求めた。

◎：1.15 g/cm³以下（最良）。

○：1.15 g/cm³超1.17 g/cm³以下（良）。

△：1.17 g/cm³超1.20 g/cm³以下（実用上問題なし）。

× : 1. 20 g/cm³超 (実用上問題あり)。

[0078] 実施例 1

攪拌装置を備えた反応容器中に、二価フェノール成分として1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン(PCDE) 100.00質量部、末端封止剤としてp-tert-ブチルフェノール(PTBP) 1.24質量部、アルカリとして水酸化ナトリウム(NaOH) 172.6質量部、重合触媒としてトリ-n-ブチルベンジルアンモニウムクロライド(TBBAC)の50質量%水溶液を1.22質量部、酸化防止剤としてヒドロサルファイトナトリウム0.50質量部を仕込み、水2800質量部に溶解させた(水相)。また、これとは別に、塩化メチレン2200質量部に、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸クロリド(DEDC) 84.92質量部を溶解させた(有機相)(PCDE : PTBP : DEDC : TBBAC : NaOH = 98.57 : 2.86 : 100.00 : 0.68 : 1500 (モル比))。水相をあらかじめ攪拌しておき、有機相を水相中に強攪拌下で添加し、15℃で2時間、界面重合法で重合をおこなった。その後、攪拌を停止し、水相と有機相をデカンテーションして分離した。水相を除去した後、塩化メチレン500質量部、純水3000質量部および酢酸10質量部を添加して反応を停止し、15℃で30分間攪拌した。その後、有機相を純水で10回洗浄し、有機相をメタノール中に添加してポリマーを沈殿させた。沈殿させたポリマーを濾過した後、150℃真空下で24時間乾燥し、ポリアリレート樹脂を得た。

[0079] 実施例 2～8、比較例 1～7

表1に示すように、樹脂組成を変更する以外は実施例1と同様の操作をおこなって、ポリアリレート樹脂を得た。二価フェノールおよび二価カルボン酸クロライドの使用量はそれぞれ、モル数が実施例1における二価フェノールおよび二価カルボン酸クロライドのモル数と同様であるような量であった。

[0080] 実施例 1～8、比較例 1～7 で得られたポリアリレート樹脂の評価結果を

表 1 に示す。

[0081] [表1]

	樹脂組成(モル比)		評価													
	二価71/-%	二価88/-% 酸 アクリル	Mn k	Mw k	Tg		εr (1MHz)	tan δ (1MHz)	透過率 %	屈折率	溶解性		引張 強さ MPa	引張 伸び %	引張 弾性率 GPa	比重 g/cm ³
					°C	°C					Xy	CHN				
実施例 1	PCDE	DEDG	28	103	2630	2.8	0.0160	84	1.57	23Δ	73Δ	23Δ	1.70	1.10	1.10	1.10
実施例 2	PNDE	DEDG	39	121	241Δ	2.8	0.018Δ	85	1.59	38○	83○	38○	1.70	1.12	1.12	1.12
実施例 3	CODE	DEDG	30	100	240Δ	2.8	0.015○	85	1.57	20Δ	75Δ	20Δ	1.70	1.10	1.10	1.10
実施例 4	PCDE/TMBP =9/1	DEDG	30	97	2650	2.8	0.013○	85	1.57	25○	95○	25○	1.70	1.12	1.12	1.12
実施例 5	PCDE/TMBP =5/5	DEDG	32	108	268○	2.8	0.010	83	1.59	28○	104	28○	1.8	1.14	1.14	1.14
実施例 6	PCDE/TMBP =5/5	DEDG/TPC =8/4	30	111	275	2.8	0.010	46○	1.59	40	102	40	1.8	1.14	1.14	1.14
実施例 7	PCDE/TMBP =5/5	DEDG/TPC =7/3	38	99	278	2.8	0.009	53○	1.59	40	102	40	1.8	1.14	1.14	1.14
実施例 8	PCDE/TMBP =3/7	DEDG	39	97	273○	2.8	0.008	83	1.60	45	110	45	1.8	1.16	1.16	1.16
比較例 1	BisA	DEDG	37	144	218×	3.0×	0.023×	77○	1.82×	91	98○	91	1.8Δ	1.21×	1.21×	1.21×
比較例 2	BisC	DEDG	36	125	210×	3.0×	0.023×	76○	1.82×	76	111	76	1.9	1.21×	1.21×	1.21×
比較例 3	TMBP	DEDG	31	120	289	2.8	0.008	74Δ	1.62×	61	125	61	2.0	1.21×	1.21×	1.21×
比較例 4	BOF	DEDG	40	122	292	3.1×	0.008	75Δ	1.63×	7×	86○	7×	1.9	1.22×	1.22×	1.22×
比較例 5	PCDE	MPC	29	98	263○	2.8	0.012○	0×	1.57	12×	79Δ	12×	1.9	1.08	1.08	1.08
比較例 6	BisC	MPC	30	109	196×	3.0×	0.025×	0×	1.61×	133	89○	133	1.8	1.21×	1.21×	1.21×
比較例 7	BisA	MPC	30	135	202×	3.0×	0.024×	0×	1.61×	135	90○	135	1.8	1.21×	1.21×	1.21×

k: × 1000

PCDE: 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン, PCNE: 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン, CODE: 1,1-ビス(3-ヒドロキシフェニル)エタン, DEDG: 1,1-ビス(2,2,4,4-テトラヒドロ-5H-ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジナフテン-5,9-ジイル)エタン, BOF: 2,2,4,4-テトラヒドロ-5H-ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジナフテン-5,9-ジイル, MPC: 2,2,4,4-テトラヒドロ-5H-ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジナフテン-5,9-ジイル, CHN: シクロヘキサン

- [0082] 実施例 1 ～ 8 のポリアリレート樹脂は、二価フェノール成分および芳香族二価カルボン酸成分に特定モノマーを用いたため、ガラス転移温度、キシレンおよびシクロヘキサノンへの溶解性および透過性が十分に高く、かつ、比誘電率および誘電正接が十分に低かった。また、比重も低いものであった。
- [0083] 比較例 1 のポリアリレート樹脂は、二価フェノール成分に一般式 (1) の残基を与えるモノマーを用いず、ビスフェノール A を用いたため、透過率が不十分であるとともに、耐熱性が低く、比誘電率および誘電正接の値が高く、キシレンへの溶解性が低く、引張弾性率も低かった。また、比重も高かった。
- [0084] 比較例 2 のポリアリレート樹脂は、二価フェノール成分に一般式 (1) の残基を与えるモノマーを用いなかったため、透過率が不十分であるとともに、耐熱性が低く、比誘電率および誘電正接の値が高かった。
- [0085] 比較例 3、4 のポリアリレート樹脂は、二価フェノール成分に一般式 (1) の残基を与えるモノマーを用いず、一般式 (3) を与えるモノマーのみを用いた。比較例 3 では、キシレンおよびシクロヘキサノンへの溶解性が低く、加工性に問題があり、比較例 4 では破断伸びが不十分で機械特性に問題があった。また、比較例 3、4 はいずれも、耐熱性はあるものの、屈折率および比重が高かった。
- [0086] 比較例 5 のポリアリレート樹脂は、二価フェノール成分に一般式 (1) の残基を与えるモノマーを用いたものの、二価カルボン酸成分に一般式 (2) を用いなかったために、透過率が不十分であった。また、機械特性は使える範囲ではあるものの、改善を要するものであった。
- [0087] 比較例 6 および 7 のポリアリレート樹脂は、二価フェノール成分に一般式 (1)、二価カルボン酸成分に一般式 (2) を用いなかったために、耐熱性、誘電特性、透過率、屈折率が不十分であった。また、比重も不十分なものであった。

産業上の利用可能性

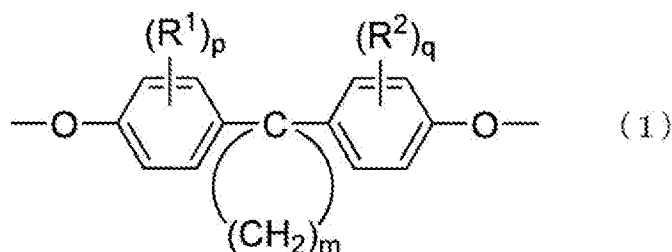
- [0088] 本発明のポリアリレート樹脂およびそれからなるフィルムは、ディスプレ

イ、フィルムコンデンサー、照明、太陽電池、プリント配線等のフィルムとして好適に用いることができる。

請求の範囲

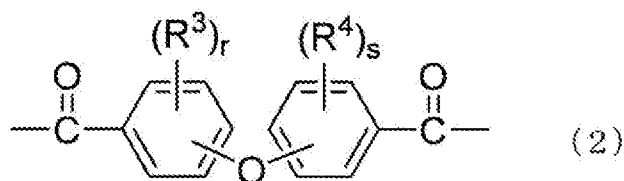
[請求項1] 一般式（１）で示される二価フェノール残基と、一般式（２）で示される芳香族二価カルボン酸残基を含むポリアリレート樹脂。

[化1]



（式（１）中、 R^1 および R^2 は、独立して、炭素数が１～６の炭化水素基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子を表し、 p および q は、独立して、０～４の整数を表し、 m は６～１４の整数を表す。）

[化2]



（式（２）中、 R^3 および R^4 は、独立して、炭素数が１～６の炭化水素基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子を表し、 r および s は、独立して、０～４の整数を表す。）

[請求項2] 一般式（１）で示される二価フェノール残基が、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロドデカン残基である請求項１に記載のポリアリレート樹脂。

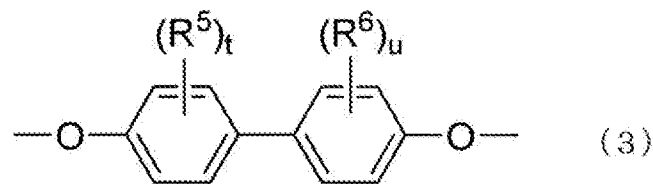
[請求項3] 一般式（２）で示される芳香族二価カルボン酸残基が、ジフェニルエーテル－４，４’－ジカルボン酸残基である請求項１または２に記載のポリアリレート樹脂。

[請求項4] 一般式（１）で表される二価フェノール残基の含有量が、全二価フェノール成分に対して、１０モル％以上である請求項１～３のいずれかに記載のポリアリレート樹脂。

[請求項5] 一般式（２）で示される芳香族二価カルボン酸残基の含有量が、全芳香族二価カルボン酸成分に対して、７０モル％以上である請求項１～４のいずれかに記載のポリアリレート樹脂。

[請求項6] さらに一般式（３）で示されるビフェノール残基を含む請求項１～３のいずれかに記載のポリアリレート樹脂。

[化3]

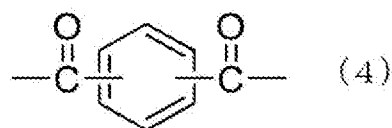


（式（３）中、 R^5 および R^6 は、独立して、炭素数が１～６の炭化水素基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子を表し、 t および u は、独立して、０～４の整数を表す。）

[請求項7] 一般式（３）で示されるビフェノール残基の含有量が、全二価フェノール成分に対して、９０モル％以下である請求項６に記載のポリアリレート樹脂。

[請求項8] さらに一般式（４）で示されるフタル酸残基を含む請求項１～７のいずれかに記載のポリアリレート樹脂。

[化4]



[請求項9] 一般式（４）で示されるフタル酸残基の含有量が、全芳香族二価カルボン酸成分に対して、３０モル％以下である請求項８に記載のポリ

アリレート樹脂。

[請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載のポリアリレート樹脂からなるフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/005635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/668(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G63/668, C08J5/18

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2015-184343 A (Canon Inc.), 22 October 2015 (22.10.2015), claims; paragraphs [0044] to [0055], [0069] (Family: none)	1, 3-10 1-10
X Y	JP 2015-163948 A (Canon Inc.), 10 September 2015 (10.09.2015), claims; paragraphs [0031] to [0046] & US 2015/0220007 A1 claims; paragraphs [0030] to [0039]	1, 3-10 1-10
Y	JP 2001-201880 A (Canon Inc.), 27 July 2001 (27.07.2001), claims; paragraphs [0041] to [0048] (Family: none)	1-10

☒ 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
21 April 2017 (21.04.17)

Date of mailing of the international search report
16 May 2017 (16.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/005635

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-115398 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 26 June 2014 (26.06.2014), claims; paragraphs [0023] to [0052] (Family: none)	1-10
A	JP 2010-96881 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims; paragraphs [0159] to [0178] (Family: none)	1-10
A	JP 2014-189605 A (Unitika Ltd.), 06 October 2014 (06.10.2014), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2015-174908 A (Unitika Ltd.), 05 October 2015 (05.10.2015), entire text (Family: none)	1-10
A	WO 2016/024569 A1 (Unitika Ltd.), 18 February 2016 (18.02.2016), entire text & TW 201613999 A	1-10
P,A	WO 2016/158839 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 06 October 2016 (06.10.2016), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G63/668(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G63/668, C08J5/18

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2015-184343 A (キヤノン株式会社) 2015.10.22, 特許請求の範囲、[0044]-[0055]、[0069] (ファミリーなし)	1, 3-10 1-10
X Y	JP 2015-163948 A (キヤノン株式会社) 2015.09.10, 特許請求の範囲、[0031]-[0046] & US 2015/0220007 A1 特許請求の範囲、[0030]-[0039]	1, 3-10 1-10
Y	JP 2001-201880 A (キヤノン株式会社) 2001.07.27, 特許請求の範囲、[0041]-[0048] (ファミリーなし)	1-10

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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

21.04.2017

国際調査報告の発送日

16.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

4 J

8380

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2014-115398 A (三菱化学株式会社) 2014. 06. 26, 特許請求の範囲、[0023]-[0052] (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2010-96881 A (三菱化学株式会社) 2010. 04. 30, 特許請求の範囲、[0159]-[0178] (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2014-189605 A (ユニチカ株式会社) 2014. 10. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2015-174908 A (ユニチカ株式会社) 2015. 10. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2016/024569 A1 (ユニチカ株式会社) 2016. 02. 18, 全文 & TW 201613999 A	1-10
P, A	WO 2016/158839 A1 (J Xエネルギー株式会社) 2016. 10. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-10