

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5844008号  
(P5844008)

(45) 発行日 平成28年1月13日(2016.1.13)

(24) 登録日 平成27年11月27日(2015.11.27)

(51) Int.Cl. F1  
C08G 63/195 (2006.01) C08G 63/195

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-512431 (P2015-512431)	(73) 特許権者	000004503 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
(86) (22) 出願日	平成26年8月8日(2014.8.8)	(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 睦
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/071017	(74) 代理人	100068526 弁理士 田村 恭生
(87) 国際公開番号	W02015/022915	(74) 代理人	100103115 弁理士 北原 康廣
(87) 国際公開日	平成27年2月19日(2015.2.19)	(72) 発明者	松本 千穂 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内
審査請求日	平成27年3月4日(2015.3.4)	(72) 発明者	秋月 隆昌 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内
(31) 優先権主張番号	特願2013-168192 (P2013-168192)		
(32) 優先日	平成25年8月13日(2013.8.13)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			
前置審査			

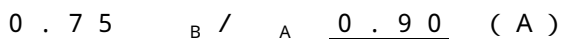
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアリレート樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

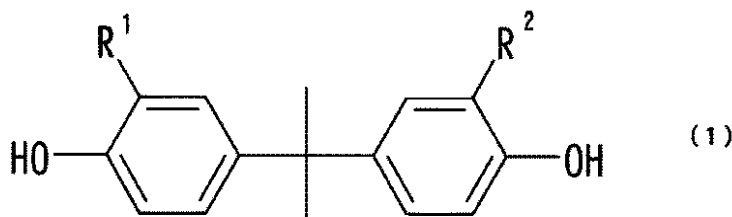
【請求項1】

一般式(1)で示される化合物を含むビスフェノール成分、芳香族ジカルボン酸成分および末端封止剤をモノマー成分として含有し、下記式(A)を満足する、塗料用バインダー、コーティング剤用バインダーまたは接着剤用バインダーとしてのポリアリレート樹脂:



( $A$  は溶媒としてテトラクロロエタンを用い、濃度 1 g/dL、温度 25 で測定したときのインヘレント粘度を表し、 $B$  は溶媒としてフェノール/テトラクロロエタン/酢酸ナトリウムの質量比が 6/4/0.006 の混合液を用い、濃度 1 g/dL、温度 25 で測定したときのインヘレント粘度を表す);

【化1】



(一般式(1)において、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立して、アルキル基を表す)。

【請求項2】

水分を1質量%含有するN-メチルピロリドンに濃度50g/Lで溶解させ、80、3時間加熱処理した後の酸価が40当量/トン以下である請求項1に記載のポリアリレート樹脂。

【請求項3】

前記ポリアリレート樹脂の重合時に使用される全モノマー成分が有するヒドロキシ基の合計数/同全モノマー成分が有するカルボキシ基の合計数の比率が $\frac{100.0}{100.7} \sim \frac{100.0}{101.3}$ 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】

前記末端封止剤が、一価フェノール、一価酸クロライド、一価アルコールおよび一価カルボン酸からなる群から選択される請求項1~3のいずれかに記載のポリアリレート樹脂。

【請求項5】

請求項1~4のいずれかに記載のポリアリレート樹脂を有機溶剤に溶解させてなる樹脂溶液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアリレート樹脂に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリアリレート樹脂はビスフェノール成分および芳香族ジカルボン酸成分をモノマー成分として含有するポリエステルである。ポリアリレート樹脂は、透明性、耐熱性および機械強度に優れていることから、光学部品、保護フィルムおよび電気電子部品等として用いられている。これらの用途では、ポリアリレート樹脂製品の軽量化および薄肉化の要求に応えるため、樹脂の加工方法として樹脂溶液からの湿式紡糸、塗布および噴霧などをおこなう必要が増えてきている。そのため、ポリアリレート樹脂には、有機溶媒への溶解性や溶液安定性が求められている。しかし、ビスフェノール成分に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを用いた最も一般的なポリアリレート樹脂は、有機溶媒への溶解性や溶液安定性が不十分であるという問題点があった。

【0003】

そこで、ビスフェノール成分に、ベンゼン環の3位、または3位と5位を置換したビスフェノールを用いて有機溶媒への溶解性や溶液安定性を向上させたポリアリレート樹脂を得る試みがなされている。例えば、特許文献1では、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを用い、かつ特定の重合触媒を用いることにより、塩化メチレンなどの溶媒を用いたときの塗工液の保存安定性に優れたポリアリレート樹脂を得る技術が開示されている。また、特許文献2では、ベンゼン環の3位と5位を置換したビスフェノールを用いたポリアリレート樹脂を得る技術が開示されている。しかしながら、これらの技術において得られたポリアリレート樹脂は、他の材料との反応性や各種材料への密着性が不十分であるという新たな問題が生じていた。ポリアリレート樹脂の各種材料への密着性が不十分であると、当該ポリアリレート樹脂を被膜材料として使用する場合、および当該ポリアリレート樹脂を被膜が形成される基材の材料として使用する場合、いずれの場合においても、被膜が容易に剥離した。さらに、ベンゼン環の3位と5位を置換したビスフェノールを用いた場合、ポリアリレート樹脂の光フリース転移反応によって発現する紫外線吸収特性を損ねるといった問題もあった。紫外線吸収特性が損なわれると、当該ポリアリレート樹脂から形成された光学部品に入射した紫外線が、ポリアリレート樹脂を透過して、光学部品内部や照射面の反対側を変質させることがあった。

【0004】

一方、界面重合により得られるポリアリレート樹脂は、酸クロライドと、当該酸クロラ

10

20

30

40

50

イドの加水分解により生成するカルボキシル基とが脱塩化水素反応して生成する酸無水物結合「 $-C(=O)-O-C(=O)-$ 」を含むことが知られている。そして、熔融状態で混練する際に、他の樹脂との相溶性を向上させるために、ポリアリレート樹脂に含まれる酸無水物結合量を調整する技術が以前より知られている（特許文献3）。しかしながら、特許文献3で記載されている2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを用いたポリアリレート樹脂をN-メチルピロリドンのような吸湿性の高い極性有機溶媒に溶解して使用する場合、吸湿に由来する水分によって、樹脂中の酸無水物結合が加水分解されるため、溶液安定性が低下するという問題があった。ポリアリレート樹脂において吸湿性の高い極性有機溶媒中での溶液安定性が低下すると、当該溶液形態での保存により、溶液に不溶物が発生し、当該溶液を用いて得られる被膜の透明性や平滑性が低下した。

10

## 【0005】

このように従来技術においては、紫外線吸収特性、有機溶媒への溶解性、吸湿性の高い極性有機溶媒中での溶液安定性、他の材料との反応性および各種材料への密着性のいずれにも優れたポリアリレート樹脂は得られていないのが現状である。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献1】特開平11-209687号公報

【特許文献2】特開平5-43670号公報

【特許文献3】特開昭56-88424号公報

20

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明は上記課題を解決するものであって、十分な紫外線吸収特性および有機溶媒への溶解性を有しつつ、吸湿性の高い極性有機溶媒に溶解させた場合であっても溶液安定性に優れ、さらに、他の材料との反応性や各種材料への密着性にも優れたポリアリレート樹脂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】

## 【0008】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ビスフェノール成分として、ビスフェノールのベンゼン環の3位のみアルキル基を有する後述の一般式(1)で示される化合物を含有するポリアリレート樹脂において、インヘレント粘度の比( $\frac{B}{A}$ )を特定の範囲にすることにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

30

## 【0009】

すなわち、本発明の要旨は、以下の通りである。

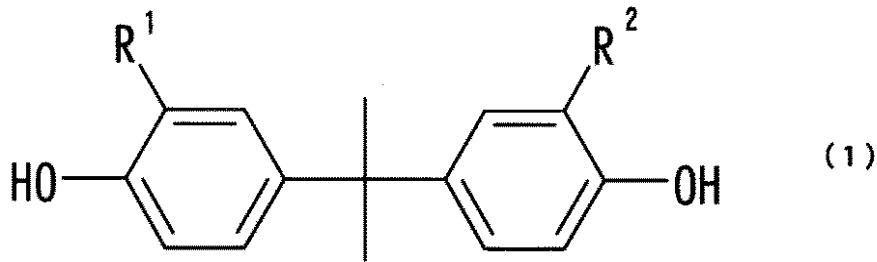
一般式(1)で示される化合物を含むビスフェノール成分および芳香族ジカルボン酸成分をモノマー成分として含有し、下記式(A)を満足するポリアリレート樹脂：

$$\frac{B}{A} = 0.95 \quad (A)$$

( $\frac{B}{A}$ は溶媒としてテトラクロロエタンを用い、濃度1g/dL、温度25℃で測定したときのインヘレント粘度を表し、 $\frac{B}{A}$ は溶媒としてフェノール/テトラクロロエタン/酢酸ナトリウムの質量比が6/4/0.006の混合液を用い、濃度1g/dL、温度25℃で測定したときのインヘレント粘度を表す)；

40

## 【化1】



10

(一般式(1)において、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立して、アルキル基を表す)。

## 【0010】

水分を1質量%含有するN-メチルピロリドンに濃度50g/Lで溶解させ、80℃、3時間加熱処理した後の酸価が40当量/トン以下である前記のポリアリレート樹脂。

## 【0011】

前記のポリアリレート樹脂を有機溶剤に溶解させてなる樹脂溶液。

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明によれば、十分な紫外線吸収特性および有機溶媒への溶解性を有しつつ、吸湿性の高い極性有機溶媒に溶解させた場合であっても溶液安定性に優れ、さらに、他の材料との反応性にも優れたポリアリレート樹脂を提供することができる。本発明のポリアリレート樹脂は、他の材料との反応性に優れ、各種材料への密着性にも優れている。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

以下、本発明について詳細に説明する。

## 【0014】

本発明のポリアリレート樹脂は、モノマー成分としてのビスフェノール成分と芳香族ジカルボン酸成分とから構成される。

## 【0015】

ビスフェノール成分としては、ビスフェノールのベンゼン環の3位のみアルキル基を有する前記一般式(1)で示される化合物を含有させることが必要である。

30

## 【0016】

前記一般式(1)において、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立して、アルキル基を表す。アルキル基としては、例えば、炭素原子数1~6の炭化水素基、特に飽和炭化水素基、好ましくは炭素原子数1~4の飽和炭化水素基が挙げられる。 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立して、好ましくは同時に、メチル基、エチル基、プロピル基、またはブチル基が好ましい。

## 【0017】

一般式(1)で示される化合物としては、例えば、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン[以下、BisCと称することがある]、2,2-ビス(3-エチル-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)プロパンが挙げられる。

40

## 【0018】

ビスフェノール成分において一般式(1)で示される化合物を当該ビスフェノール成分全量に対して90モル%以上含有させることが好ましく、95モル%以上含有させることがより好ましい。ビスフェノール成分に一般式(1)で示される化合物を含有させない場合、吸湿性の高い極性有機溶媒中の溶液安定性(以下、単に溶液安定性と称することがある)および有機溶媒への溶解性(以下、単に溶解性と称することがある)が低下したり、または紫外線吸収特性および各種材料への密着性が低下したりするので好ましくない。例

50

えば、一般式(1)で示される化合物の代わりに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[以下、BisAと称することがある]のようなビスフェノールを含有させた場合、溶液安定性および溶解性が低下する。また例えば、一般式(1)で示される化合物の代わりに、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン[以下、TMBPAと称することがある]のような、ビスフェノールの3位と5位にアルキル基を有するビスフェノールを含有させた場合、紫外線吸収特性および各種材料への密着性が低下する。

#### 【0019】

ビスフェノール成分としては、本発明の効果を損なわない範囲で、一般式(1)で示される化合物以外の他のビスフェノールを含有させてもよい。他のビスフェノールとしては、例えば、BisA、TMBPA、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(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)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-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)ヘキサン、1,1-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサンが挙げられる。他のビスフェノールの含有量は、紫外線吸収特性、溶解性および溶液安定性のさらなる向上の観点からビスフェノール成分において、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、実質的に含まないことがさらに好ましい。

#### 【0020】

芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸等のフタル酸類；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-ブチル基等からなる群から選択されるアルキル基が1個ないし2個置換したテレフタル酸およびイソフタル酸等のフタル酸誘導体類；4,4'-ビフェニルジカルボン酸[BPDCA]、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；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；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'-ジカルボン酸等のジフェニルエーテルジカルボン酸類が挙げられる。機械的強度の点から、フタル酸類およびビフェニルジカルボン酸類から選択される芳香族ジカルボン酸成分を含有させること、特にテレフタル酸およびイソフタル酸を含有させることが好ましい。芳香族ジカルボン酸成分において、フタル酸類およびビフェニルジカルボン酸類、特にテレフタル酸およびイソフタル酸は、あわせて当該芳香族ジカルボン酸成分全量に対して90モル%以上含有させることが好ましく、95モル%以上含有させることがより好ましい。テレフタル酸とイソフタル酸のモル比率は、溶液安定性および溶解性の観点から、テレフタル酸/イソフタル酸=7/3~3/7とすることが好ましく、6/4~4/6とすることがより好ましい。

#### 【0021】

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、ビスフェノール成分および芳香族ジ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成分をモノマー成分として含有させてもよい。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-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサン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-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸が挙げられる。他の成分の含有量

10

20

30

40

50

は、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、実質的に含まないことがより好ましい。

【0022】

本発明のポリアリレート樹脂は、式(A)を満たす必要があり、各種材料への密着性のさらなる向上の観点から、式(B)を満たすことが好ましく、式(C)を満たすことがより好ましい。

$$B / A \quad 0.95 \quad (A)$$

$$B / A \quad 0.90 \quad (B)$$

$$B / A \quad 0.88 \quad (C)$$

【0023】

$A$  は溶媒としてテトラクロロエタンを用い、濃度1g/dL、温度25で測定したときのインヘレント粘度を表し、 $B$  は溶媒としてフェノール/テトラクロロエタン/酢酸ナトリウムの質量比が6/4/0.006の混合液を用い、濃度1g/dL、温度25で測定したときのインヘレント粘度を表す。

【0024】

$B / A$  の値が0.95を超える場合、他の材料との反応性や各種材料への密着性が著しく低下するので好ましくない。

【0025】

$B / A$  の下限値は特に制限されるものではないが、溶液安定性および溶解性のさらなる向上の観点から、 $B / A$  は0.75以上、特に0.85以上であることが好ましい。

密着性、溶液安定性、溶解性および紫外線吸収特性のバランスの観点から最も好ましい

$B / A$  の範囲は、0.88~0.95である。

【0026】

$B / A$  の値はポリアリレート樹脂中の酸無水物結合の割合の指標になる。ポリマー構造中に酸無水物結合が含まれている場合、酢酸ナトリウムを含む溶媒中では、酢酸ナトリウムが酸無水物結合を切断し、ポリアリレート樹脂の分子量が低下する。したがって、ポリアリレート樹脂中に酸無水物結合が多く存在するほど、酢酸ナトリウムを含まない溶媒に基づく $A$ に対して、酢酸ナトリウムを含む溶媒に基づく $B$ の値は小さくなる。つまり $B / A$ の値が小さいほどポリアリレート樹脂に含まれる酸無水物結合は多くなる。

【0027】

ポリアリレート樹脂の $B / A$ の値は、ポリアリレート樹脂の重合時におけるヒドロキシル基の合計/カルボキシル基の合計の当量比率を調整することにより制御することができる。

【0028】

例えば、ヒドロキシル基の合計/カルボキシル基の合計の当量比率を大きくすると、 $B / A$ の値は大きくなる。一方、当該当量比率を小さくすると、 $B / A$ の値は小さくなる。ヒドロキシル基の合計/カルボキシル基の合計の当量比率は通常、100.0/100.6~100.0/101.3であり、好ましくは100.0/100.7~100.0/101.1であり、より好ましくは100.0/100.9~100.0/101.1である。当該当量比率が小さすぎると、 $B / A$ の値は規定範囲よりも小さくなり、当該当量比率が大きすぎると、 $B / A$ の値は規定範囲よりも大きくなる。

【0029】

ヒドロキシル基の合計/カルボキシル基の合計の当量比率とは、重合時に使用される全モノマー成分が有するヒドロキシル基の合計数/同全モノマー成分が有するカルボキシル基の合計数の比率である。なお、重合時において後述の末端封止剤を使用する場合、当該末端封止剤はモノマー成分に包含されるものとする。アルカリ性化合物は、それ自体がポリアリレート樹脂を構成するものではないために、モノマー成分に包含されるものではない。

10

20

30

40

50

## 【0030】

A は通常、0.90～1.20であり、好ましくは1.00～1.20であり、より好ましくは1.05～1.20である。

B は通常、0.70～1.15であり、好ましくは0.75～1.15であり、より好ましくは0.90～1.15である。

## 【0031】

本発明のポリアリレート樹脂は、濃度50g/Lで水分を1質量%含むNMPに溶解させ、80℃、3時間加熱処理した後の酸価（以下、「処理後酸価」という。）が通常、50当量/トン以下であり、溶液安定性および溶解性の観点から、40当量/トン以下、特に35当量/トン以下であることが好ましい。ポリアリレート樹脂の処理後酸価の下限値は特に限定されるものではないが、当該処理後酸価は通常、20当量/トン以上であり、好ましくは25当量/トン以上である。ポリアリレート樹脂の最も好ましい処理後酸価は25～30当量/トンである。

10

## 【0032】

本発明のポリアリレート樹脂において、濃度50g/Lで水分を1質量%含むNMPに溶解させた状態で、80℃、3時間加熱処理した前後の酸価の差（以下、「処理前後の酸価差」という。）は、ポリアリレート樹脂の加水分解性の指標となる。処理前後の酸価差が大きいほど、加水分解性が高いことを示し、処理前後の酸価差が小さいほど、加水分解性が低いことを示す。加水分解性が低いほど、吸湿性の高い極性有機溶媒中での溶液安定性および有機溶媒への溶解性に優れている。ポリアリレート樹脂の処理前後の酸価差は通常、15当量/トン以上であり、他の材料との反応性や各種材料への密着性の観点から、20当量/トン以上、特に25当量/トン以上であることが好ましい。ポリアリレート樹脂の処理前後の酸価差の上限値は特に限定されるものではないが、当該酸価差は通常、40当量/トン以下であり、好ましくは36当量/トン以下である。ポリアリレート樹脂の最も好ましい処理前後の酸価差は20～25当量/トンである。

20

## 【0033】

なお、本発明のポリアリレート樹脂が、式(A)を満たし、処理後酸価および処理前後の酸価差をそれぞれ前記範囲内とするには、後述する製造方法において、ポリアリレート樹脂の重合時におけるヒドロキシ基の合計/カルボキシ基の合計の当量比率を前記した範囲内に制御すればよい。

30

## 【0034】

本発明のポリアリレート樹脂の表面に対する水の接触角は、水性コーティング剤などのコーティング性の観点から、小さいほど好ましい。当該接触角は通常、70～82°であり、好ましくは70～79°であり、より好ましくは70～77°である。接触角はポリアリレート樹脂溶液から製造された平面状被膜に対する水の接触角を後述の方法により測定された値を用いている。

## 【0035】

本発明のポリアリレート樹脂は、界面重合法によって製造することができる。界面重合法としては、芳香族ジカルボン酸成分を水と相溶しない有機溶媒に溶解させた溶液（有機相）を、少なくともビスフェノール成分および重合触媒を含み、好ましくは末端封止剤をさらに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。芳香族ジカルボン酸成分は通常、ハライドの形態で使用される。

40

## 【0036】

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樹脂を溶解する溶媒が好ましい。そのような溶媒としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルムが挙げられ、製造上使いやすいことから、塩化メチレンが好ましい。

## 【0037】

水相に用いるアルカリ水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ性化合物の水溶液が挙げられる。

50

## 【 0 0 3 8 】

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 [PTBP]、*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、メタンスルホニルクロライド、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*-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、PTBPが好ましい。

10

## 【 0 0 3 9 】

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や、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、高分子量で低末端酸価の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。

20

## 【 0 0 4 0 】

本発明のポリアリレート樹脂は、有機溶剤に溶解して樹脂溶液として好適に用いることができる。該ポリアリレート樹脂を溶解するための有機溶剤としては、例えば、*N*-メチルピロリドン (NMP)、ジメチルホルムアミド、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、トルエン、ベンゼン、キシレン、テトラヒドロフラン (THF)、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソランが挙げられる。中でも、ハロゲンフリーの観点から、NMP、ジメチルホルムアミド、トルエン、ベンゼン、キシレン、THF、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソランが好ましく、NMPがより好ましい。

30

## 【 0 0 4 1 】

本発明のポリアリレート樹脂は、他の材料との反応性に優れている。他の材料としては、エポキシ樹脂、ポリイミド、ポリアミドおよびポリエステル等の他のポリマー、耐光安定剤、耐熱安定剤、難燃剤および表面改質剤等の比較的分子量の有機化合物が挙げられる。

40

## 【 0 0 4 2 】

本発明のポリアリレート樹脂は、各種材料への密着性にも優れている。本発明のポリアリレート樹脂は特に、アルミニウム、銅などの金属およびポリアクリル系樹脂などの樹脂に対する密着性に優れている。

本発明のポリアリレート樹脂の優れた密着性は、当該ポリアリレート樹脂を被膜材料として使用する場合においても、当該ポリアリレート樹脂を被膜が形成される基材の材料と

50

して使用する場合においても、得ることができる。

【0043】

本発明のポリアリレート樹脂は、吸湿性の高い極性有機溶媒に溶解させた場合であっても溶液安定性に優れる。このため、本発明のポリアリレート樹脂は、当該極性有機溶剤中で、上記のような他の材料と反応させたり、塗料、コーティング剤、接着剤、キャストフィルムとして好適に用いたりすることができる。吸湿性の高い極性有機溶媒とは、全量に対して1質量%の水を添加して混合しても、透明性を維持できる程度の水混和性を有する極性有機溶媒のことである。そのような極性有機溶媒の具体例としては、例えば、NMP、THF、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン等が挙げられる。

【実施例】

【0044】

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。

【0045】

(1) インヘレント粘度 ( $A$ )

ポリアリレート樹脂を1,1,2,2-テトラクロロエタンに溶解し、濃度1g/dLの試料溶液を作製した。続いて、ウベローデ型粘度計を用い、25の温度にて試料溶液および溶媒の落下時間を測定し、以下の式を用いてインヘレント粘度 ( $A$ ) を求めた。

インヘレント粘度 =  $[ \ln ( \text{試料溶液の落下時間} / \text{溶媒のみの落下時間} ) ] / \text{樹脂濃度}$   
(g/dL)

【0046】

(2) インヘレント粘度 ( $B$ )

「1,1,2,2-テトラクロロエタン」を「フェノール/テトラクロロエタン/酢酸ナトリウムの質量比が6/4/0.006の混合液」に変更する以外は、 $A$ と同様の操作をおこなって測定した。

【0047】

(3) 溶液安定性

ポリアリレート樹脂を、水を1質量%含むNMP、1,4-ジオキサン、THFのいずれかの溶媒に室温(25)で溶解させて、濃度50g/Lの樹脂溶液を作製した。この樹脂溶液を、NMPまたは1,4-ジオキサンの場合は80で、THFの場合は55で3時間加熱し、室温に戻した後に10日間静置して得られた樹脂溶液について、以下の基準で評価した。

○ : 透明であった。

○ : 白濁した(実用上問題なし)。

× : 不溶物が沈殿した。

【0048】

(4) 溶解性

ポリアリレート樹脂を、トルエンに室温(25)で溶解させて、濃度50g/Lの樹脂溶液を作製した。この樹脂溶液をそのまま、以下の基準で評価した。

○ : 透明であった。

× : 不溶物があった。

【0049】

(5) 酸価

ポリアリレート樹脂0.3gを塩化メチレン20mLに溶解し、指示薬としてフェノールレッドを加え、0.1N水酸化カリウム-ベンジルアルコール溶液で滴定し、加熱処理前の酸価を求めた。

また、(3)で得られた樹脂溶液をメタノールに滴下し、沈殿したポリマーを濾過、乾燥したポリアリレート樹脂についても、上記と同様に測定し、加熱処理後の酸価を求めた。

。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 0 】

( 6 ) 紫外線吸収特性 ( 樹脂フィルムの波長 3 8 0 n m における透過率 )

ポリアリレート樹脂 1 5 質量部にクロロホルム 8 5 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、P E Tフィルム上に塗膜を形成した。室温で風乾後、P E Tフィルムから剥離し、減圧にて 1 5 0 で 2 4 時間乾燥して、厚さ 1 0 0 μ m のフィルムを作製した。

得られたフィルムの片面に、ケミカルランプ F L 1 0 B L ( 東芝ライテック社製 ) 3 本を装着したライトボックス ( サンハヤト社製 ) を用いて、照度 1 m W / c m <sup>2</sup> の紫外線を 1 週間照射した後、J I S K 0 1 1 5 に準拠して、島津製作所社製分光光度計 U V - 1 7 0 0 を用いて、波長 3 8 0 n m における光線透過率を測定した。

3 8 0 n m の透過率は、1 0 % 未満が実用上問題のない範囲であり、5 % 未満が好ましい範囲であり、1 % 未満がより好ましい範囲である。

## 【 0 0 5 1 】

( 7 ) 接触角

ポリアリレート樹脂 1 5 質量部にクロロホルム 8 5 質量部を加え 2 5 室温で攪拌溶解することにより、ポリマー濃度 1 5 質量% のポリマー溶液を得た。得られた樹脂溶液を用いて、P E Tフィルム上に塗膜を形成した。室温で風乾後、P E Tフィルムから剥離し、減圧にて 1 5 0 で 2 4 時間乾燥して、厚さ 1 0 0 μ m のフィルムを作製した。得られたポリアリレートフィルムに、J I S R 3 2 5 7 に準拠し、協和界面科学社製接触角 C A - D T ・ A 型を用いて、2 0 × 5 0 % R H の環境下で、純水を滴下することで接触角の測定をおこなった。接触角が小さいほど濡れ性が高く、水性コーティング剤などのコーティング性が良くなる。

## 【 0 0 5 2 】

( 8 ) 密着性

( 8 - 1 )

ポリアリレート樹脂 1 0 質量部、N M P を 9 0 質量部加え、2 5 室温で攪拌溶解することにより、ポリマー濃度 1 0 質量% のポリマー溶液を得た。次に、このポリマー溶液を基材としての各種基板にコーティングした。基材は表面を予めアセトンで脱脂した上で、安田精機社製フィルム製膜機 5 4 2 - A B にセットし、ベーカー式アプリケーションで溶液を基材表面に塗布した。用いた基材は次の通り：軟アルミ箔 ( 住軽アルミ箔社、厚み 8 0 μ m ) 、電解銅箔 ( 福田金属箔社 ) のマット面。塗布した溶液を室温にて 1 0 分間風乾し、9 0 で 3 分間の予備乾燥を行った。その後、2 0 0 で 1 0 分間の本乾燥を行い、基材上に厚さが約 4 μ m の透明な乾燥被膜を形成させた。

## 【 0 0 5 3 】

( 8 - 2 )

ポリアリレート樹脂 1 5 質量部にクロロホルム 8 5 質量部を加え 2 5 室温で攪拌溶解することにより、ポリマー濃度 1 5 質量% のポリマー溶液を得た。得られた樹脂溶液を用いて、P E Tフィルム上に塗膜を形成した。室温で風乾後、P E Tフィルムから剥離し、減圧にて 1 5 0 で 2 4 時間乾燥して、厚さ 1 0 0 μ m のフィルムを作製した。得られたフィルムにワイヤーバー N o . 5 でアクリル系エマルジョン C E - 6 4 0 0 ( D I C 社 ) を塗布し、1 0 0 1 5 分間乾燥して厚さ 5 μ m の被膜を形成させた。

## 【 0 0 5 4 】

( 8 - 3 )

( 8 - 1 ) および ( 8 - 2 ) で得られたサンプルに、カッターナイフを用いて、基材に達する深さで被膜に切れ目を入れた。( 8 - 1 ) で得られたサンプルのカット面はポリアリレート樹脂被膜面であり、( 8 - 2 ) で得られたサンプルのカット面はアクリル樹脂被膜面である)。切れ目は長さ 1 0 m m 、間隔 1 m m で格子状に入れ、1 0 0 個の升目をつけた。このようにして準備したカット面に、ニチバン社製セロハンテープ ( 登録商標 ) ( 幅 1 2 m m ) を貼り、上からこすりつけて十分貼り付けた後、基板から 9 0 ° の角度で上方に引き剥がした。このようにテープ剥離した試料の被膜の状態を目視して、剥離しな

10

20

30

40

50

った升目の数 (N) を確認した (最大 100、最小 0)。この個数 (N) が大きいほど密着性に優れている。N は、70 以上が実用上問題のない範囲であり、80 以上が好ましい範囲であり、85 以上がより好ましい範囲である。

## 【0055】

## 実施例 1

攪拌装置を備えた反応容器中に、ビスフェノール成分として BisC 100.00 質量部、末端封止剤として PTBP 0.9929 質量部、アルカリとして水酸化ナトリウム (NaOH) 40.9 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 (TBBA) の 50 質量% 水溶液を 1.66 質量部仕込み、水 2640 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 2020 質量部に、MPC (イソフタル酸クロライド/テレフタル酸クロライド = 1/1 (モル比) 混合物) 80.35 質量部を溶解させた (有機相) (BisC : PTBP : MPC : TBBA : NaOH = 99.16 : 1.68 : 100.60 : 0.68 : 260 (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。この後、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 質量部と酢酸 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、120 真空下で 12 時間乾燥し、ポリアリレート樹脂を得た。

10

20

## 【0056】

## 実施例 2 ~ 5 ならびに比較例 1 ~ 3

表 1 に示すように、モノマーの種類および組成比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。

## 【0057】

## 【表 1】

	組成(モル比)					ヒドロキシル基の合計/ カルボキシル基の合計 の当量比率
	ビスフェノール成分		末端封止剤 PTBP	芳香族ジカルボン酸成分		
				MPC	BPDC	
実施例1 (参考例)	BisC	99.16	1.68	100.60	—	100.0/100.6
実施例2	BisC	99.16	1.68	100.80	—	100.0/100.8
実施例3	BisC	99.16	1.68	101.00	—	100.0/101.0
実施例4	BisC	99.16	1.68	101.20	—	100.0/101.2
実施例5 (参考例)	BisC	99.16	1.68	—	100.60	100.0/100.6
比較例1	BisC	99.16	1.68	100.00	—	100.0/100.0
比較例2	TMBPA	99.16	1.68	100.60	—	100.0/100.6
比較例3	BisA	99.16	1.68	100.60	—	100.0/100.6

30

40

## 【0058】

【表 2】

	インヘレント粘度			溶液安定性			溶解性 トルエン	酸価(当量/トン)		透過率 (%)	接触角 (°)	密着性		
	$\eta_A$	$\eta_B$	$\eta_B/\eta_A$	NMP	1,4-ジオキサン	THF		加熱 処理前	加熱 処理後			アルミ	銅	アクリル 樹脂
実施例1 (参考例)	1.06	1.01	0.95	○	○	○	○	7	28	<1	80	72	70	75
実施例2	1.05	0.95	0.90	○	○	○	○	7	29	<1	78	82	81	83
実施例3	1.02	0.88	0.86	○	○	○	○	7	35	<1	75	87	86	86
実施例4	1.01	0.79	0.78	△	△	△	○	9	45	<1	72	90	90	92
実施例5 (参考例)	1.20	1.14	0.95	○	○	○	○	8	30	<1	81	71	70	73
比較例1	1.10	1.08	0.98	○	○	○	○	7	21	<1	85	54	55	56
比較例2	1.04	0.98	0.94	○	○	○	○	7	25	40	80	65	63	65
比較例3	1.03	0.98	0.95	×	×	×	×	7	42	<1	81	72	71	71

10

20

30

40

## 【0059】

実施例1～5のポリアリレート樹脂は、ビスフェノール成分に特定モノマーを特定量用い、かつ  $\eta_B/\eta_A$  を特定の範囲に制御したため、各種材料への密着性および有機溶媒への溶解性に優れており、吸湿性の高い極性有機溶媒に溶解させた場合であっても溶液安定性に優れていた。

50

## 【 0 0 6 0 】

比較例 1 のポリアリレート樹脂は、 $B / A$  が 0 . 9 5 を超えていたため、密着性が不良であった。

比較例 2 のポリアリレート樹脂は、ビスフェノール成分に特定モノマーを用いず T M B P A を用いたため、波長 3 8 0 n m の紫外線の透過率が高く、密着性も不十分であった。

比較例 3 のポリアリレート樹脂は、ビスフェノール成分に特定モノマーを用いず B i s A を用いたため、 $B / A$  を特定の範囲に制御しても、処理後酸価が高く、吸湿性の高い極性有機溶媒に溶解させた場合の溶液安定性が低かった。

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 0 6 1 】

本発明のポリアリレート樹脂は、塗料用バインダー、コーティング剤用バインダー、接着剤用バインダーとして有用である。本発明のポリアリレート樹脂はキャストフィルムとしても有用である。本発明のポリアリレート樹脂は特に、ポリアリレート樹脂が本来有する耐摩耗性にも優れている。

---

フロントページの続き

審査官 藤井 勲

- (56)参考文献 特開昭56-088424(JP,A)  
特開平11-209687(JP,A)  
特開2000-001530(JP,A)  
特開2000-119593(JP,A)  
特開2000-136234(JP,A)  
特開2000-143787(JP,A)  
特開2000-159870(JP,A)  
特開2000-159871(JP,A)  
特開2000-273160(JP,A)  
特開2000-302853(JP,A)  
特開2001-059019(JP,A)  
特開2009-086604(JP,A)  
国際公開第2014/115746(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/00 - 63/91  
CAplus/REGISTRY(STN)