(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
2024年9月6日(06.09.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/181315 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 63/193 (2006.01) *C08G 63/79* (2006.01)
C08G 63/00 (2006.01) *C08G 63/672* (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01) *C09D 167/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/006596

(22) 国際出願日： 2024年2月22日(22.02.2024)

(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 2023-031078 2023年3月1日(01.03.2023) 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２６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).

(74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (**ITOH Hideaki** et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号 ザイマックス岩本町ビル６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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,

(54) **Title:** POLYARYLATE, METHOD FOR PRODUCING POLYARYLATE, COATING COMPOSITION, COATING FILM, AND METHOD FOR PRODUCING COATING FILM

(54) 発明の名称： ポリアリレート、ポリアリレートの製造方法、コーティング用組成物、コーティング膜、コーティング膜の製造方法

(57) **Abstract:** A first problem to be solved by the present invention is to provide: a polyarylate which makes it possible to form a film having excellent heat resistance and abrasion resistance; and a method for producing the polyarylate. A second problem to be solved by the present invention is to provide a coating composition, a coating film, and a method for producing a coating film. The polyarylate according to the present invention contains a repeating unit I, a repeating unit II, and a repeating unit represented by formula (III). The repeating unit I is at least one of repeating units represented by formula (I-A) to formula (I-C), the repeating unit II is at least one of repeating units represented by formula (II-A) to formula (II-E), the ratio of the content of the repeating unit II to the total content of the repeating unit I and the repeating unit II is 10 mol% or more, and requirement 1 is satisfied. Requirement 1: the solubility in tetrahydrofuran is 5 mass% or more.

(57) 要約：本発明の第１の課題は、耐熱性及び耐摩耗性に優れる膜を形成できるポリアリレート、及びその製造方法を提供することである。また、本発明の第２の課題は、コーティング用組成物、コーティング膜、及びコーティング膜の製造方法を提供することである。 本発明のポリアリレートは、繰り返し単位Ｉと、繰り返し単位ＩＩと、式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位と、を含むポリアリレートであって、上記繰り返し単位Ｉが、式（Ｉ－Ａ）～式（Ｉ－Ｃ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種であり、上記繰り返し単位ＩＩが、式（ＩＩ－Ａ）～式（ＩＩ－Ｅ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種であり、上記繰り返し単位Ｉと上記繰り返し単位ＩＩとの合計含有量に対する、上記繰り返し単位ＩＩの含有量が、１０モル％以上であり、要件１を満たす。 要件１：テトラヒドロフランへの溶解度が５質量％以上である。

WO 2024/181315 A1

［続葉有］

IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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 ：

ポリアリレート、ポリアリレートの製造方法、コーティング用組成物、コーティング膜、コーティング膜の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、ポリアリレート、ポリアリレートの製造方法、コーティング用組成物、コーティング膜、及びコーティング膜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繰り返し単位と芳香族ジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位とを含むポリエステルは、耐熱性及び機械的強度等に優れることから、工業的に広く使用されている。

例えば、特許文献１及び２では、電子輸送物質及び所定構造のポリエステル樹脂（ポリアリレート）を含む表面層を有する電子写真感光体を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１７－２１５５８４号公報

特許文献2：特開２０１９－０９５６４２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　本発明者は、特許文献１及び２に記載されたポリエステル樹脂（ポリアリレート）の合成を試みて、得られたポリアリレートと機能性材料とを含む膜を作製し、その性能について検討したところ、上記膜は高温で加熱処理が施されると、曇り（ヘイズ）や着色が発生したり、膜中に含まれる機能性材料の泣き出しが生じる場合があることを明らかとした。つまり、ポリアリレートと機能性材料とを含む膜の耐熱性をより向上させる余地があることを明ら

かとした。また、ポリアリレートについて検討したところ、より優れた耐摩耗性を有する膜を形成できる余地があることを明らかとした。

[0005] そこで、本発明は、耐熱性及び耐摩耗性に優れる膜を形成できるポリアリレート、及びその製造方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、コーティング用組成物、コーティング膜、及びコーティング膜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] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。すなわち、以下の構成により上記課題が解決されることを見出した。

[0007] 〔１〕 繰り返し単位Ｉと、繰り返し単位ＩＩと、後述する式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位と、を含むポリアリレートであって、

上記繰り返し単位Ｉが、後述する式（Ｉ－Ａ）～式（Ｉ－Ｃ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種であり、

上記繰り返し単位ＩＩが、後述する式（ＩＩ－Ａ）～式（ＩＩ－Ｅ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種であり、

上記繰り返し単位Ｉと上記繰り返し単位ＩＩとの合計含有量に対する、上記繰り返し単位ＩＩの含有量が、１０モル％以上であり、

要件１を満たす、ポリアリレート。

要件１：テトラヒドロフランへの溶解度が５質量％以上である。

〔２〕 上記繰り返し単位Ｉが、後述する式（Ｉ－Ａａ）で表される繰り返し単位を含む、〔１〕に記載のポリアリレート。

〔３〕 上記繰り返し単位ＩＩが、上記式（ＩＩ－Ａ）で表される繰り返し単位及び上記式（ＩＩ－Ｂ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種を含む、〔１〕又は〔２〕に記載のポリアリレート。

〔４〕 上記式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位が、後述する式（ＩＩＩ－Ａ）～式（ＩＩＩ－Ｄ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種を含む、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のポリアリレート。

〔５〕　上記式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位が、式（ＩＩＩ－Ａ）で表される繰り返し単位を含む、〔４〕に記載のポリアリレート。

〔６〕　上記繰り返し単位Ｉと上記繰り返し単位ＩＩとの合計含有量に対する、上記繰り返し単位ＩＩの含有量が、２６モル％以上である、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のポリアリレート。

〔７〕　化合物ｉと後述する式（ｉｉｉ）で表される化合物とを反応させる工程１と、

上記工程１で得られた生成物と化合物ｉｉとを反応させる工程２と、を有し、

上記化合物ｉが、後述する式（ｉ－Ａ）～式（ｉ－Ｃ）で表される化合物の少なくとも１種であり、

上記化合物ｉｉが、後述する式（ｉｉ－Ａ）～式（ｉｉ－Ｅ）で表される化合物の少なくとも１種であり、

上記化合物ｉの使用量と上記化合物ｉｉの使用量の合計量に対する、上記化合物ｉｉの使用量が、１０モル％以上である、ポリアリレートの製造方法。

〔８〕　上記工程１及び上記工程２における上記反応が、界面重合反応である、〔７〕に記載のポリアリレートの製造方法。

〔９〕　上記化合物ｉが、後述する式（ｉ－Ａａ）で表される化合物を含む、〔７〕又は〔８〕に記載のポリアリレートの製造方法。

〔１０〕　上記化合物ｉｉが、上記式（ｉｉ－Ａ）で表される化合物及び上記式（ｉｉ－Ｂ）で表される化合物の少なくとも１種を含む、〔７〕～〔９〕のいずれかに記載のポリアリレートの製造方法。

〔１１〕　上記式（ｉｉｉ）で表される化合物が、後述する式（ｉｉｉ－Ａ）～式（ｉｉｉ－Ｄ）で表される化合物の少なくとも１種を含む、〔７〕～〔１０〕のいずれかに記載のポリアリレートの製造方法。

〔１２〕　上記式（ｉｉｉ）で表される化合物が、式（ｉｉｉ－Ａ）で表される化合物を含む、〔１１〕に記載のポリアリレートの製造方法。

〔１３〕　上記化合物ｉの使用量と上記化合物ｉｉの使用量の合計量に対する、上記化合物ｉｉの使用量が、２６モル％以上である、〔７〕～〔１２〕のいずれかに記載のポリアリレートの製造方法。

〔１４〕　〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のポリアリレートを含む、コーティング用組成物。

〔１５〕　〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のポリアリレートを含む、コーティング膜。

〔１６〕　〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のポリアリレートを含むコーティング用組成物を使用して基材をコーティングする工程を含む、コーティング膜の製造方法。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、耐熱性及び耐摩耗性に優れる膜を形成できるポリアリレート、及びその製造方法を提供できる。

また、本発明によれば、コーティング用組成物、コーティング膜、及びコーティング膜の製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009]　以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされる場合があるが、本発明はそのような実施態様に制限されない。

[0010]　本明細書中における基（原子団）の表記について、本発明の趣旨に反しない限り、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さない基と共に置換基を有する基をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。また、本明細書中における「有機基」とは、少なくとも１個の炭素原子を含む基をいう。

置換基は、特に断らない限り、１価の置換基が好ましい。

[0011]　本明細書において、「～」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。

[0012] 本明細書において、ポリマーが同一表示の（同一の一般式で表される）複数の繰り返し単位を有する場合、各繰り返し単位は同一又は異なっていてもよい。

[0013] 本明細書において、ポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算値である。なお、ＧＰＣにおける溶離液としてはテトラヒドロフランが好ましい。上記重量平均分子量の好適態様は、溶離液としてテトラヒドロフランを用いて測定したポリスチレン換算値である。

[0014] 本明細書において表記される２価の基の結合方向は、特に断らない限り制限されない。例えば、「Ｘ－Ｙ－Ｚ」なる式で表される化合物中の、Ｙが－ＣＯＯ－である場合、Ｙは、－ＣＯ－Ｏ－であってもよく、－Ｏ－ＣＯ－であってもよい。また、上記化合物は「Ｘ－ＣＯ－Ｏ－Ｚ」であってもよく「Ｘ－Ｏ－ＣＯ－Ｚ」であってもよい。

[0015] 本明細書において、固形分とは、膜を形成する成分を意図し、溶剤は含まれない。また、膜を形成する成分であれば、その性状が液体状であっても、固形分とみなす。

[0016] ［特定ポリアリレート］

本発明のポリアリレート（以下「特定ポリアリレート」ともいう。）は、

後述する式（Ｉ－Ａ）～式（Ｉ－Ｃ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種である繰り返し単位Ｉ（以下「繰り返し単位Ｉ」ともいう。）と、

後述する式（ＩＩ－Ａ）～式（ＩＩ－Ｅ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種である繰り返し単位ＩＩ（以下「繰り返し単位ＩＩ」ともいう。）と、

後述する式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位（以下「繰り返し単位ＩＩＩ」ともいう。）と、を含むポリアリレートであって、

上記繰り返し単位Ｉと上記繰り返し単位ＩＩとの合計含有量に対する、上記繰り返し単位ＩＩの含有量が、１０モル％以上であり、

要件１を満たす。

要件１：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）への溶解度が５質量％以上である。

[0017] このような構成を有する本発明のポリレートによれば、耐熱性及び耐摩耗性に優れる膜を形成できる。本発明の上記作用効果の機序は必ずしも明らかではないが、本発明者は以下の通り推察している。

今般、本発明者は、特許文献１や特許文献２の実施例欄に記載される合成手法を用いてポリアリレートを合成して検討したところ、繰り返し単位Ｉ～ＩＩＩを含み、且つ、ポリアリレートの耐摩耗性向上に寄与する成分である繰り返し単位ＩＩの導入量を所定値以上とした場合（具体的には、繰り返し単位Ｉと繰り返し単位ＩＩの合計含有量に対する繰り返し単位ＩＩの含有量を１０モル％以上とした場合）、得られるポリアリレートは、耐摩耗性や耐熱性が劣ることがあることを知見した。

本発明者は、更に上記知見に基づいて検討したところ、ポリアリレートのＴＨＦへの溶解度が５質量％以上である場合、ポリアリレートと機能性材料とを含む膜の耐熱性が著しく向上することを明らかとした。この理由は必ずしも明らかではないが、ＴＨＦへの溶解度が５質量％以上のポリアリレートは、繰り返し単位Ｉ、繰り返し単位ＩＩ、及び繰り返し単位ＩＩＩの交互共重合性が比較的高い（換言すると、特定の繰り返し単位が過度に偏在した構造部位（例えば、繰り返し単位Ｉと繰り返し単位ＩＩＩとが連続する構造部位）の発生が抑制されており、繰り返し単位Ｉ～ＩＩＩが比較的均一に配置された構造をとる）ためと推測される。すなわち、このようなポリアリレートと機能性材料とを含む膜は、上記ポリアリレートの主鎖における各繰り返し単位の配置の優れた均一性に起因して、高温で加熱処理等を施されても曇りや着色が発生したり、膜中に含まれる機能性材料の泣き出しが生じにくいと考えている。

以下、本発明のポリアリレートを使用して形成される膜の耐熱性がより優れること、及び／又は、本発明のポリアリレートを使用して形成される膜の耐摩耗性がより優れることを、「本発明の効果がより優れる」ともいう。

以下、まず、本発明のポリアリレート及びその製造方法について詳述する。

[0018] 〔特定ポリアリレートの構造〕

本発明のポリアリレート（特定ポリアリレート）は、繰り返し単位Ｉ、繰り返し単位ＩＩ、及び繰り返し単位ＩＩＩを含む。

[0019] ＜繰り返し単位Ｉ＞

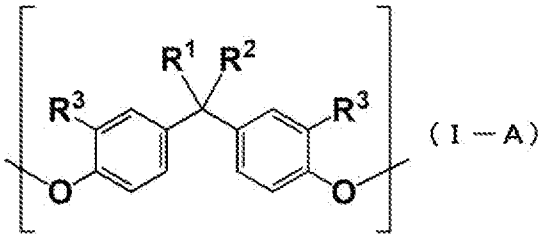
繰り返し単位Ｉは、式（Ｉ－Ａ）～式（Ｉ－Ｃ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種である。

繰り返し単位Ｉとしては、本発明の効果がより優れる点で、式（Ｉ－Ａ）で表される繰り返し単位を含むのが好ましく、式（Ｉ－Ａａ）で表される繰り返し単位を含むのがより好ましい。

以下、式（Ｉ－Ａ）～式（Ｉ－Ｃ）で表される繰り返し単位について説明する。

[0020] （式（Ｉ－Ａ）で表される繰り返し単位）

[0021] [化1]



（Ｉ－Ａ）

[0022] 式（Ｉ－Ａ）中、Ｒ[1]は、置換基を有していてもよい、炭素数４以上の分岐鎖状アルキル基を表す。

Ｒ[1]の炭素数は、４～２０が好ましく、４～１５がより好ましく、４～１０が更に好ましく、４～８が特に好ましく、４～６が特に好ましい。

Ｒ[1]としては、例えば、１－メチルプロピル基、２－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、及び１１－メチルドデシル基が挙げられる。

なかでも、R^1としては、１－メチルプロピル基、２－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、又は２，４，４－トリメチルペンチル基が好ましく、２－メチルプロピル基、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、又は１－エチルヘプチル基がより好ましく、２－メチルプロピル基、１－エチルブチル基、１－エチルペンチル基、又は２，４，４－トリメチルペンチル基が更に好ましい。

[0023] R^2は、水素原子、置換基を有していてもよい直鎖状アルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

R^2で表される直鎖状アルキル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～６がより好ましく、１～４が更に好ましい。

上記R^2で表される直鎖状アルキル基が有していていもよい置換基としては特に制限されず、例えば、アルコキシ基、アシル基、及びアシルオキシ基等が挙げられる。上記アルコキシ基、アシル基、及びアシルオキシ基が含むアルキル基部位としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。上記アルキル基並びアルコキシ基、アシル基、及びアシルオキシ基が含むアルキル基部位の炭素数としては、１～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、１～６が更に好ましい。

上記R^2で表される直鎖状アルキル基としては、置換基を有さないのも好ましい。

R^2で表される直鎖状アルキル基としては、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。

[0024] R^2で表される置換基を有していてもよいアリール基の炭素数は、６～２６が好ましく、６～２０がより好ましく、６～１５が更に好ましく、６～１２が特に好ましく、６～１０が最も好ましい。

上記R^2で表されるアリール基が有していていもよい置換基としては特に制限されず、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、及びアシルオキシ基等が挙げられる。

上記アルキル基並びアルコキシ基、アシル基、及びアシルオキシ基が含むアルキル基部位としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。上記アルキル基並びアルコキシ基、アシル基、及びアシルオキシ基が含むアルキル基部位の炭素数としては、１～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、１～６が更に好ましい。

R^2で表される置換基を有していてもよいアリール基としては、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、又は２－ナフチル基が好ましい。

R^2としては、水素原子又はメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0025] R^3は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

R^3で表されるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよい。

R^3で表されるアルキル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～６がより好ましく、１～４が更に好ましい。

上記R^3で表されるアルキル基が有していていもよい置換基としては特に制限されず、例えば、アルコキシ基、アシル基、及びアシルオキシ基等が挙げられる。上記アルコキシ基、アシル基、及びアシルオキシ基が含むアルキル基部位としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。上記アルキル基並びアルコキシ基、アシル基、及びアシルオキシ基が含むアルキル基部位の炭素数としては、１～２０が好ましく、１～１０がより好まし

く、１～６が更に好ましい。

上記Ｒ[3]で表されるアルキル基としては、置換基を有さないのも好ましい。

Ｒ[3]で表されるアルキル基としては、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。

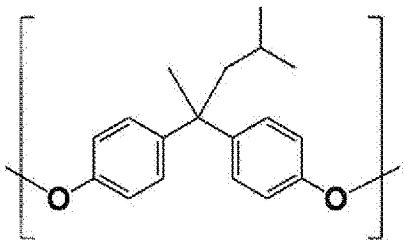
Ｒ[3]で表される置換基を有していてもよいアリール基は、式（Ｉ－Ａ）中のＲ[2]で表される置換基を有していてもよいアリール基と同義であり、好適態様も同じである。

Ｒ[3]としては、水素原子又はメチル基が好ましい。

[0026] ただし、式（Ｉ－Ａ）中、Ｒ[1]とＲ[2]とが互いに結合して環構造が形成されることはない。

[0027] 式（Ｉ－Ａ）で表される繰り返し単位としては、本発明の効果がより優れる点で、式（Ｉ－Ａａ）で表される繰り返し単位を含むのが更に好ましい。

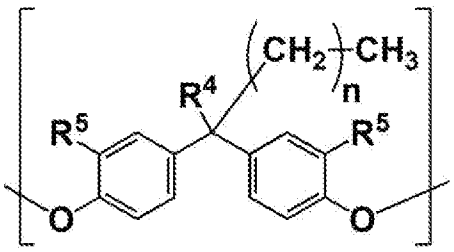
[0028] [化2]



（Ｉ－Ａａ）

[0029] （式（Ｉ－Ｂ）で表される繰り返し単位）

[0030] [化3]



（Ｉ－Ｂ）

[0031] 式（Ｉ－Ｂ）中、Ｒ[4]は、水素原子、置換基を有していてもよい直鎖状アルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

Ｒ[4]で表される置換基を有していてもよい直鎖状アルキル基は、式（Ｉ－Ａ）中のＲ[2]で表される置換基を有していてもよい直鎖状アルキル基と同義であ

り、好適態様も同じである。

R^4で表される置換基を有していてもよいアリール基は、式（Ｉ－Ａ）中のR^2で表される置換基を有していてもよいアリール基と同義であり、好適態様も同じである。

R^4としては、水素原子又はメチル基が好ましい。

[0032] R^5は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

R^5で表される置換基を有していてもよいアルキル基は、式（Ｉ－Ａ）中のR^3で表される置換基を有していてもよいアルキル基と同義であり、好適態様も同じである。

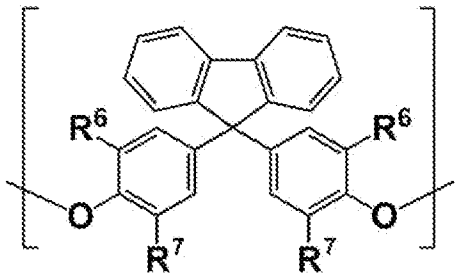
R^5で表される置換基を有していてもよいアリール基は、式（Ｉ－Ａ）中のR^2で表される置換基を有していてもよいアリール基と同義であり、好適態様も同じである。

[0033] ｎは、２～２０の整数を表す。

ｎは、３～２０の整数が好ましく、４～２０の整数がより好ましく、４～１５の整数が更に好ましく、５～１３の整数が特に好ましく、６～１０の整数が最も好ましい。

[0034]（式（Ｉ－Ｃ）で表される繰り返し単位）

[0035][化4]



（Ｉ－Ｃ）

[0036] 式（Ｉ－Ｃ）中、R^6は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

式（Ｉ－Ｃ）中、R^6で表される置換基を有していてもよいアルキル基及び置換基を有していてもよいアリール基は、各々、式（Ｉ－Ａ）中のR^3で表さ

れる置換基を有していてもよいアルキル基及び置換基を有していてもよいアリール基と同義であり、好適態様も同じである。

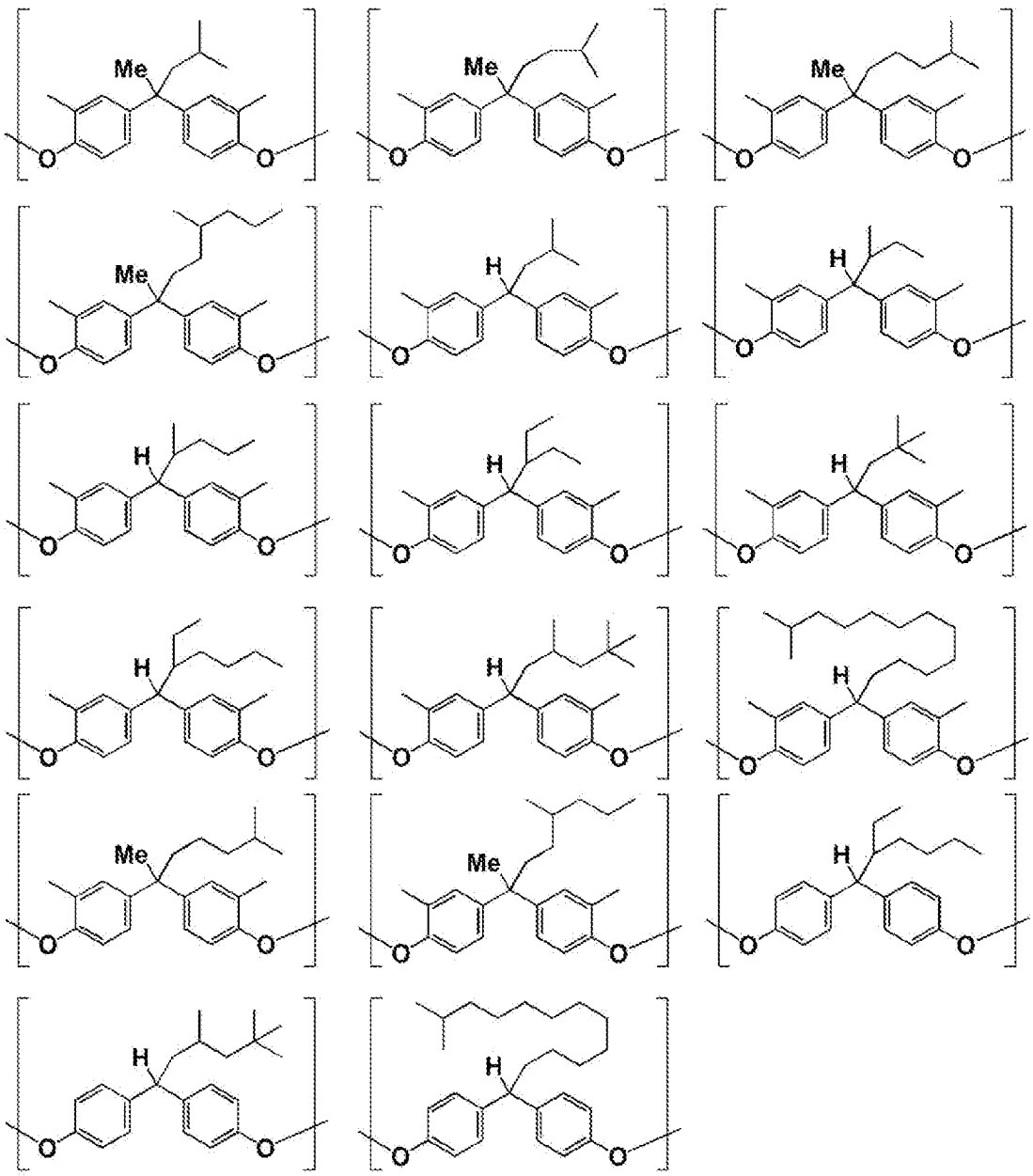
R^7は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

式（Ｉ－Ｃ）中、R^7で表される置換基を有していてもよいアルキル基及び置換基を有していてもよいアリール基は、各々、式（Ｉ－Ａ）中のR^3で表される置換基を有していてもよいアルキル基及び置換基を有していてもよいアリール基と同義であり、好適態様も同じである。

[0037] 式（Ｉ－Ａ）で表される繰り返し単位の具体例を以下に示す。式中、Ｍｅはメチル基を表す。

[0038]

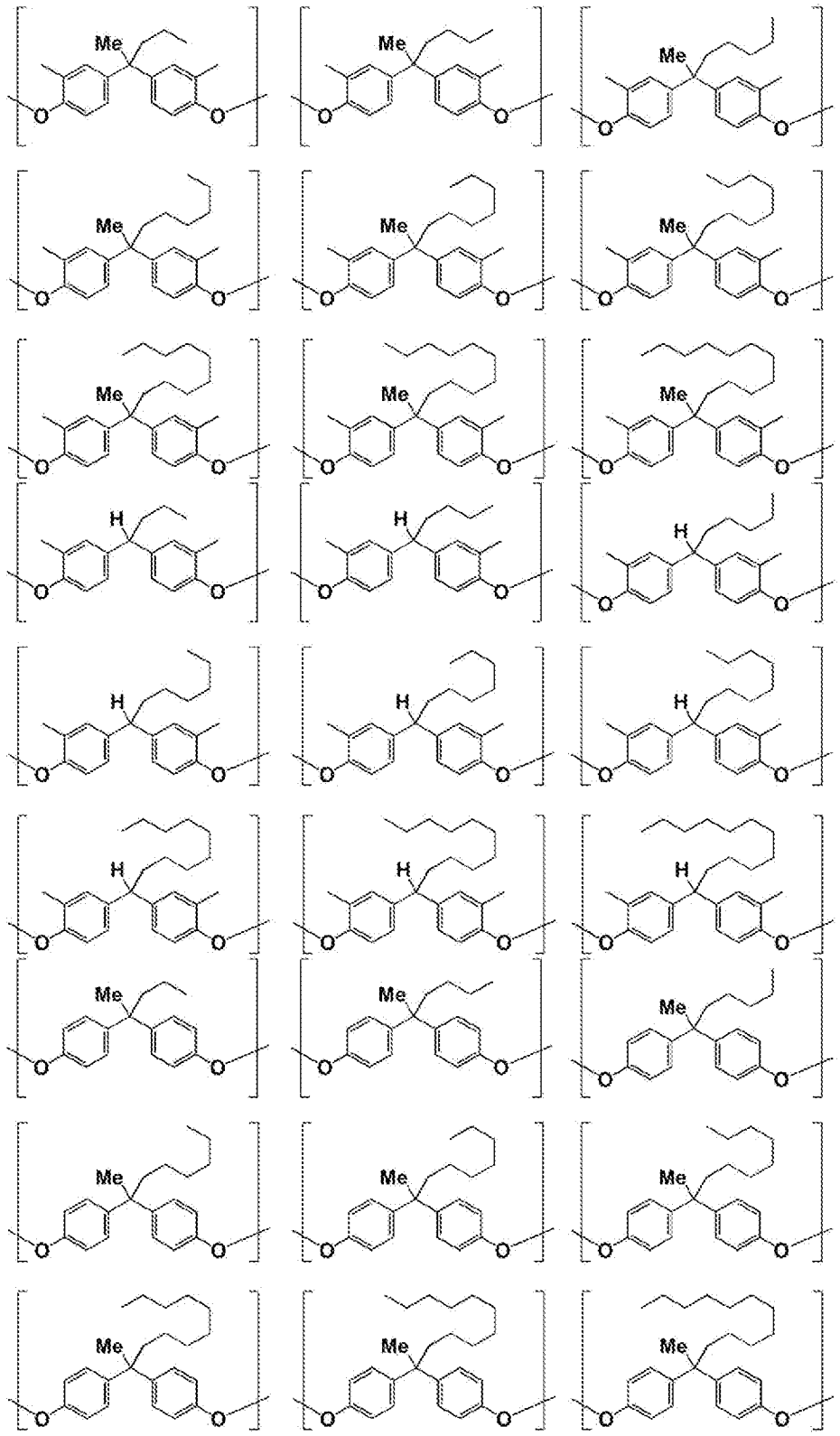
[化5]



[0039] 式（Ｉ－Ｂ）で表される繰り返し単位の具体例を以下に示す。式中、Ｍｅはメチル基を表す。

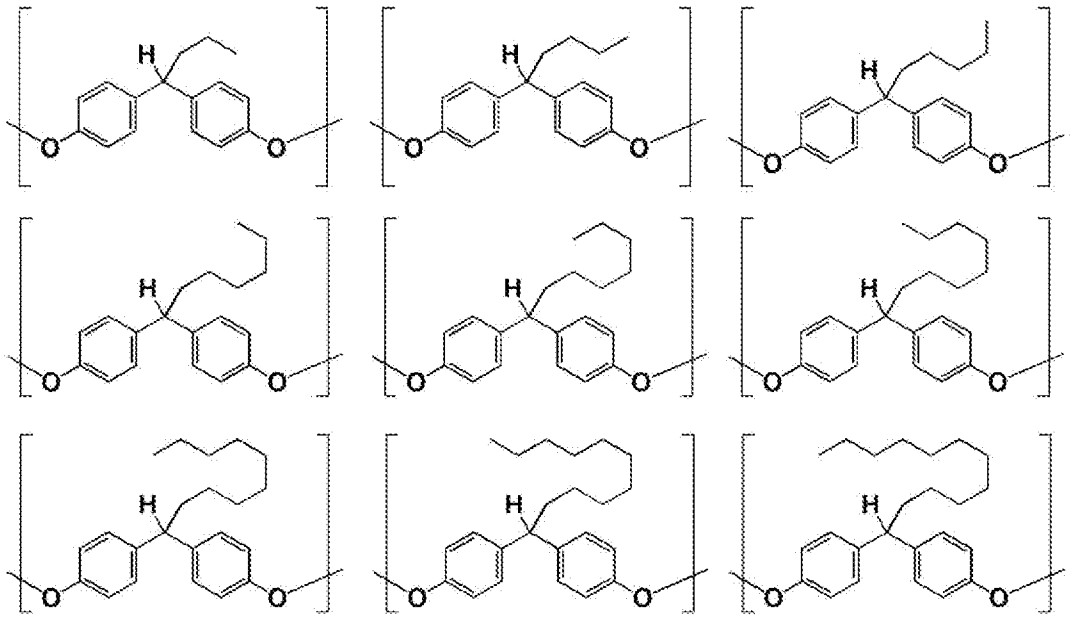
[0040]

[化6]



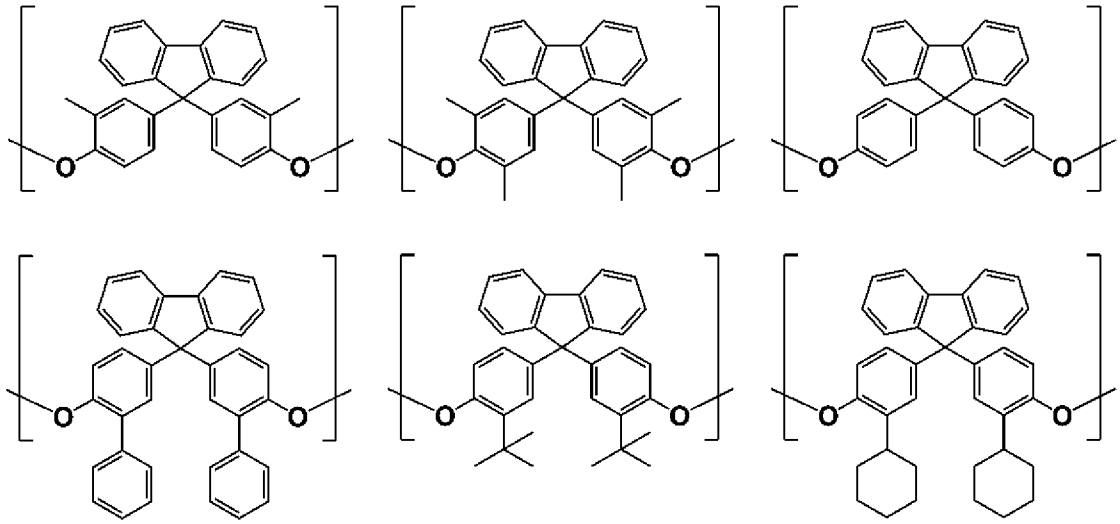
[0041]

[化7]



[0042] 式（Ｉ－Ｃ）で表される繰り返し単位の具体例を以下に示す。

[0043] [化8]



[0044] 特定ポリアリレートにおいて、繰り返し単位Ｉの含有量の下限値としては、特定ポリアリレートの全繰り返し単位に対して、５モル％以上であるのが好ましく、１０モル％以上であるのがより好ましく、１５モル％以上であるのが更に好ましい。繰り返し単位Ｉの含有量の上限値としては、特定ポリアリレートの全繰り返し単位に対して、４５モル％以下であるのが好ましく、４０モル％以下であるのがより好ましく、３５モル％以下であるのが更に好

ましい。

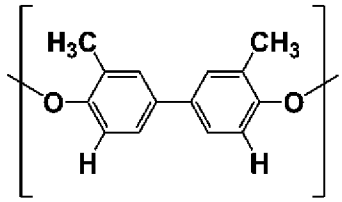
繰り返し単位Ｉは、式（Ｉ－Ａ）～式（Ｉ－Ｃ）で表される繰り返し単位のうちの１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

なお、繰り返し単位Ｉが式（Ｉ－Ａ）～式（Ｉ－Ｃ）で表される繰り返し単位を２種以上含む場合、上記含有量は合計含有量を表す。

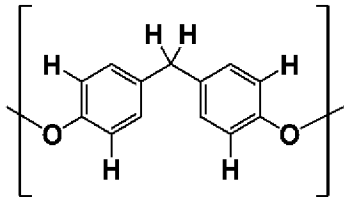
[0045] ＜繰り返し単位ＩＩ＞

繰り返し単位ＩＩは、式（ＩＩ－Ａ）～式（ＩＩ－Ｅ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種である。

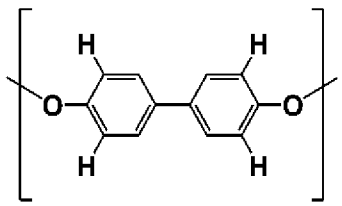
[0046] [化9]



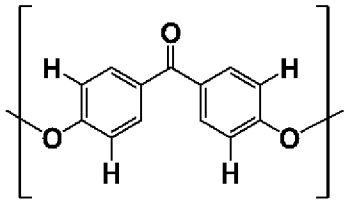
(II-A)



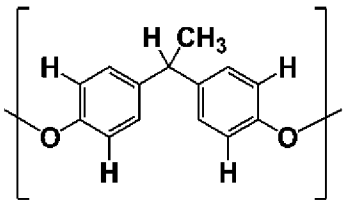
(II-D)



(II-B)



(II-E)



(II-C)

[0047] 繰り返し単位ＩＩとしては、本発明の効果がより優れる点で、式（ＩＩ－Ａ）で表される繰り返し単位及び式（ＩＩ－Ｂ）で表される繰り返し単位のいずれか１種以上を含むのが好ましい。

[0048] 特定ポリアリレートにおいて、繰り返し単位ＩＩの含有量の下限値としては、特定ポリアリレートの全繰り返し単位に対して、５モル％以上であるのが好ましく、９モル％以上であるのがより好ましく、１３モル％以上であるのが更に好ましい。繰り返し単位ＩＩの含有量の上限値としては、特定ポリアリレートの全繰り返し単位に対して、４５モル％以下であるのが好ましく、３５モル％以下であるのがより好ましく、２５モル％以下であるのが更に

好ましい。

繰り返し単位ＩＩは、式（ＩＩ－Ａ）～式（ＩＩ－Ｅ）で表される繰り返し単位のうちの１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

なお、繰り返し単位ＩＩが式（ＩＩ－Ａ）～式（ＩＩ－Ｅ）で表される繰り返し単位を２種以上含む場合、上記含有量は合計含有量を表す。

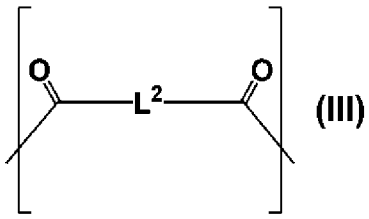
[0049] また、特定ポリアリレートにおいて、繰り返し単位Ｉと繰り返し単位ＩＩとの合計含有量に対する、繰り返し単位ＩＩの含有量は１０モル％以上であり、得られる膜の耐摩耗性がより優れる点で、１８モル％以上が好ましく、２６モル％以上がより好ましく、３２モル％以上が更に好ましい。なお、上限値としては特に制限されないが、膜形成性により優れる点で、５０モル％以下が好ましい。

なお、繰り返し単位Ｉが式（Ｉ－Ａ）～式（Ｉ－Ｃ）で表される繰り返し単位を２種以上含む場合、上記含有量は合計含有量を表す。また、繰り返し単位ＩＩが式（ＩＩ－Ａ）～式（ＩＩ－Ｅ）で表される繰り返し単位を２種以上含む場合、上記含有量は合計含有量を表す。

[0050] ＜繰り返し単位ＩＩＩ＞

繰り返し単位ＩＩＩは、式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位である。

[0051] [化10]



(III)

[0052] 式（ＩＩＩ）中、L^2は、２価の有機基を表す。

L^2で表される２価の有機基としては、下記式（ＩＩＩＬ）で表される基、ナフチレン基、及びアルキレン基等が挙げられる。

式（ＩＩＩＬ） ＊－（Ph_1－L^{21}）$_{n1}$－Ph_2－＊

[0053] 式（ＩＩＩＬ）中、Ph_1及びPh_2は、各々独立に、置換基を有していてもよいフェニレン基を表す。

フェニレン基が有していてもよい上記置換基としては特に制限されず、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アリール基、及びハロゲン原子等が挙げられる。上記アルキル基並びアルコキシ基、アシル基、及びアシルオキシ基が含むアルキル基部位としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。上記アルキル基並びアルコキシ基、アシル基、及びアシルオキシ基が含むアルキル基部位の炭素数としては、１～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、１～６が更に好ましい。上記アリール基の炭素数は、６～２０が好ましく、６～１５がより好ましく、６～１２が更に好ましく、６～１０が特に好ましい上記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0054] 式（ＩＩＩＬ）中、L^{21}は、単結合又は－Ｏ－を表す。

式（ＩＩＩＬ）中、ｎ１は、０又は１を表す。

式（ＩＩＩＬ）中、＊は、式（ＩＩＩ）に明示されるカルボニル基との結合位置を表す。

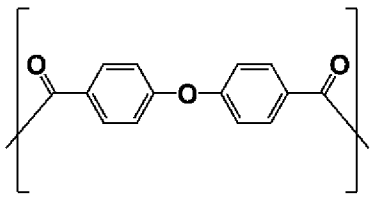
[0055] L^{2}で表されるアルキレン基としては、炭素数４～３０の直鎖状のアルキレン基が挙げられ、なかでも、炭素数４～２０の直鎖状のアルキレン基が好ましい。

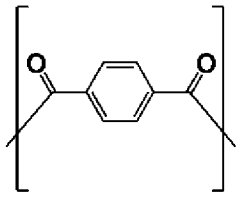
[0056] 繰り返し単位ＩＩＩの具体例としては、例えば、後述する式（ＩＩＩ－Ａ）～式（ＩＩＩ－Ｄ）で表される繰り返し単位のほか、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、オルトフタル酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、２，３－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、及びエイコサン二酸等のジカルボン酸由来の繰り返し単位が挙げられる。

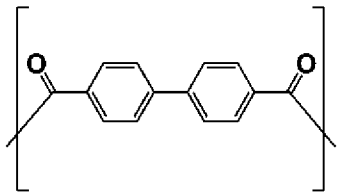
[0057] 繰り返し単位ＩＩＩとしては、本発明の効果がより優れる点で、式（ＩＩＩ－Ａ）～式（ＩＩＩ－Ｄ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種を含

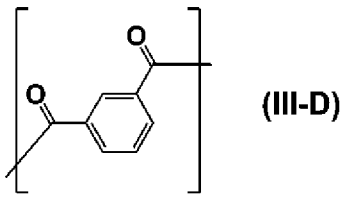
むのが好ましく、式（ＩＩＩ－Ａ）で表される繰り返し単位を含むのがより好ましい。

[0058] [化11]









[0059] 特定ポリアリレートにおいて、繰り返し単位ＩＩＩの含有量としては、特定ポリアリレートの全繰り返し単位に対して、３０～７０モル％であるのが好ましく、４０～６０モル％であるのがより好ましく、４５～５５モル％であるのが更に好ましい。

繰り返し単位ＩＩＩは、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

なお、繰り返し単位ＩＩＩが２種以上の場合、上記含有量は合計含有量を表す。

[0060] 特定ポリアリレートの重量平均分子量は、５０，０００～２５０，０００が好ましく、８０，０００～１８０，０００がより好ましく、１００，０００～１５０，０００が更に好ましい。

[0061] 〔特定ポリアリレートのＴＨＦへの溶解度〕

特定ポリアリレートは、下記要件１を満たす。

要件１：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）への溶解度が５質量％以上である。

特定ポリアリレートが要件１を満たすか否かの判定は、以下の手順により実施する。

（判定手順）

容器にテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）９５ｇを採り、評価対象のポリマー５ｇを添加する。添加後、ミックスローターで１時間撹拌し、静置する。なお、上記調液は、室温（２０～２５℃）にて実施する。

次に、静置後のポリマー溶液を目視にて観察し、沈殿物が生じず、且つ、曇り（ヘイズ）が生じなかった場合を合格とし、沈殿物及び曇り（ヘイズ）の少なくとも一方が生じた場合を失格と判定する。

[0062] 特定ポリアリレートは、ＴＨＦへの溶解度が７質量％以上であるのが好ましく、９質量％以上であるのがより好ましい。なお、特定ポリアリレートのＴＨＦへの溶解度の上限値としては、特に制限されないが、５０質量％以下である場合が多い。

[0063] ［特定ポリアリレートの製造方法］

特定ポリアリレートは、下記製造方法により製造できる。以下では、特定ポリアリレートの製造方法について説明する。

[0064] 本発明の特定ポリアリレートの製造方法（以下「本発明の製造方法」ともいう。）は、

式（ｉ－Ａ）～式（ｉ－Ｃ）で表される化合物の少なくとも１種である化合物ｉ（以下「繰り返し単位Ｉ原料」ともいう。）と式（ｉｉｉ）で表される化合物（以下「繰り返し単位ＩＩＩ原料」ともいう。）とを反応させる工程１と、

上記工程１で得られた生成物と式（ｉｉ－Ａ）～式（ｉｉ－Ｅ）で表される化合物の少なくとも１種である化合物ｉｉ（以下「繰り返し単位ＩＩ原料」ともいう。）とを反応させる工程２と、を有し、

上記化合物ｉの使用量と上記化合物ｉｉの使用量の合計量に対する、上記化合物ｉｉの使用量が、１０モル％以上である。

[0065] 本発明の製造方法では、上述のとおり、繰り返し単位Ｉ原料と繰り返し単位ＩＩＩ原料とを重合させる工程１の後、工程１で得られる生成物と繰り返し単位ＩＩ原料とを重合させる工程２を実施する。

本発明の製造方法において、工程１を経た段階では、繰り返し単位Ｉ原料

と繰り返し単位ＩＩＩ原料とが脱水縮合したエステル化合物（モノ付加体、ジ付加体、及び／又はオリゴマー）が形成されていると推測している。この工程１で得られた生成物と繰り返し単位ＩＩ原料とを反応させる工程２を実施することで、繰り返し単位Ｉ～ＩＩＩの交互共重合性が比較的高い（換言すると、特定の繰り返し単位が過度に偏在した構造部位（例えば、繰り返し単位Ｉと繰り返し単位ＩＩＩとが連続する構造部位）の発生が抑制されており、繰り返し単位Ｉ～ＩＩＩが比較的均一に配置された構造をとる）ポリアリレートが製造され得る。

本発明の製造方法において、所望の特性を有するポリマーが得られやすい点で、工程１及び工程２における重合反応は、界面重合反応（界面重縮合反応）であるのが好ましい。

[0066] 〔特定ポリアリレートの各繰り返し単位の原料〕

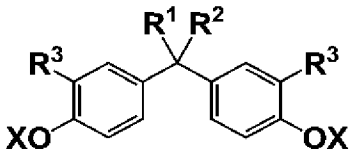
以下では、まず、特定ポリアリレートの各繰り返し単位（繰り返し単位Ｉ～ＩＩＩ）の原料について説明する。

[0067] ＜繰り返し単位Ｉ原料＞

繰り返し単位Ｉ原料は、式（ｉ－Ａ）～式（ｉ－Ｃ）で表される化合物の少なくとも１種である。

[0068] 《式（ｉ－Ａ）で表される化合物》

[0069] [化12]



(i-A)

[0070] 式（ｉ－Ａ）中、R^1、R^2、及びR^3は、各々、式（Ｉ－Ａ）中のR^1、R^2、及びR^3と同義であり、好適態様も同じである。

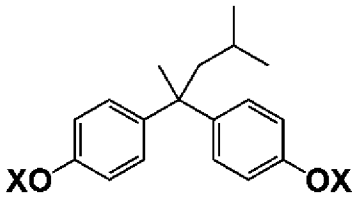
式（ｉ－Ａ）中、Ｘは、各々独立に、水素原子、Ｎａ、Ｌｉ、Ｋ、又はＣｓを表す。

ただし、R^1とR^2とが互いに結合して環構造が形成されることはない。

[0071] 式（ｉ－Ａ）で表される化合物としては、本発明の効果がより優れる点で

、式（ｉ－Ａａ）で表される化合物を含むのが更に好ましい。

[0072] [化13]

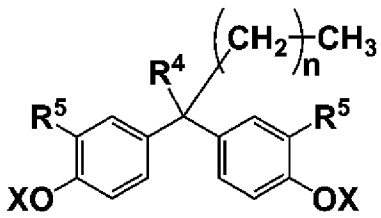


(i-Aa)

[0073] 式（ｉ－Ａａ）中、Ｘは、各々独立に、水素原子、Ｎａ、Ｌｉ、Ｋ、又はＣｓを表す。

[0074] 《式（ｉ－Ｂ）で表される化合物》

[0075] [化14]



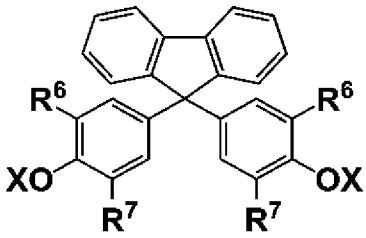
(i-B)

式（ｉ－Ｂ）中、Ｒ[4]、Ｒ[5]、及びｎは、各々、式（Ｉ－Ｂ）中のＲ[4]、Ｒ[5]、及びｎと同義であり、好適態様も同じである。

Ｘは、各々独立に、水素原子、Ｎａ、Ｌｉ、Ｋ、又はＣｓを表す。

[0076] 《式（ｉ－Ｃ）で表される化合物》

[0077] [化15]



(i-C)

[0078] 式（ｉ－Ｃ）中、Ｒ[6]及びＲ[7]は、各々、式（Ｉ－Ｃ）中のＲ[6]及びＲ[7]と同義であり、好適態様も同じである。

Ｘは、各々独立に、水素原子、Ｎａ、Ｌｉ、Ｋ、又はＣｓを表す。

[0079] 式（ｉ－Ａ）～式（ｉ－Ｃ）で表される化合物の具体例としては、式（ｉ－Ａ）～式（ｉ－Ｃ）で表される繰り返し単位の具体例として例示した化合物において、繰り返し単位同士を連結する結合手を有する位置の酸素原子を

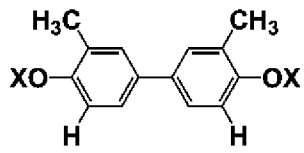
－ＯＸ（Ｘは、水素原子、Ｎａ、Ｌｉ、Ｋ、又はＣｓを表す）に置換してなる化合物等が挙げられる。

[0080] ＜繰り返し単位ＩＩ原料＞

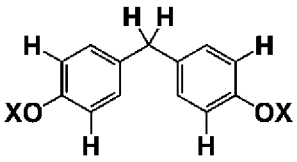
繰り返し単位ＩＩ原料は、式（ｉｉ－Ａ）～式（ｉｉ－Ｅ）で表される化合物の少なくとも１種である。

（式（ｉｉ－Ａ）～式（ｉｉ－Ｅ）で表される化合物）

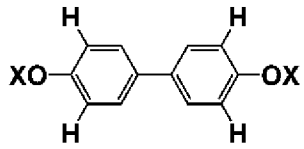
[0081] [化16]



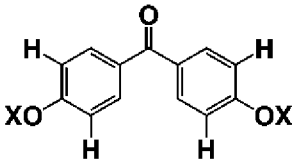
(ii-A)



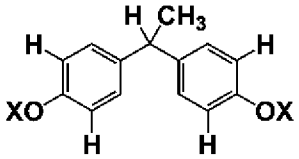
(ii-D)



(ii-B)



(ii-E)



(ii-C)

[0082] 式（ｉｉ－Ａ）～式（ｉｉ－Ｅ）中、Ｘは、各々独立に、水素原子、Ｎａ、Ｌｉ、Ｋ、又はＣｓを表す。

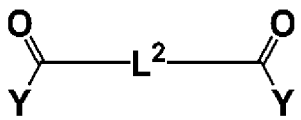
繰り返し単位ＩＩ原料としては、本発明の効果がより優れる点で、式（ｉｉ－Ａ）で表される化合物及び式（ｉｉ－Ｂ）で表される化合物のいずれか１種以上を含むのが好ましい。

[0083] ＜繰り返し単位ＩＩＩ原料＞

繰り返し単位ＩＩＩ原料は、式（ｉｉｉ）で表される化合物である。

（式（ｉｉｉ）で表される化合物）

[0084] [化17]



(iii)

[0085] 式（ｉｉｉ）中、L^2は、式（ＩＩＩ）中のL^2と同義であり、好適態様も

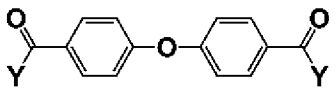
同じである。

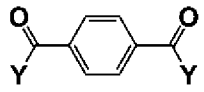
式（ｉｉｉ）中、Ｙは、各々独立に、水酸基、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、又はＩを表す。

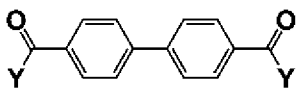
[0086] 繰り返し単位ＩＩＩ原料の具体例としては、例えば、後述する式（ｉｉｉ－Ａ）～式（ｉｉｉ－Ｄ）で表される化合物のほか、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、オルトフタル酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、２，３－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、及びエイコサン二酸等のジカルボン酸；上記ジカルボン酸の水酸基をＦ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩ等のハロゲン原子で置換した酸ハロゲン化合物；等が挙げられる。

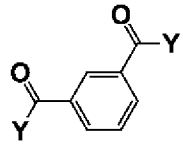
[0087] 繰り返し単位ＩＩＩ原料としては、本発明の効果がより優れる点で、式（ｉｉｉ－Ａ）～式（ｉｉｉ－Ｄ）で表される化合物の少なくとも１種を含むのが好ましく、式（ｉｉｉ－Ａ）で表される化合物を含むのがより好ましい。

[0088] [化18]


(iii-A)


(iii-C)


(iii-B)


(iii-D)

[0089] 式（ｉｉｉ－Ａ）～式（ｉｉｉ－Ｄ）中、Ｙは、各々独立に、水酸基、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、又はＩを表す。

[0090] 〔工程１及び工程２の手順〕

次に、工程１及び工程２の手順について説明する。

工程１及び工程２における各反応は、常法により重縮合させる方法等によ

り実施できる。

[0091] 工程１及び工程２における重合反応としては、例えば、界面重合法及び溶液重合法等が挙げられ、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（ポリアリーレン）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. Poly. Sci., XL399, 1959年、及び特公昭４０－００１９５９号公報等が挙げられる。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が得られやすい。

本発明の製造方法では、繰り返し単位Ｉ～ＩＩＩの交互共重合性を向上させるため、アルカリ水溶液に溶解させた二価フェノールの添加を多段回に分けて実施する（分割添加）。すなわち、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（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）とアルカリ水溶液に溶解させた二価フェノールＡ（繰り返し単位Ｉ原料に相当）とを混合して反応させる工程１を実施した後、工程１により得られた反応液と、アルカリ水溶液に溶解させた二価フェノールＢ（繰り返し単位ＩＩ原料に相当）とを混合して反応させる工程２を実施して、ポリエステル（ポリアリーレン）を得る重合方法とするのが好ましい。

[0092] より詳細には、水相として、二価フェノールＡ（繰り返し単位Ｉ原料に相当）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（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）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１０分～３時間撹拌しながら重合反応を行う。次いで、得られた反応液に対し、予め調製しておいた二価フェノールＢ（繰り返し単位ＩＩ原料に相当）のアルカリ水溶液を混合し、好ましくは５０℃以下の温度で１～５時間撹拌しながら重合反応を行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。

なお、有機相に対し、二価カルボン酸ハライド（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）の全てが溶解しなくてもよい。

[0093] 上記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（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）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Ａ（繰り返し単位Ｉ原料に相当）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Ａ（繰り返し単位Ｉ原料に相当）のアルカリ水溶液において、二価フェノールＡ（繰り返し単位Ｉ原料に相当）及び／又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、撹拌により懸濁させる。

そこへ、粉体等の固体状二価カルボン酸ハライド（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）を添加し、重合反応を行う。

更に上記重合反応の後、得られた反応液に対し、予め調製しておいた二価フェノールＢ（繰り返し単位ＩＩ原料に相当）のアルカリ水溶液を加え、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、二価カルボン酸ハライド（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）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Ａ（繰り返し単位Ｉ原料に相当）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。二価カルボン酸ハライド（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）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、固体状二価カルボン酸ハライド（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）を添加する手法Ａでは、３つ目の利点として、二価カルボン酸ハライド（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）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Ａ（繰り返し単位Ｉ原料に相当）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、及び、水酸化リチウム等が挙げられる。アルカリの使用量としては、一般に二価フェノールＡ（繰り返し単位Ｉ原料に相当）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。

二価フェノールＢ（繰り返し単位ＩＩ原料に相当）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、及び、水酸化リチウム等が挙げられる。アルカリの使用量としては、一般に二価フェノールＢ（繰り返し単位ＩＩ原料に相当）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。

[0094] 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二価カルボン酸ハライド（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）を混合し、撹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Ａ（繰り返し単位Ｉ原料に相当）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。

更に上記重合反応の後、得られた反応液に対し、予め調製しておいた二価フェノールＢ（繰り返し単位ＩＩ原料に相当）のアルカリ水溶液を加え、重合反応を行う。

上記手法Ｂにより、二価カルボン酸ハライド（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）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Ａ（繰り返し単位Ｉ原料に相当）のアルカリ水溶液に対し、二価カルボン酸ハライド（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）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、移液工程における二価カルボン酸ハライド（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）の加水分解の懸念も少なくなる。

[0095] 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Ａ（繰り返し単位Ｉ原料に相当）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、二価カルボン酸ハライド（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）の溶液又は溶媒懸濁液を調製し、先のアルカリ溶液Ａに添加し、重合反応を行う。

更に上記重合反応の後、得られた反応液に対し、予め調製しておいた二価フェノールＢ（繰り返し単位ＩＩ原料に相当）のアルカリ水溶液を加え、重合反応を行う。

[0096] 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、又は一価カルボン酸等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－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、２，３，５－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、及び２－フェニル－２－（３－ヒドロキシフェニル）プロパン等が挙げられる。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、及びラウロイルクロリド等が挙げられる。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、及びフェネチルアルコール等が挙げられる。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、及びｐ－メトキシフェニル酢酸等が挙げられる。

なかでも、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。

[0097] 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、及び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；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、及び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等が挙げられる。なかでも、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、又はテトラブチルホスホニウムハライドが好ましい。

[0098] 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、及びｐ－ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒；トルエン、ベンゼン、キシレン、及びアニソール等の芳香族系炭化水素等；

テトラヒドロフラン；等を使用できる。なかでも、ジクロロメタン及び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（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）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（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）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（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）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（繰り返し単位ＩＩＩ原料に相当）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、及び１，３－ジオキソラン等が挙げられる。

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％以上が好ましく、６質量％以上がより好ましく、１０質量％以上が更に好ましい。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％以上が好ましく、３質量％以上がより好ましく、５質量％以上が更に好ましい。

[0099] 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、及び重合触媒等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。

[0100] 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、及びヘキサン等が挙げられる。

[0101] 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又はトリエチルベンジルアンモニウムハライド等を用いたときは、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。

[0102] ＜工程１及び工程２を実施する際の各原料の配合量比＞

工程１及び工程２を実施するにあたり、繰り返し単位Ｉ原料の使用量（化合物ｉの使用量）と繰り返し単位ＩＩ原料の使用量（化合物ｉｉの使用量）の合計量に対する、繰り返し単位ＩＩ原料の使用量（化合物ｉｉの使用量）は、１０モル％以上であり、得られる特定ポリアリレートを使用して形成される膜の耐摩耗性がより優れる点で、１８モル％以上が好ましく、２６モル％以上がより好ましく、３２モル％以上が更に好ましい。なお、上限値としては特に制限されないが、得られる特定ポリアリレートの膜形成性がより優れる点で、５０モル％以下が好ましい。

なお、繰り返し単位Ｉ原料が２種以上の場合、上記含有量は合計含有量を表す。また、繰り返し単位ＩＩ原料が２種以上の場合、上記含有量は合計含有量を表す。

[0103] また、工程１及び工程２を実施するにあたり、繰り返し単位Ｉ原料の使用量としては、繰り返し単位Ｉ原料、繰り返し単位ＩＩ原料、及び繰り返し単位ＩＩＩ原料の合計含有量に対して、５～４５モル％であるのが好ましく、

１０～４０モル％であるのがより好ましく、１５～３５モル％であるのが更に好ましい。

また、工程１及び工程２を実施するにあたり、繰り返し単位ＩＩ原料の使用量としては、繰り返し単位Ｉ原料、繰り返し単位ＩＩ原料、及び繰り返し単位ＩＩＩ原料の合計含有量に対して、５～４５モル％であるのが好ましく９～３５モル％であるのがより好ましく、１３～２５モル％であるのが更に好ましい。

また、工程１及び工程２を実施するにあたり、繰り返し単位ＩＩＩ原料の使用量としては、繰り返し単位Ｉ原料、繰り返し単位ＩＩ原料、及び繰り返し単位ＩＩＩ原料の合計含有量に対して、３０～７０モル％であるのが好ましく、４０～６０モル％であるのがより好ましく、４５～５５モル％であるのが更に好ましい。

繰り返し単位Ｉ原料は、１種以上であってもよいし、２種以上を併用してもよい。なお、繰り返し単位Ｉ原料が２種以上の場合、上記含有量は合計含有量を表す。

繰り返し単位ＩＩ原料は、１種以上であってもよいし、２種以上を併用してもよい。なお、繰り返し単位ＩＩ原料が２種以上の場合、上記含有量は合計含有量を表す。

繰り返し単位ＩＩＩ原料は、１種以上であってもよいし、２種以上を併用してもよい。なお、繰り返し単位ＩＩＩ原料が２種以上の場合、上記含有量は合計含有量を表す。

[0104] ［コーティング用組成物］

本発明のコーティング用組成物は、特定ポリアリレートを含む。

本発明のコーティング用組成物は、なかでも、特定ポリアリレートと溶媒とを含むのが好ましい。

溶媒の具体例としては、例えば、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、及びｏ－、ｍ－ジクロロベ

ンゼン等の塩素系溶媒；トルエン、ベンゼン、及びキシレン等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等が挙げられる。これらの溶媒を単独で、又は、混合溶媒として使用できる。

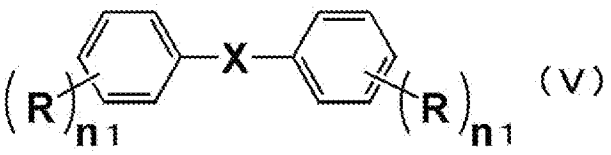
[0105] 本発明のコーティング用組成物は、得られる本発明のコーティング膜に所望の機能性を付与するために、機能性材料を含んでいてもよい。

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制限されない。例えば、本発明のコーティング用組成物において、特定ポリアリーレンと機能性材料の各含有量の質量比としては、例えば、９０：１０～５０：５０が好ましく、８０：２０～５０：５０がより好ましい。

機能性材料としては特に制限されず、特定ポリアリーレン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個含む化合物であるのが好ましく、３～１２個含む化合物であるのがより好ましく、４～１０個含む化合物であるのが更に好ましい。また、このベンゼン環を含む含芳香族環化合物の分子量としては、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。

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

[0106] [化19]



（Ｖ）

[0107] 式中、Ｘは、酸素原子、硫黄原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、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、１価の有機基又は水酸基を示す。

Ｘで表される置換基を有していても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。

ｎ１としては、０～２の整数が好ましく、０又は１がより好ましい。

Ｒで表される１価の有機基としては、直鎖アルキル基が好ましい。

[0108] 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、及び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って、特定ポリアリーレン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がより向上し得る。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。

[0109] 上記式（Ｖ）で表される芳香族化合物の分子量としては、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としては、２～１５個が好ましく、３～１２個がより好ましく、４～１０個が更に好ましい。

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含むのが好ましい。

[0110] ［コーティング膜］

本発明のコーティング膜は、特定ポリアリーレンから構成されてもよく、特定ポリアリーレンに加え、他の成分を含んでいてもよい。

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。また、本発明のコーティング用組成物において、特定ポリアリーレンと機能性材料の各含有量の質量比としては、例えば、９０：１０～５０：５０が好ましく、８０：２０～５０：５０がより好ましい。

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、耐熱性及び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２０１６－０６９４６８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、有機デバイスが挙げられる。すなわち、有機デバイスは、バインダーとしての特定ポリアリレートと電荷輸送材料のような機能性材料とを含んでなり、バインダーには、機能性材料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は、例えば、金属線被覆膜、及び、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。

[0111] 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。

[0112] ［コーティング膜の製造方法］

本発明のコーティング膜の製造方法は、特定ポリアリーレンを含む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

[0113] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

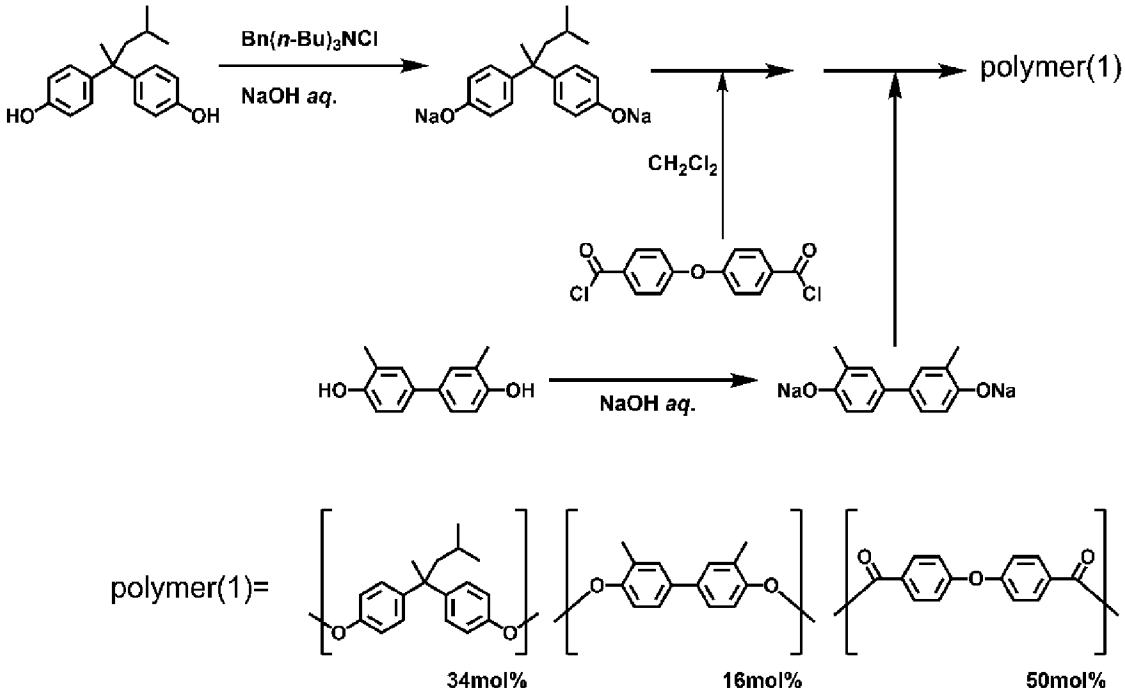
[0114] ［ポリアリレートの合成］

〔実施例１：ポリマー（１）の合成〕

下記スキームに従って、ポリマー（１）を合成した。

[0115]

[化20]



[0116] 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）１２．８３ｇ、２，３，５－トリメチルフェノール（東京化成工業製）０．２９ｇ、ハイドロサルファイトナトリウム（富士フイルム和光純薬製）０．０６０ｇ、及び、水４６８ｍＬ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（富士フイルム和光純薬製）４．６２ｇ、及び、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド（富士フイルム和光純薬製）０．３０ｇ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。これを水溶液Ａとする。

[0117] 攪拌装置を備えた反応容器中に、２，２’－ジメチルビフェノール（常法により合成したもの。）４．７８ｇ、及び、水８０ｍＬ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（富士フイルム和光純薬製）２．１６ｇ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。これを水溶液Ｂとする。

[0118] 上述の水溶液Ａに対して、ジクロロメタン（富士フイルム和光純薬製）５０４ｍＬと４，４’－オキシビス（ベンゾイルクロリド）（東京化成工業製

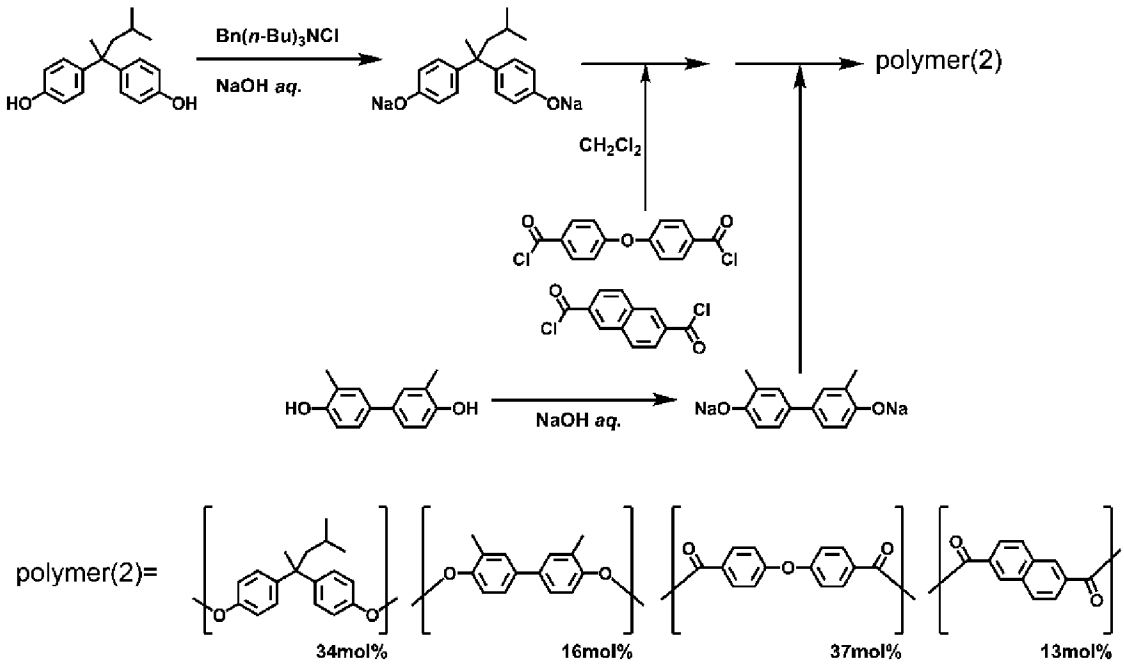
）２０．９０ｇとの混合物を添加した。添加終了後、室温（２０℃）にて、窒素雰囲気下で１０分間攪拌して反応を進行させたところで、さらに上述の水溶液Ｂを加えた。添加後も攪拌を続け４時間の攪拌の後に攪拌を止めた。重合後の溶液から水層を除去した。希酢酸溶液及びイオン交換水で洗浄した後、メタノール（富士フイルム和光純薬製）に投入してポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾過し、５０℃で乾燥させた。このポリマーをテトラヒドロフラン（富士フイルム和光純薬製）５００ｍＬに再溶解させ、メタノールに投入してポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾過し、メタノールで洗浄後、５０℃で乾燥させることで、白色のポリマー（１）３０．１ｇ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（Ｍｗ）は１１０，０００であった。

[0119] 〔実施例２：ポリマー（２）の合成〕

ポリマー（１）と同様の手順で、原料のみを下記スキームのように変更してポリマー（２）を合成した。

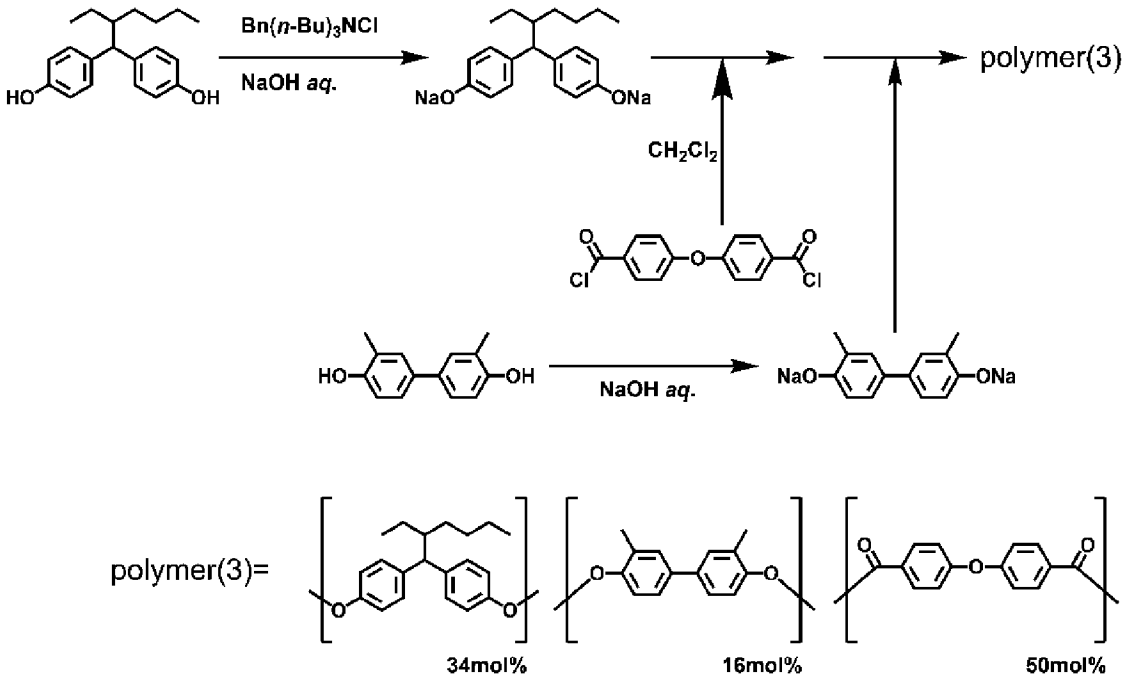
[0120] [化21]



[0121] 〔実施例３：ポリマー（３）の合成〕

ポリマー（１）と同様の手順で、原料のみを下記スキームのように変更してポリマー（３）を合成した。

[0122] [化22]

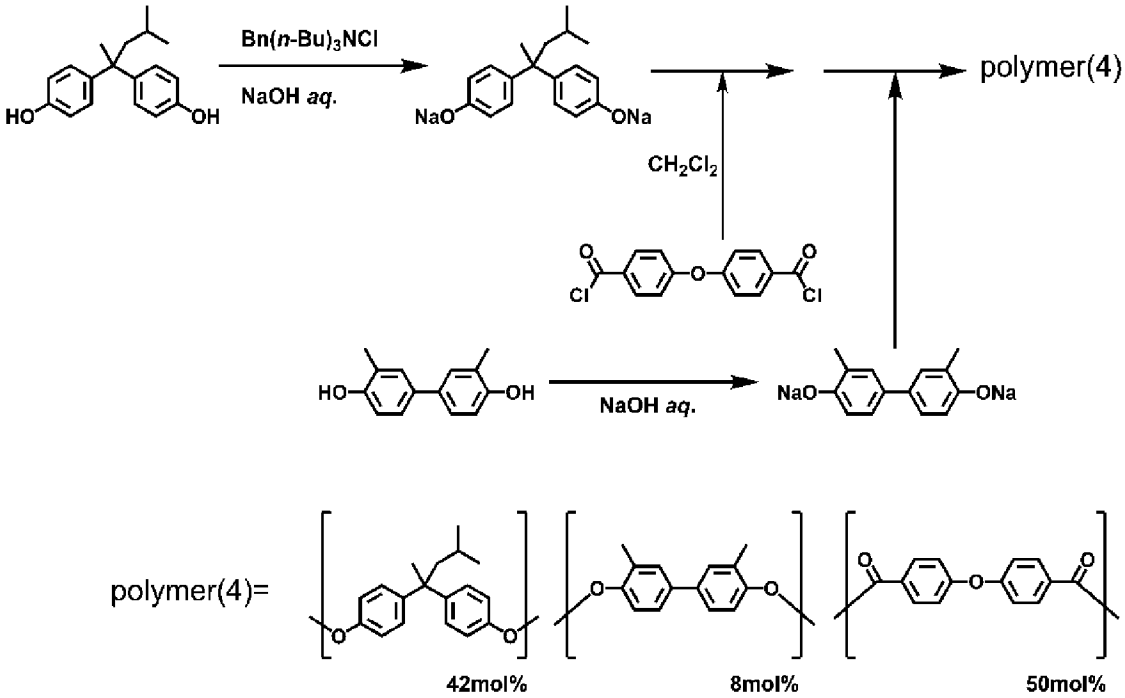


[0123] 〔実施例４：ポリマー（４）の合成〕

ポリマー（１）と同様の手順で、原料のみを下記スキームのように変更してポリマー（４）を合成した。

[0124]

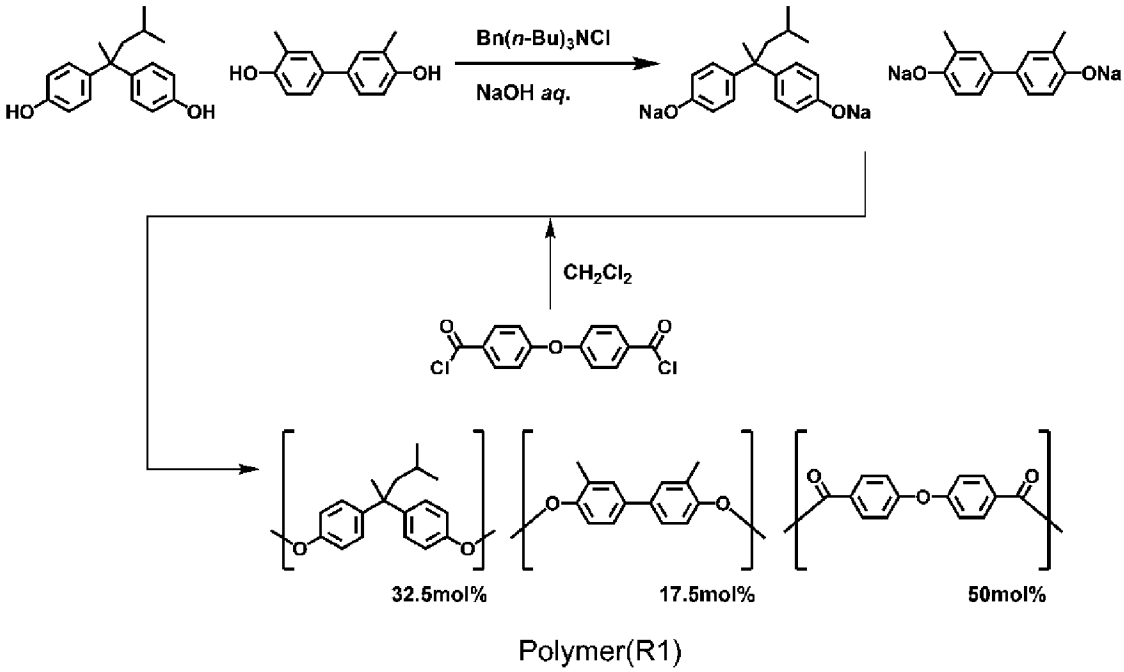
[化23]



[0125] 〔比較例１：ポリマー（Ｒ１）の合成〕

特開２０１９－０９５６４２号公報の合成例１の手順にしたがって、特開２０１９－０９５６４２号公報の合成例９のポリエステル樹脂を、ポリマー（Ｒ１）として合成した。具体的には、以下のとおりである。

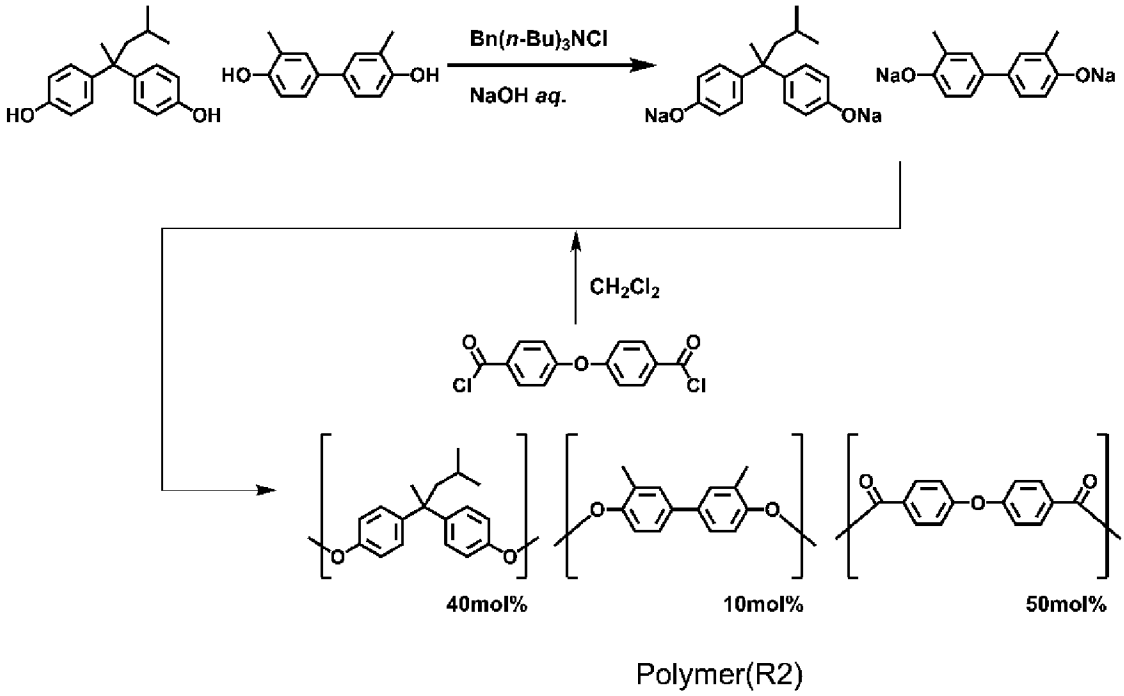
[0126] [化24]



[0127] 〔比較例２：ポリマー（Ｒ２）の合成〕

特開２０１７－２１５５８４号公報の合成例１の手順にしたがって、特開２０１７－２１５５８４号公報の合成例１５のポリエステル樹脂を、ポリマー（Ｒ２）として合成した。具体的には、以下のとおりである。

[0128] [化25]



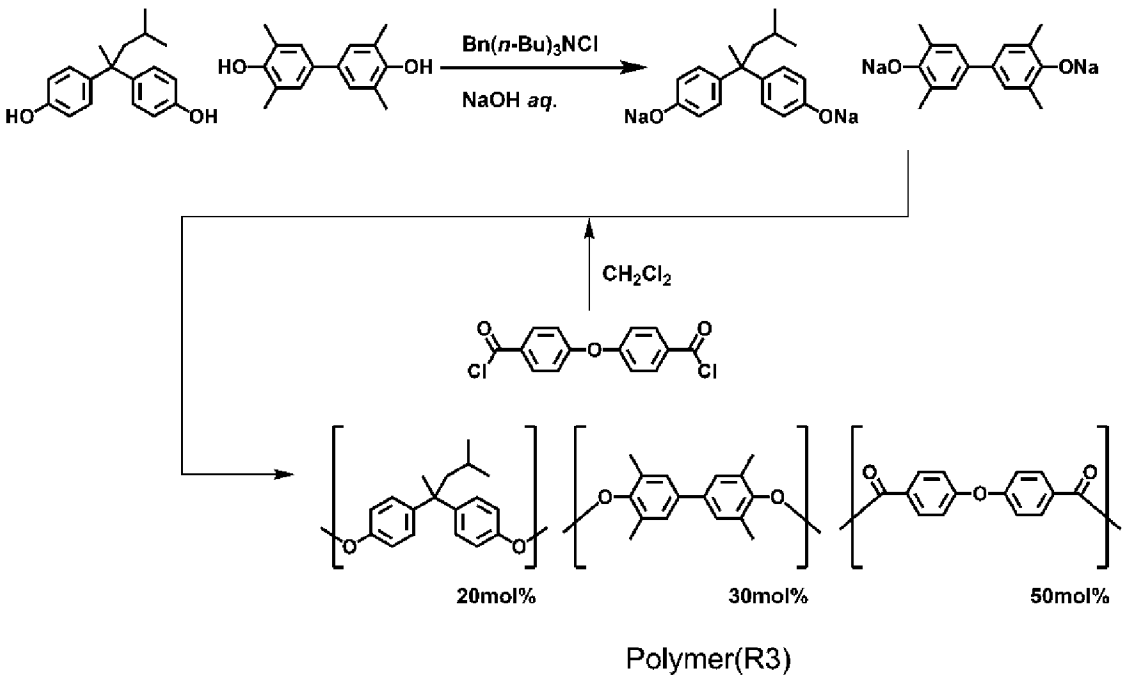
Polymer(R2)

[0129] 〔比較例３：ポリマー（Ｒ３）の合成〕

特開２０１７－２１５５８４号公報の合成例１の手順にしたがって、特開２０１７－２１５５８４号公報の合成例７のポリエステル樹脂を、ポリマー（Ｒ３）として合成した。具体的には以下のとおりである。

[0130]

[化26]



Polymer(R3)

[0131] ［ポリマーの測定及び評価］

合成した各種ポリマー（ポリマー（１）～（４）、及び、ポリマー（Ｒ１）～（Ｒ３））を使用して、下記測定及び評価を実施した。

[0132] 〔ポリマーの溶解度の測定〕

容器にテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）９５ｇを採り、評価対象のポリマー５ｇを添加した。添加後、ミックスローターで１時間撹拌し、静置した。なお、上記調液は、室温（２０～２５℃）にて実施した。

次いで、静置後のポリマー溶液を目視にて観察し、沈殿物が生じず、且つ、曇り（ヘイズ）が生じなかった場合を合格とし、沈殿物及び曇り（ヘイズ）の少なくとも一方が生じた場合を失格とした。

結果を表１に示す。

[0133] 〔評価サンプルの作製（１）〕

合成した実施例及び比較例の各ポリマーを使用して、各ポリマー毎に以下の手順にて評価用ポリマーフィルムＡを作製した。

[0134] ＜評価用ポリマーフィルムＡの作製＞

上記で合成したポリマー１．２ｇと溶媒としてのテトラヒドロフラン（富

士フイルム和光純薬社製）１８ｇとを混合して塗布液を調製した。次いで、塗布液をシャーレに滴下し、乾燥することで、膜厚１０～５０μｍのキャスト膜（コーティング膜）を作製した。このキャスト膜をシャーレから剥がし取り、評価用ポリマーフィルムＡとした。

[0135]〔評価サンプルの作製（２）〕

合成した実施例及び比較例の各ポリマーを使用して、各ポリマー毎に以下の手順にて評価用ポリマーフィルムＢを作製した。

[0136]＜評価用ポリマーフィルムＢの作製＞

上記で合成したポリマー８００ｍｇ、含芳香族環化合物（機能性材料）としての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）４００ｍｇ、及び、溶媒としてのテトラヒドロフラン（富士フイルム和光純薬製）１８ｇを混合して塗布液を調製した。次いで、塗布液をシャーレに滴下し、乾燥することで、膜厚１０～５０μｍのキャスト膜（コーティング膜）を作製した。このキャスト膜をシャーレから剥がし取り、評価用ポリマーフィルムＢとした。

[0137]〔耐摩耗性の評価（１）〕

評価サンプルの作製（１）で作製した評価用ポリマーフィルムＡ（キャスト膜）をテーバー社製の「Ｓ－３６」に貼り付け、耐摩耗性試験用の評価サンプルとした。

作製した評価サンプルをロータリーアブレージョンテスタ（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、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（「耐摩耗性（１）」欄）に示す。

＜耐摩耗性の評価基準＞

「Ａ」：摩耗減量が７ｍｇ未満

「Ｂ」：摩耗減量が７ｍｇ以上、８ｍｇ未満

「Ｃ」：摩耗減量が８ｍｇ以上、１０ｍｇ未満

「Ｄ」：摩耗減量が１０ｍｇ以上、１３ｍｇ未満

「Ｅ」：摩耗減量が１３ｍｇ以上

[0138]〔耐熱性の評価〕

評価サンプルの作製（２）で作製した評価用ポリマーフィルムＢを、１７０℃に温度設定した送風定温恒温器に入れ、空気雰囲気で１５分間加熱処理した。

次いで、加熱処理後の各ポリマーフィルムについて曇り（ヘイズ）及び着色の度合い、並びに、機能性材料の泣き出しの有無を目視で観察した。目視観察に基づいて、評価サンプルの耐熱性を下記基準に従って評価した。結果を表１（「耐熱性」欄）に示す。

＜耐熱性の評価基準＞

「ＯＫ」：曇り及び着色の度合いがポリマーフィルムの加熱前後で変化せず、且つ、加熱後のポリマーフィルムにおいて機能性材料の泣き出しは見られなかった。

「ＮＧ」：加熱前と比べて加熱後のポリマーフィルムでは曇りが濃くなっている、加熱前と比べて加熱後のポリマーフィルムでは着色が濃くなっている、及び、加熱後のポリマーフィルムにおいて機能性材料の泣き出しが見られる、のいずれかに該当する。

[0139]〔耐摩耗性の評価（２）〕

評価サンプルの作製（２）で作製した評価用ポリマーフィルムＢをテーバー社製の「Ｓ－３６」に貼り付け、耐摩耗性試験用の評価サンプルとした。

作製した評価サンプルをロータリーアブレージョンテスタ（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、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（「耐摩耗性（２）」欄）に示す。

[0140] ＜耐摩耗性の評価基準＞

「Ａ」：摩耗減量が７ｍｇ未満

「Ｂ」：摩耗減量が７ｍｇ以上、８ｍｇ未満

「Ｃ」：摩耗減量が８ｍｇ以上、１０ｍｇ未満

「Ｄ」：摩耗減量が１０ｍｇ以上、１３ｍｇ未満

「Ｅ」：摩耗減量が１３ｍｇ以上

[0141] 〔製膜性（相溶性）の評価〕

各ポリマー毎に、評価サンプルの作製（１）で作製した評価用ポリマーフィルムＡ及び評価サンプルの作製（２）で作製した評価用ポリマーフィルムＢの曇り（ヘイズ）及びシワの度合いを目視で観察した。目視観察に基づいて、ポリマーと機能性材料との相溶性に基づく製膜性を下記基準に従って評価した。結果を表１（「製膜性（相溶性）」欄）に示す。

[0142] ＜製膜性の評価基準＞

「ＯＫ」：評価用ポリマーフィルムＢは、評価用ポリマーフィルムＡと同程度の透明性を示した。

「ＮＧ」：評価用ポリマーフィルムＢは、評価用ポリマーフィルムＡより明らかに曇り又はシワがあった。

[0143] 以下において表１を示す。

表１中、「ポリマーの合成手法」欄において、「Ａ」は、本発明のポリアリレートの製造方法（分割添加）に基づく手法にて合成した場合、「Ｂ」は、繰り返し単位Ｉ原料、繰り返し単位ＩＩ原料、及び繰り返し単位ＩＩＩ原料を分割添加せずに一括添加する手法にて合成した場合を意図する。

[0144]

[表1]

表1	ポリマーの種類	ポリマーの合成手法	THFに対する溶解度	耐摩耗性（1）	製膜性（相溶性）	耐熱性	耐摩耗性（2）
実施例1	(1)	A	合格	A	OK	OK	A
実施例2	(2)	A	合格	A	OK	OK	B
実施例3	(3)	A	合格	A	OK	OK	A
実施例4	(4)	A	合格	B	OK	OK	B
比較例1	(R1)	B	失格	テトラヒドロフランへの溶解性が不十分のため膜形成ができず未評価			
比較例2	(R2)	B	失格	テトラヒドロフランへの溶解性が不十分のため膜形成ができず未評価			
比較例3	(R3)	B	合格	D	OK	NG	E

[0145] 表１の結果から、実施例のポリマーは、耐熱性及び耐摩耗性に優れた膜を形成できることは明らかである。

一方で、比較例のポリマーは、所望の効果が得られないことが明らかである。

請求の範囲

[請求項1] 繰り返し単位Ｉと、繰り返し単位ＩＩと、式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位と、を含むポリアリレートであって、

前記繰り返し単位Ｉが、式（Ｉ－Ａ）～式（Ｉ－Ｃ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種であり、

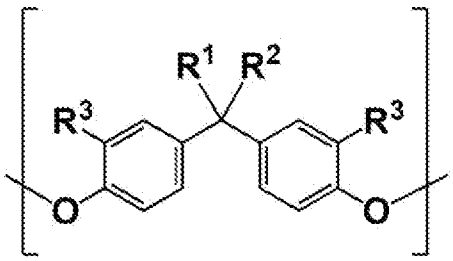
前記繰り返し単位ＩＩが、式（ＩＩ－Ａ）～式（ＩＩ－Ｅ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種であり、

前記繰り返し単位Ｉと前記繰り返し単位ＩＩとの合計含有量に対する、前記繰り返し単位ＩＩの含有量が、１０モル％以上であり、

要件１を満たす、ポリアリレート。

要件１：テトラヒドロフランへの溶解度が５質量％以上である。

[化1]



（Ｉ－Ａ）

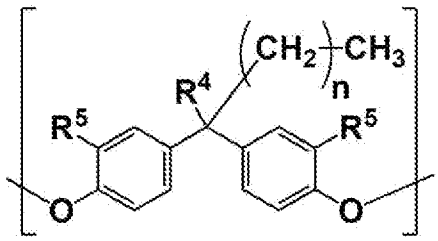
式（Ｉ－Ａ）中、R^1は、置換基を有していてもよい、炭素数４以上の分岐鎖状アルキル基を表す。

R^2は、水素原子、置換基を有していてもよい直鎖状アルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

R^3は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

ただし、R^1とR^2とが互いに結合して環構造が形成されることはない。

[化2]



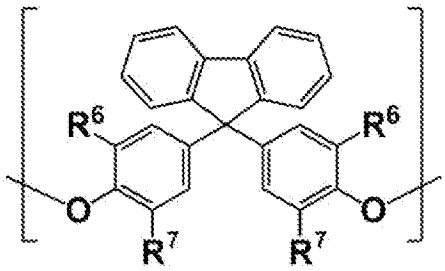
（Ｉ－Ｂ）

式（Ｉ－Ｂ）中、Ｒ[4]は、水素原子、置換基を有していてもよい直鎖状アルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

Ｒ[5]は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

ｎは、２～２０の整数を表す。

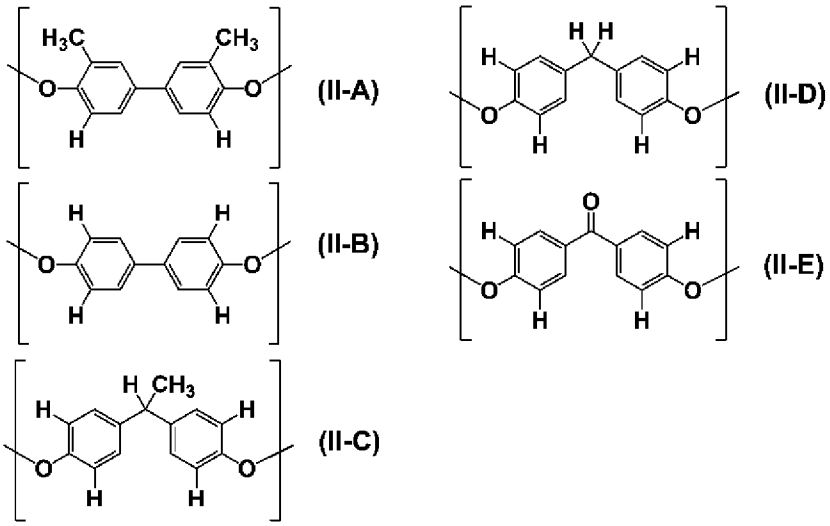
[化3]



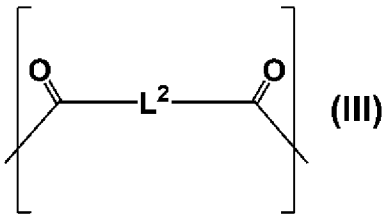
（Ｉ－Ｃ）

式（Ｉ－Ｃ）中、Ｒ[6]は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。Ｒ[7]は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

[化4]



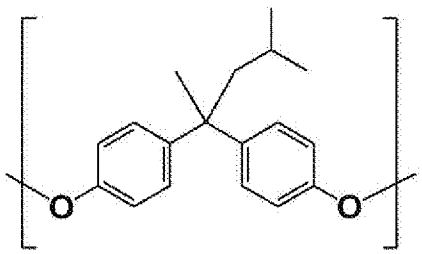
[化5]



式（ＩＩＩ）中、Ｌ^{2}は、２価の有機基を表す。

[請求項2] 前記繰り返し単位Ｉが、式（Ｉ－Ａａ）で表される繰り返し単位を含む、請求項１に記載のポリアリレート。

[化6]

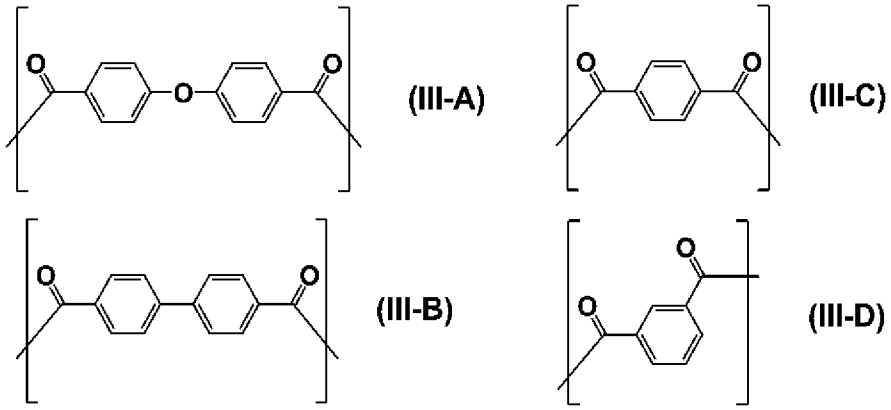


[請求項3] 前記繰り返し単位ＩＩが、前記式（ＩＩ－Ａ）で表される繰り返し単位及び前記式（ＩＩ－Ｂ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種を含む、請求項１又は２に記載のポリアリレート。

[請求項4] 前記式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位が、式（ＩＩＩ－Ａ）～式（ＩＩＩ－Ｄ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種を含む、

請求項１又は２に記載のポリアリレート。

[化7]



[請求項5] 前記式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位が、式（ＩＩＩ－Ａ）で表される繰り返し単位を含む、請求項４に記載のポリアリレート。

[請求項6] 前記繰り返し単位Ｉと前記繰り返し単位ＩＩとの合計含有量に対する、前記繰り返し単位ＩＩの含有量が、２６モル％以上である、請求項１又は２に記載のポリアリレート。

[請求項7] 化合物ｉと式（ｉｉｉ）で表される化合物とを反応させる工程１と、

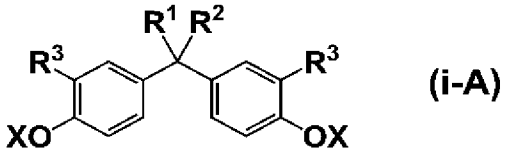
前記工程１で得られた生成物と化合物ｉｉとを反応させる工程２と、を有し、

前記化合物ｉが、式（ｉ－Ａ）～式（ｉ－Ｃ）で表される化合物の少なくとも１種であり、

前記化合物ｉｉが、式（ｉｉ－Ａ）～式（ｉｉ－Ｅ）で表される化合物の少なくとも１種であり、

前記化合物ｉの使用量と前記化合物ｉｉの使用量の合計量に対する、前記化合物ｉｉの使用量が、１０モル％以上である、ポリアリレートの製造方法。

[化8]



式（ｉ－Ａ）中、Ｒ[1]は、置換基を有していてもよい、炭素数４以上の分岐鎖状アルキル基を表す。

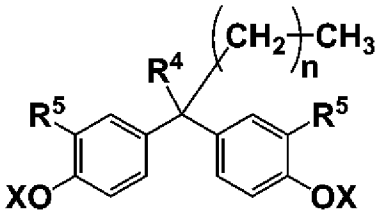
Ｒ[2]は、水素原子、置換基を有していてもよい直鎖状アルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

Ｒ[3]は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

Ｘは、各々独立に、水素原子、Ｎａ、Ｌｉ、Ｋ、又はＣｓを表す。

ただし、Ｒ[1]とＲ[2]とが互いに結合して環構造が形成されることはない。

[化9]



(i-B)

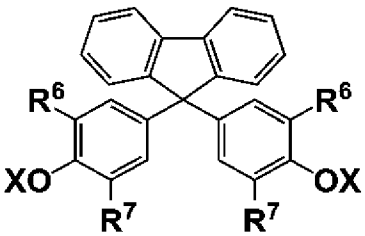
式（ｉ－Ｂ）中、Ｒ[4]は、水素原子、置換基を有していてもよい直鎖状アルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

Ｒ[5]は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

ｎは、２～２０の整数を表す。

Ｘは、各々独立に、水素原子、Ｎａ、Ｌｉ、Ｋ、又はＣｓを表す。

[化10]



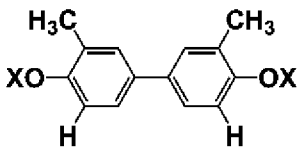
(i-C)

式（ｉ－Ｃ）中、Ｒ[6]は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。Ｒ[7]は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいア

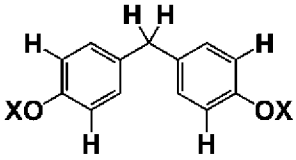
ルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

Ｘは、各々独立に、水素原子、Ｎａ、Ｌｉ、Ｋ、又はＣｓを表す。

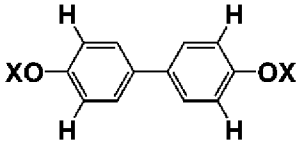
[化11]



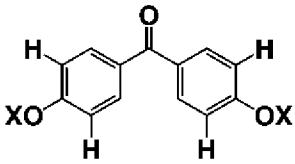
(ii-A)



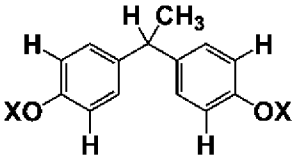
(ii-D)



(ii-B)



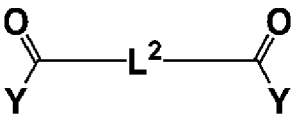
(ii-E)



(ii-C)

式（ｉｉ－Ａ）～式（ｉｉ－Ｅ）中、Ｘは、各々独立に、水素原子、Ｎａ、Ｌｉ、Ｋ、又はＣｓを表す。

[化12]



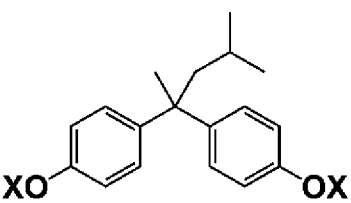
(iii)

式（ｉｉｉ）中、Ｌ^{2}は、２価の有機基を表す。Ｙは、各々独立に、水酸基、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、又はＩを表す。

[請求項8] 前記工程１及び前記工程２における前記反応が、界面重合反応である、請求項７に記載のポリアリレートの製造方法。

[請求項9] 前記化合物ｉが、式（ｉ－Ａａ）で表される化合物を含む、請求項７又は８に記載のポリアリレートの製造方法。

[化13]



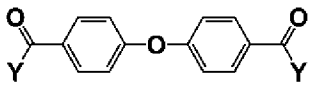
(i-Aa)

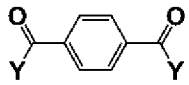
式（ｉ－Ａａ）中、Ｘは、各々独立に、水素原子、Ｎａ、Ｌｉ、Ｋ、又はＣｓを表す。

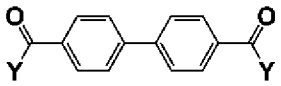
[請求項10] 前記化合物ｉｉが、前記式（ｉｉ－Ａ）で表される化合物及び前記式（ｉｉ－Ｂ）で表される化合物の少なくとも１種を含む、請求項７又は８に記載のポリアリレートの製造方法。

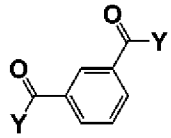
[請求項11] 前記式（ｉｉｉ）で表される化合物が、式（ｉｉｉ－Ａ）～式（ｉｉｉ－Ｄ）で表される化合物の少なくとも１種を含む、請求項７又は８に記載のポリアリレートの製造方法。

[化14]


(iii-A)


(iii-C)


(iii-B)


(iii-D)

式（ｉｉｉ－Ａ）～式（ｉｉｉ－Ｄ）中、Ｙは、各々独立に、水酸基、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、又はＩを表す。

[請求項12] 前記式（ｉｉｉ）で表される化合物が、式（ｉｉｉ－Ａ）で表される化合物を含む、請求項１１に記載のポリアリレートの製造方法。

[請求項13] 前記化合物ｉの使用量と前記化合物ｉｉの使用量の合計量に対する、前記化合物ｉｉの使用量が、２６モル％以上である、請求項７又は８に記載のポリアリレートの製造方法。

[請求項14] 請求項１又は２に記載のポリアリレートを含む、コーティング用組成物。

[請求項15] 請求項１又は２に記載のポリアリレートを含む、コーティング膜。

[請求項16] 請求項１又は２に記載のポリアリレートを含むコーティング用組成物を使用して基材をコーティングする工程を含む、コーティング膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/006596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/193(2006.01)i; ***C08G 63/00***(2006.01)i; ***C08G 63/78***(2006.01)i; ***C08G 63/79***(2006.01)i; ***C08G 63/672***(2006.01)i; ***C09D 167/00***(2006.01)i
FI: C08G63/193; C08G63/00; C08G63/672; C08G63/78; C08G63/79; C09D167/00

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)

C08G63/193; C08G63/00; C08G63/78; C08G63/79; C08G63/672; C09D167/00

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
A	WO 2022/239655 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 17 November 2022 (2022-11-17) entire text (in particular, claims, examples)	1-16
A	JP 2022-181416 A (KYOCERA DOCUMENT SOLUTIONS INC.) 08 December 2022 (2022-12-08) entire text (in particular, claims, examples)	1-16
A	JP 2005-189716 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 14 July 2005 (2005-07-14) entire text (in particular, claims, examples)	1-16
A	JP 2017-215584 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 07 December 2017 (2017-12-07) entire text (in particular, claims, examples)	1-16
A	JP 2019-95642 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 20 June 2019 (2019-06-20) entire text (in particular, claims, examples)	1-16

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
26 March 2024	**09 April 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/006596

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/239655 A1	17 November 2022	CN 117203294 A	
JP 2022-181416 A	08 December 2022	(Family: none)	
JP 2005-189716 A	14 July 2005	(Family: none)	
JP 2017-215584 A	07 December 2017	US 2017/0343909 A1 entire text (in particular, claims, examples) EP 3249471 A1 CN 107436541 A	
JP 2019-95642 A	20 June 2019	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/006596

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 63/193(2006.01)i; C08G 63/00(2006.01)i; C08G 63/78(2006.01)i; C08G 63/79(2006.01)i; C08G 63/672(2006.01)i; C09D 167/00(2006.01)i
FI: C08G63/193; C08G63/00; C08G63/672; C08G63/78; C08G63/79; C09D167/00

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））

C08G63/193; C08G63/00; C08G63/78; C08G63/79; C08G63/672; C09D167/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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
A	WO 2022/239655 A1（富士フイルム株式会社）17.11.2022（2022-11-17） 全文（特に、請求の範囲、実施例）	1-16
A	JP 2022-181416 A（京セラドキュメントソリューションズ株式会社）08.12.2022（2022-12-08） 全文（特に、特許請求の範囲、実施例）	1-16
A	JP 2005-189716 A（三菱化学株式会社）14.07.2005（2005-07-14） 全文（特に、特許請求の範囲、実施例）	1-16
A	JP 2017-215584 A（キヤノン株式会社）07.12.2017（2017-12-07） 全文（特に、特許請求の範囲、実施例）	1-16
A	JP 2019-95642 A（キヤノン株式会社）20.06.2019（2019-06-20） 全文（特に、特許請求の範囲、実施例）	1-16

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
26.03.2024	09.04.2024

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）

宮内　弘剛 4J 1972

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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/JP2024/006596

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/239655 A1	17.11.2022	CN 117203294 A	
JP 2022-181416 A	08.12.2022	（ファミリーなし）	
JP 2005-189716 A	14.07.2005	（ファミリーなし）	
JP 2017-215584 A	07.12.2017	US 2017/0343909 A1 全文（特に、請求の範囲、実施例） EP 3249471 A1 CN 107436541 A	
JP 2019-95642 A	20.06.2019	（ファミリーなし）	